

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

На правах рукописи

ПЕСТРЯК ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА

РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ И СОЗДАНИЕ  
ТЕХНОЛОГИИ МАЛОРЕАГЕНТНОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОБОРОТНЫХ ВОД  
СЛОЖНОГО СОСТАВА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД В  
УСЛОВИЯХ ДЕФИЦИТА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

Диссертация на соискание  
ученой степени доктора технических наук

Научный консультант – профессор,  
доктор технических наук Морозов Валерий Валентинович

Москва – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ И СХЕМ ЗАМКНУТОГО ВОДООБОРОТА ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ	15
1.1. Анализ технологии обогащения медных и медно-молибденовых руд	15
1.2. Схемы замкнутого водооборота на обогатительных фабриках	21
1.3. Анализ источников и факторов загрязнения сточных вод промышленного узла горно-обогатительного комбината	31
1.4. Влияние компонентов водной фазы на флотлируемость минералов меди и молибдена	36
1.5. Повышение эффективности кондиционирования сточных и оборотных вод	39
1.6. Безреагентные способы очистки и кондиционирования оборотных вод	47
1.7. Выбор темы исследований и обоснование актуальности работы	50
Выводы к главе 1	53
ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКОЕ И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИИ И КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОБОРОТНЫХ ВОД	56
2.1. Методики термодинамического моделирования взаимодействия ионно-молекулярных компонентов при кондиционировании сточных вод	56
2.2. Методы анализа жидкой фазы водных и водно-дисперсных систем	58
2.3. Рентгеноструктурный анализ состава минеральных объектов	63
2.4. Методы ИК-спектроскопии при исследовании минералов, продуктов осаждения и экстракции	66
2.5. Методы оптической спектроскопии растворов и коллоидных систем	70
2.6. Потенциометрические методы анализа	74
2.7. Вольт-амперометрический анализ окислительных процессов	76
2.8. Методики технологических исследований	81
Выводы к главе 2	88

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД И ВЫБОР ИСТОЧНИКОВ РАСШИРЕНИЯ РЕСУРСНОЙ БАЗЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ ВОДООБОРОТА	91
3.1. Анализ ионно-молекулярного состава оборотных вод ГОКа и других загрязненных стоков горнопромышленного региона	91
3.2. Анализ процессов естественного выщелачивания меди и железа из отвалов и хвостохранилищ	101
3.3. Анализ влияния оборотного водоснабжения на показатели медно-молибденовой флотации	108
Выводы к главе 3	116
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛОВ С КОМПОНЕНТАМИ ОБОРОТНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОЙ ФЛОТАЦИИ	117
4.1. Термодинамический анализ поверхностных процессов на молибдените в условиях измельчения и флотации	118
4.2. Термодинамический анализ реакций на поверхности пирита в условиях измельчения и медно-молибденовой флотации	126
4.3. Экспериментальное исследование процессов активации сульфидных минералов ионами меди	131
4.4. Кинетический анализ возможности протекания реакций активации молибденита и пирита ионами меди	140
4.5. Моделирование и исследование взаимодействия порообразующих минералов с жирнокислотными соединениями в условиях измельчения и коллективной медно–молибденовой флотации	149
4.6. Исследования влияния других ионов на состояние поверхности молибденита	158
4.7. Исследования влияния ионов металлов на коллоидно-дисперсное состояние неионогенного собирателя – аллилового эфира амилксантогеновой кислоты	167
4.7.1. Исследование состава и свойств спектрально-активных компонентов применяемого собирателя AeroMX 5140	167

4.7.2 Исследование взаимодействия собирателя с минералами и катионами металлов	170
4.7.3. Влияние рН на распределение собирателя между осадком и жидкой фазой	178
Выводы к главе 4	182
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ К СОСТАВУ ОБОРОТНЫХ ВОД, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ФЛОТАЦИИ	184
5.1. Исследование влияния ионно-молекулярных компонентов оборотных вод на флотацию минералов	185
5.2. Укрупненные лабораторные исследование влияния ионно-молекулярных компонентов оборотных вод на флотацию руд	192
5.3. Исследование процесса и обоснование схемы циклового водооборота при флотационно-биогидрометаллургической переработке промпродуктов	196
Выводы к главе 5	204
ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ	208
6.1. Моделирование и исследование процессов естественного и реагентного гидроксидо-карбонатного осаждения ионов металлов из оборотных вод ГОКа	208
6.2. Исследование и обоснование малореагентных режимов кондиционирования оборотных вод с использованием эффекта взаимного осаждения загрязняющих примесей	219
6.3 Выбор и обоснование режимов совместного кондиционирования фильтратов, промышленных и хозяйственно-бытовых стоков	231
Выводы к главе 6	238
ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ БЕЗРЕАГЕНТНОГО И МАЛОРЕАГЕНТНОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСОКОЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБОРОТНЫХ ВОД	241
7.1. Лабораторные исследования процессов удаления ионов меди и жирных кислот из оборотных вод	241
7.2. Укрупненные исследования малореагентного кондиционирования	249

оборотных вод	
7.3. Лабораторные исследования коллективной флотации при использовании расширенной схемы и регламента водооборота	254
7.4. Укрупненные лабораторные исследования цикла промпродуктовой флотации в условиях замкнутого водооборота	259
Выводы к главе 7	262
ГЛАВА 8. РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ РАСШИРЕННОЙ СХЕМЫ И РЕГЛАМЕНТА ВОДООБОРОТА ДЛЯ ГОКА «ЭРДЭНЭТ»	264
8.1. Полупромышленные исследования коллективной флотации при использовании расширенной схемы и регламента водооборота	265
8.2. Разработка и внедрение схемы и регламента малореагентной технологии кондиционирования загрязненных стоков	270
8.3. Разработка и внедрение расширенной схемы и регламента водооборота	275
8.4. Оценка экологического результата от промышленного применения схемы и технологического регламента оборотного водоснабжения	281
Выводы к главе 8	283
Заключение и выводы	286
Список литературы	289
Приложения	314

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Применяемые в настоящее время технологии обогащения руд в условиях снижения качества рудного сырья, усложнения горно-геологических условий их разработки и роста экологических требований к горным предприятиям, предполагают максимальное использование оборотного водоснабжения. Создание замкнутых циклов обогащения характеризуется развитой схемой обогатительных операций, извлечением ценных компонентов из вод и возвратом очищенных сточных вод в технологическое производство. Однако применение замкнутого водооборота сопровождается потерями водной фазы, которые достигают 25% от стока хвостохранилища, обусловленными процессами испарения и фильтрации. В связи с этим обогатительные фабрики испытывают дефицит технологической воды и вынуждены увеличивать объем вод, вовлекаемых из природных источников. Кроме того, по мере увеличения доли циркулирующих оборотных вод происходит существенное усложнение ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы, что вызывает модификацию поверхности, снижение контрастности свойств разделяемых минералов, и, в конечном итоге, увеличение потерь ценных компонентов и, как следствие, снижение качества концентратов. При интенсификации горно-обогатительного производства увеличение производственных мощностей предприятия требует расширения водооборота. Поскольку рост объемов вовлекаемых в оборот природных вод экономически не выгоден, то неизбежно ставится задача поиска дополнительных, нетрадиционных водных ресурсов.

В условиях дефицита природной воды перспективными ресурсами для системы оборотного водоснабжения являются промышленные воды сложного химического состава, к которым относятся насыщенные катионами тяжелых металлов фильтраты складированных хвостов, отвалов, сточные воды золоотвалов и других потребителей водных ресурсов, в том числе, хозяйственно-бытовые сточные воды городских очистных сооружений.

Как показал практический опыт, направление вышеперечисленных водных потоков непосредственно в хвостохранилище ГОКа не обеспечивает необходимой глубины их очистки, что приводит к снижению извлечения ценных компонентов и ухудшению качества товарных концентратов. Поэтому при вовлечении

сильнозагрязненных вод в схему водооборота необходимо применять процессы очистки сточных и кондиционирования оборотных вод, позволяющих достичь требуемого снижения концентраций нежелательных компонентов.

Существующие способы очистки и кондиционирования оборотных вод предусматривают применение дорогостоящих реагентов, использование сложных технологических установок и физико-химических воздействий для удаления нежелательных, как с технологической, так и с экологической точек зрения компонентов, что значительно увеличивает затраты на обогащение и не всегда технологически оправдано. Во многом неэффективность, используемых на практике схем и методов обработки водной фазы сложного состава, объясняется отсутствием четких представлений о необходимой глубине очистки, а также механизмах и закономерностях протекающих процессов, что, по сути, обусловлено преимущественно эмпирическим подходом к выбору технологического процесса доведения состава оборотной воды до технологически приемлемого. Такой подход использовался при кондиционировании насыщенных флотационными реагентами оборотных вод Уральского региона, Восточного и Центрального Казахстана, Монголии.

Значительный вклад в развитие теории и практики очистки оборотных вод сложного состава при обогащении полиметаллических руд внесли известные российские ученые: И.К. Каковский, А.А. Абрамов, В.М. Авдохин, В.А. Бочаров, Б.Е. Горячев, В.А. Игнаткина, В.В. Морозов, И.В. Шадрунова, Г.П. Двойченкова и другие, заложившие основы и сформулировавшие методологию моделирования физико-химических процессов взаимодействия ионно-молекулярных компонентов с поверхностью сульфидных и несulfидных минералов.

Однако применение результатов проведенных ранее исследований для оптимизации водооборота предприятий, перерабатывающих медно-молибденовые руды в условиях вовлечения в водооборот загрязненных вод, не позволяет вести процесс обогащения без потерь, что может быть объяснено разнообразием ионно-молекулярных форм примесей в сточных технологических водах, особенностями формирования состава оборотных вод, применяемыми реагентными режимами, природными условиями, а также отличающимся минеральным составом руд. С целью предотвращения ухудшения показателей обогащения медно-молибденовых руд при расширении водооборота необходимо дальнейшее развитие физико-химических основ

кондиционирования оборотных вод, выявление закономерностей влияния различных примесей, содержащихся в водной фазе, на состояние и свойства поверхности флотируемых и депрессируемых минералов при их взаимодействии.

Определение предельно допустимых концентраций нежелательных компонентов, превышение которых ведет к нарушению процесса флотации медно-молибденовых руд также является актуальной задачей. Ее решение возможно на основе комплексного подхода, включающего термодинамический и кинетический анализ химических процессов, протекающих на поверхности минералов, и экспериментальные исследования поверхностных и флотационных свойств минералов в условиях варьирования ионно-молекулярного состава оборотных вод.

Достижение величин предельно допустимых концентраций токсичных веществ в жидкой фазе возможно, например, посредством химической очистки с добавлением реагентов – осадителей, что приводит к существенному росту производственных затрат. При смешивании различных водных потоков сложного состава может быть использован эффект взаимного химического связывания нежелательных компонентов в малорастворимые соединения. Однако из-за колебаний водного баланса источников воды, непостоянства состава каждого из них, влияния климатических и других факторов данный подход часто оказывается недостаточно эффективным. Следовательно, для определения условий наиболее полного удаления примесей, необходимо установить оптимальные параметры и закономерности процессов их химического взаимодействия в многокомпонентных системах с образованием труднорастворимых соединений.

Выбранный научный подход позволяет реализовать принцип малореагентного кондиционирования, предусматривающий рационализацию схемы водооборота, создание и поддержание условий для взаимного осаждения нежелательных веществ, находящихся в ионно-молекулярных формах, при помощи реагентов-регуляторов среды, обеспечивающий наиболее полную очистку оборотных вод без существенных затрат.

**Цель работы** Создание технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава при обогащении медно-молибденовых руд в условиях дефицита водных ресурсов, обеспечивающее снижение потерь ценных компонентов в разделительных процессах в замкнутых циклах обогащения.



Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- анализ состава и свойств основных источников оборотных вод и установление причин их загрязнения нежелательными компонентами;
- установление совокупности параметров, вызывающих изменение флотационных свойств рудных и нерудных минералов, приводящих к снижению показателей обогащения медно-молибденовых руд;
- термодинамический и кинетический анализ химических процессов взаимодействия на поверхности минералов и экспериментальные исследования поверхностных и флотационных свойств минералов в условиях варьирования ионно-молекулярного состава оборотных вод;
- установление механизма воздействия ионно-молекулярных компонентов оборотных вод на состояние поверхности и флотирруемость основных рудных и породообразующих минералов;
- установление предельных концентраций нежелательных компонентов ионно-молекулярного состава водной фазы пульпы и оборотных вод;
- выбор режимов кондиционирования, обеспечивающих снижение концентраций ионно-молекулярных компонентов до допустимых значений;
- разработка технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава при обогащении медно-молибденовых руд в условиях дефицита водных ресурсов

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. На основании термодинамического и статистического анализа процессов взаимодействия компонентов водной фазы с минералами установлено влияние концентраций меди, железа, кальция, жирных кислот, находящихся в оборотных водах, на состояние поверхности и флотационных свойств рудных и нерудных минералов, что приводит к снижению показателей обогащения медно-молибденовых руд.

2. Установлен эффект активации не окисленных участков поверхности молибденита при концентрации в водной фазе пульпы катионов меди более 0,175 мг/л в интервале рН от 7,3 до 8,6 с образованием сульфидов меди, проявляющийся в увеличении интенсивности закрепления собирателя и флотирруемости минерала в

коллективном цикле, уменьшению контрастности флотационных свойств рудных минералов и снижению селективности их последующего разделения.

3. Установлен механизм гидрофилизации окисленных участков поверхности молибденита ионами кальция, заключающийся в образовании на поверхности минерала в интервале рН 8,0 - 9,0 молибдата кальция, который при повышении рН среды переходит в карбонат кальция вследствие замещения молибдат-ионов карбонатными анионами, что препятствует закреплению собирателя и приводит к снижению флотуемости молибденита в операции коллективной флотации.

4. Установлена взаимосвязь между рН среды, концентрацией жирнокислотных компонентов и составом поверхности основных гипергенных породообразующих минералов в условиях измельчения и флотации, проявляющаяся в том, что в интервале рН от 8,0 до 10,3 и при концентрации жирнокислотных соединений в водной фазе пульпы от 0,22 до 1,8 мг/л происходит гидрофобизация нерудных минералов вследствие образования и закрепления на их поверхности олеатов кальция, что приводит к ухудшению показателей коллективной флотации.

5. Установлено негативное влияние содержащихся в водной фазе пульпы катионов меди и железа на активность применяемого собирателя AeroMX-5140, обусловленное их взаимодействием с основным компонентом - аллиловым эфиром амилксантогеновой кислоты в нейтральной и слабощелочной среде с образованием не склонных к адсорбции на сульфидных минералах металлоорганических координационных соединений, что приводит к увеличению расхода собирателя и снижению показателей медно-молибденовой флотации.

6. На основании термодинамического анализа процессов химического взаимодействия компонентов, содержащихся в водных потоках сложного состава, обоснован принцип малореагентного регулирования процессов взаимного осаждения, заключающийся в создании и поддержании в водной фазе заданных значений рН среды (7,2-7,8), при которых происходит максимально полное взаимное связывание нежелательных компонентов (ионов меди, железа, кальция, жирных кислот), подлежащих удалению.

**Практическое значение работы** заключается в рационализации схемы водооборота, установлении технологических режимов и создании технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод в процессах обогащения медно-

молибденовых руд, обеспечивающих повышение извлечения меди и молибдена, соответственно, на 0,35 и 0,5% и сокращение потребления природной воды на 17%. С использованием полученных результатов разработано «Техническое задание на проект расширения системы оборотного водоснабжения на ГОКе предприятия «Эрдэнэт» в части «Разработка схемы и регламента включения в схему водооборота стоков городских очистных сооружений без снижения показателей флотации» с экономическим эффектом 650,2 тыс. долларов США, согласно акту испытаний №112-ОФ/2012 от 23 марта 2012 года. За счет внедрения усовершенствованной схемы оборотного водоснабжения достигнут существенный экологический эффект, заключающийся в снижении концентраций вредных веществ в стоках горно-обогатительного комбината: меди и железа на 20%, ПАВ и других органических соединений на 15%. Разработанные технические решения защищены 2 ноу-хау.

Научные положения диссертационной работы использованы в учебном процессе при подготовке лекционного курса дисциплин «Физическая химия» и «Органическая химия» для специализации «Обогащение полезных ископаемых».

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. установленные закономерности формирования состава жидкой фазы оборотной воды и флотационной пульпы в условиях вовлечения в водооборот загрязненных стоков и обоснование совокупности ионно-молекулярных компонентов, в наибольшей степени влияющих на состояние поверхности и флотацию рудных и порообразующих минералов медно-молибденовых руд.

2. Установленные механизм и физико-химические закономерности процессов окисления и активации молибденита ионами меди в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод сложного состава, определяющие условия сохранения контрастности флотационных свойств минералов.

3. Механизм и закономерности гидрофиллизации молибденита в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод сложного состава с повышенными концентрациями ионов кальция, определяющие условия сохранения высокой флотуемости минерала.

4. Закономерности процесса гидрофобизации кальциевых и магниевых порообразующих минералов в условиях использования в технологических процессах

обогащения оборотных вод сложного состава с повышенной концентрацией предельных и непредельных жирных кислот, определяющие условия подавления флотуемости нерудных минералов в медно-молибденовой флотации.

5. Экспериментальное обоснование предельно допустимых концентраций ионов меди, железа, кальция, молибдат-ионов и жирных кислот во флотационной пульпе и оборотной воде в процессах измельчения, флотационной и флотационно-биогидрометаллургической переработки медно-молибденовых руд.

6. Закономерности влияния условий взаимного осаждения нежелательных компонентов, содержащихся в оборотных водах, на полноту их осаждения, и установленные значения рН, обеспечивающие снижение концентраций контролируемых ионно-молекулярных компонентов до предельно допустимых значений.

7. Схема и режим малореагентного кондиционирования оборотных вод, включающие смешивание различных типов водных потоков в заданном соотношении при регулировании рН среды, обеспечивающие устойчивые технологические показатели флотационного обогащения медно-молибденовых руд.

### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном совещании «Плаксинские чтения» (2011–2018 гг.); Конгрессе обогатителей (Москва, 2012–2019 гг.); научном симпозиуме «Неделя горняка» (Москва, 2011–2019 гг.); VIII Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии» (Гинцветмет, Москва, 2012), Международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2015–2019 гг.), на XXV Международном Балканском конгрессе по обогащению полезных ископаемых (Созополь, 2013 г.), Международных конференциях по рециклингу и обогащению полезных ископаемых (Белград, 2013, 2019, Острава, 2014, Мишколец, 2015).

**Методы исследований.** Термодинамические расчеты и кинетический анализ равновесий в исследуемых водных системах, ИК, УФ и рентгеновская спектроскопия, рентгенометрический анализ и электронно-микроскопические исследования зерен минералов, активирующих и гидрофобизирующих соединений, электрохимический

анализ процессов окисления минералов и их взаимодействия с компонентами жидкой фазы и флотационными реагентами; химический анализ жидкой фазы пульпы, оборотных вод и продуктов их кондиционирования; измерение флотируемости минералов; лабораторные, полупромышленные и промышленные технологические исследования процессов флотации и выщелачивания с применением продуктов кондиционирования оборотной воды, математическая обработка результатов экспериментов.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликованы 49 научных работ, в том числе, в рекомендованных изданиях ВАК РФ 16 статьями, 9 входящих в базы WoS/Scopus, 29 тезисов докладов опубликованных в сборниках материалов совещаний и конференций зарегистрировано 2 НОУ-ХАУ.

**Обоснованность и достоверность научных положений и выводов** подтверждаются правильным использованием методик термодинамических расчетов и их совпадением с результатами анализа состава поверхности минералов и осадков, удовлетворительной сходимостью результатов измерений и воспроизводимостью зависимостей параметров технологических процессов при изменении состава оборотных вод, использованием методов математической обработки результатов исследований, достижением максимальной эффективности процессов флотации медно-молибденовых руд в экспериментально обоснованных интервалах варьирования параметров ионно-молекулярного состава водной фазы рудной пульпы, а также положительными результатами промышленной апробации на горно-обогатительном комбинате.

**Личный вклад автора** состоит в постановке цели и задач исследования, в проведении теоретического анализа и выборе принципиальных путей решения проблемы, в проведении термодинамических расчетов процессов модифицирования поверхности сульфидных и породообразующих минералов компонентами водной фазы а также процессов, протекающих при кондиционировании оборотной воды, формулировке методологических принципов и обосновании комплексов и методик лабораторных исследований, расширении теоретических представлений о механизме формирования состава оборотных вод разработке научно обоснованных требований к составу оборотной воды и выборе рациональных параметров процессов их кондиционирования, непосредственном участии в научных экспериментах, обработке,

интерпретации и апробации результатов исследований, разработке эффективной технологии водоподготовки для условий флотации и выщелачивания медно-молибденовых руд, в организации и проведении экспериментальных исследований, опытно-промышленных и промышленных испытаний, в анализе и обобщении полученных результатов с обоснованием выводов, подготовке публикаций.

Автор выражает искреннюю благодарность коллективам научно-исследовательской лаборатории кафедры ОиНХ НИТУ «МИСиС» и технологической лаборатории ГОКа «Эрдэнэт» за помощь в проведении научных экспериментов, лабораторных и промышленных исследований и испытаний.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, изложенных на 313 страницах машинописного текста, содержит 101 рисунок, 90 таблиц, библиографический список из 275 наименований и 4 приложения.

## **ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ И СХЕМ ЗАМКНУТОГО ВОДОБОРОТА ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Актуальной научной проблемой, требующей решения при организации систем оборотного водоснабжения на горно-обогатительных предприятиях, является выбор и обоснование эффективных методов и режимов очистки, позволяющих использовать в технологическом процессе бытовые и промышленные стоки сложного химического состава. К таким стокам относятся в первую очередь насыщенные ионами тяжелых металлов фильтраты складированных отвалов и хвостов, а также другие высокодебитные источники водных ресурсов, в частности, стоки городских очистных сооружений. Применяемое ранее объединение неочищенных стоков непосредственно со сливом прудка хвостохранилища ГОКа или их подача на обогатительную фабрику вызывает снижение качества товарных концентратов и уменьшение извлечения ценных компонентов. Решение задачи повышения производительности предприятия без вовлечения в переработку природной воды требует как вовлечение новых источников водных ресурсов, так и совершенствования технологии подготовки воды к использованию в технологическом процессе.

### **1.1. Анализ технологии обогащения медных и медно-молибденовых руд**

Наиболее важное промышленное значение имеют следующие типы руд: жильные, скарновые, а также штокверковые [6,11,178]. К жильным месторождениям относятся руды кварц-молибденитовой, кварц-вольфрамит-молибденитовой и кварц-молибденит-серицитовой формации. Месторождения кварц-молибденит-серицитовой формации находятся в России, Норвегии, Канаде, США. Кроме молибденита и кварца, в этих рудах иногда содержатся вольфрамит (гюбнерит, ферберит), пирит, халькопирит и другие минералы. Скарновые месторождения преимущественно комплексные и могут дополнительно содержать молибден, вольфрам, олово, медь, цинк, висмут и др. В странах СНГ к таким месторождениям относятся Тырнаузское, Чорух-Дайронское, Майхуринское и др. Вольфрам в этих рудах присутствует в виде шеелита [70,103].

Молибденовые и медно-молибденовые руды подразделяются на несколько подвидов. По содержанию в них окисленных форм молибдена их делят на сульфидные (менее 10-12 %), смешанные (10-20 %) и окисленные (более 20 %) [69]. Получение молибденовых концентратов осуществляется при обогащении штокверковых (60 %), скарновых (20 %) и жильных (20 %) месторождений. Наиболее перспективна разработка скарновых месторождений, где наблюдается высокое промышленное содержание молибдена [70].

По суммарной стоимости извлекаемых металлов на первом месте находятся штокверковые месторождения, которые, в свою очередь, делятся на молибденовые, медно-молибденовые и вольфрам-молибденовые [156]. При переработке медно-молибденовых руд обычно получают медные и молибденовые концентраты. Кроме того, эти руды содержат сульфиды (пирит, молибденит, халькопирит, борнит и др.) и пронизаны тонкими прожилками кварца. К порфировым медно-молибденовым месторождениям в странах СНГ относят Коунрадское, Алмалыкское, Бошекульское, Каджаранское, Агаракское, Сорское и другие. В зарубежных странах к месторождениям штокверкового типа относят Медет (Болгария), Бингем (США), Чукикамата (Чили), Бренда, Лорнекс (Канада) и другие.

В порфировых медно-молибденовых рудах молибден ассоциирует с халькопиритом и пиритом. Часто с кварцем и серицитом. К монометаллическим молибденовым месторождениям относят Богадинское (Россия), а также крупнейшее в мире месторождение Клаймакс (США). Рудник Клаймакс обеспечивает до 35% мировой добычи молибдена.

В молибденовых рудах содержится от 0,1 до 0,5 % Мо, а в медно-молибденовых, вольфрамомолибденовых и других может содержаться 0,01% и меньше. Месторождения меди разделяются на 9 геолого - промышленных типов, входящих в 6 генетических групп.

Среднее содержания меди в рассмотренных типах руд составляет от 0,25 до 1,2%. В ещё в большей степени колеблются содержания попутных компонентов. В качестве ценных компонентов встречаются золото и серебро, а в качестве вредных примесей встречаются мышьяк, сурьма и ртуть [70].

Вкрапленность медных минералов в порфировых рудах, как правило, более тонкая, чем молибденита в молибденовых и вольфрамовых рудах [1,29,60].



Большая часть медных и медно-молибденовых руд подвергаются обогащению методом флотации. Руды порфировых месторождений обогащаются по схеме коллективно-селективной флотации с разделением коллективного концентрата на медный и молибденовый концентраты. Медные руды месторождений медистых песчаников и сланцев, жильных обычно перерабатываются по схемам селективной флотации с получением медного концентрата. При обогащении руд с самородной медью производится ее дополнительное извлечение способом гравитации на концентрационных столах [29]. Окисленные и смешанные руды перерабатываются как помощью флотации, так и с применением способом кучного и чанового выщелачивания.

Достижимое в процессах обогащения и выщелачивания извлечение меди из руд различных типов составляет от 50 до 97%, при содержании в концентратах от 15 до 35% в зависимости от минерального состава руд, ее структурных и текстурных особенностей [156].

Руды подготавливаются к обогащению как по классической схеме дробление-измельчение, так и с применением самоизмельчения и полусамозмельчения. Крупность измельчения при обогащении медно-порфировых руд обычно характеризуется выходом класса  $-74$  мкм от 60 до 72 %. В схемах измельчения количество стадий варьируется от двух до трех. В качестве измельчающей среды используются шары и (или) рудная галля.

Схемы флотационного обогащения медно-молибденовых руд включают коллективную флотацию, доизмельчение концентрата основной флотации или первой перечистки, доизмельчение получаемого промпродукта и флотационный промпродуктовый цикл [2,42,52]. Иногда применяются схемы обогащения с разделением измельченной руды на пески и шламы и их последующей отдельной флотацией. На ряде обогатительных фабрик применяются схемы с доизвлечением меди и молибдена из песковой фракции или хвостов коллективного цикла флотации [1,75,221].

Коллективная флотация большинства сульфидов (меди, молибдена и железа) осуществляется преимущественно в нейтральной или слабощелочной среде. Щелочная среда создается известью, содой или небольшими загрузками сернистого натрия.

Сернистый натрий также служит для активации флотации окисленных медных минералов. В операцию измельчения подают 0,05 - 0,3 кг/т [1,33,75].

Схемы разделения коллективного медно-молибденового концентрата обязательно включают его стадийное доизмельчение и последующую флотацию. Для удаления избытка реагентов перед селекцией медно-молибденового концентрата применяют операцию сгущения и десорбции с использованием сернистого натрия и пропарки [2,17].

Коллективные концентраты обычно доизмельчаются до крупности 80 - 85% класса -74 мкм. Иногда используют более тонкое измельчение [1,29,120]. Кроме селекции коллективного медно-молибденового концентрата часто организуют промпродуктовый цикл, включающий доизмельчение и перечистку коллективного концентрата в известковой среде для удаления пирита и шламовых классов флотируемых порообразующих минералов, в первую очередь слоистых алюмосиликатов (мусковита, серицита). Для извлечения трудно флотируемых разновидностей молибденита используют специальные режимы флотации [6,43,52]. В качестве подавителей пустой породы в промпродуктовых циклах специально используют добавки жидкого стекла, гексаметафосфата натрия и других реагентов [22,33,52].

Селекция коллективных медно-молибденовых концентратов обеспечивается после предварительного удаления с поверхности минералов собирателя [3,184,213]. Для подавления флотируемости медных минералов применяют десорбцию собирателя сульфидными ионами. Применяют различные режимы пропарки сгущенного концентрата (при температуре 65-100<sup>0</sup>С). Известно использование реагентов - окислителей: гипохлорита или перманганата натрия [1,41,234,268].

В случае применения в коллективной сульфидной флотации слабых собирателей (Z-200, этилового ксантогената) эффективная депрессия сульфидов меди и железа достигается после обработки медно-молибденового концентрата острым паром, без избытка сернистого натрия [1,156]. Молибденит после обработки хорошо флотируется аполярным собирателем, например, керосином. При использовании в коллективном цикле флотации более сильных собирателей (высокомолекулярных ксантогенатов и дитиофосфатов) для эффективной депрессии флотируемости сульфидов меди и железа

обычно применяют сульфиды щелочных металлов, иногда - цианиды и ферроцианиды, а также соли фосфора [3,82,246].

При высокой доле в руде окисленных и вторичных сульфидных минералов меди (более 30%) в технологической схеме используют операцию пропарки коллективного концентрата [31,41].

При переработке бедных медно-молибденовых руд на обогатительной фабрике Коппертон (США) измельчение дробленой руды ведется в две стадии. Схема коллективной флотации сульфидов включает операции основной флотации, доизмельчения хвостов перечисток получаемого коллективного концентрата, а также промпродуктовый цикл с операцией доизмельчения концентрата основной промпродуктовой флотации и камерного продукта перечистой промпродуктовой флотации [1,20]. Применение развитой схемы с ведением промпродуктовой флотации в отдельном цикле без возврата концентратов в основную схему обеспечивает получение медно-молибденового концентрата с содержанием до 28% меди. При этом достигается высокое извлечение меди и молибдена (более 90%).

Селекция коллективного концентрата проводится по классической схеме без использования промпродуктового цикла. Получение качественного молибденового концентрата достигается проведением операции химического обезмеживания, с использованием цианидной технологии [1,82].

Принципиальная схема обогащения руды на обогатительной фабрике «Эл-Теньенте» (Чили) включает в себя классическое дробление в три стадии, двухстадиальное измельчение, операции основной, перечистой и контрольной коллективной медно-молибденовой флотации, а также промпродуктовый цикл. Концентрат промпродуктового цикла направляется в перечистки коллективного концентрата, а хвосты - в контрольную флотацию [23]. Полученный медно-молибденовый концентрат направляют в цикл селекции, где по схеме с перечистным и контрольным циклом получают медный концентрат (пенным продуктом) и молибденовый концентрат (камерным продуктом).

Обогатительная фабрика ГОКа «Эрдэнэт» (Монголия) перерабатывает порфиновые медно-молибденовые руды. За 2016 год переработка руды составила 32,6 млн. т, выпуск сухого медного концентрата составил более 650 тыс. т (по меди - 140 тыс. т), извлечение меди в медный концентрат составило 88,6%, содержание меди в

медном концентрате – более 21,5% [175]. На обогатительную фабрику поступают сульфидные и смешанные руды со степенью окисленности до 5%. Окисленные руды (около 1 млн. т руды в год) с содержанием меди и молибдена 0,78% и 0,018% соответственно отправляют на кучное выщелачивание [175].

На фабрике используется технология флотации с применением селективных собирателей по отношению к пириту. Были испытаны различные неионогенные собиратели, в том числе реагенты S-703G, S-706 (США), ВК-901 (Китай), Берафлот-3026, Берафлот-3035 (Россия), АероМХ (США). Наиболее успешными собирателями на данный момент стали ВК-901 и АероМХ 514040 [42,43,156,184].

Применяемая схема флотации включает коллективный цикл, в котором получают коллективный медно-молибденовый концентрат и отвальные хвосты, а также селективный цикл, где получают конечный медный и молибденовый концентраты (рисунок 1.1). Содержание меди в коллективном концентрате составляет 20-21%, молибдена 0,2-0,3% при извлечении меди 88-90%, молибдена - 45-50%.

Коллективный концентрат поступает в сгуститель и сгущенный продукт кондиционируется с известью, после чего проводится операция медно-молибденовой перефлотации, пенный продукт которой является кондиционным медно-молибденовым концентратом [20,175].

Медно-молибденовый концентрат подвергается сгущению и поступает в сгуститель для агитации с сернистым натрием, при подогреве пульпы до 60°C. Разгрузка сгустителя направляется на основную молибденовую флотацию. Концентрат молибденовой флотации перечищается и достигает кондиций товарного молибденового концентрата с содержанием 50% Мо и не более 1,0% меди. Камерный продукт молибденовой флотации представляет собой готовый медный концентрат с содержанием меди до 23% и молибдена не более 0,05% [42,175].

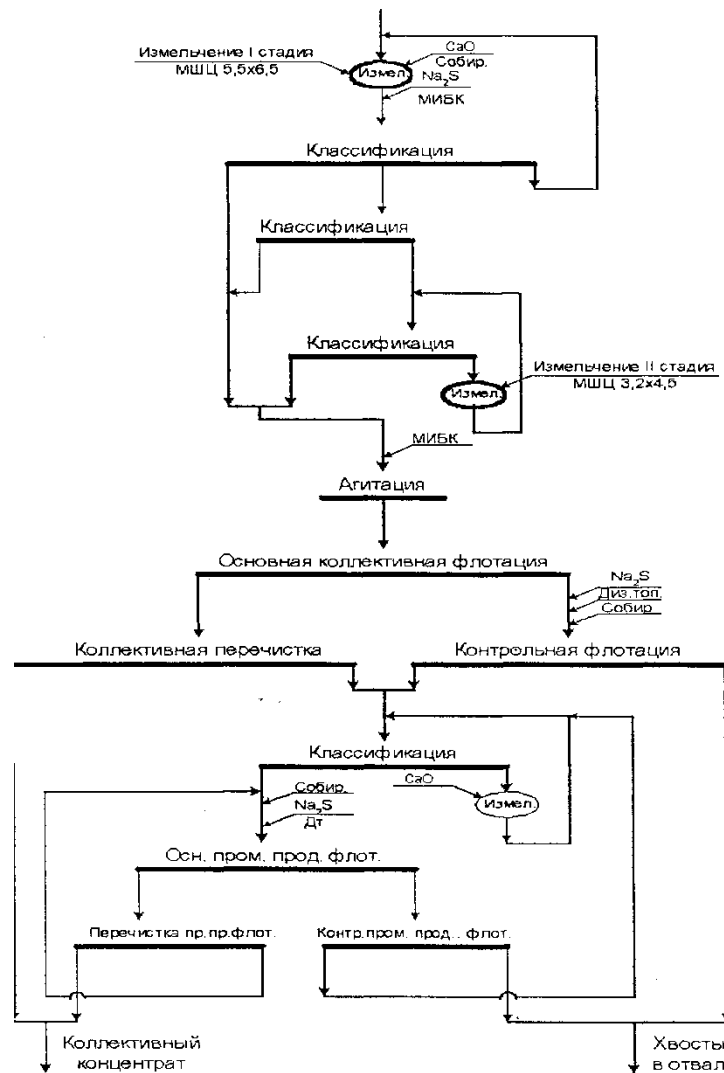


Рисунок 1.1 - Схема коллективной медно-молибденовой флотации на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт» [175]

## 1.2. Применение замкнутого водооборота на обогатительных фабриках

Принципиально важной задачей, решаемой при разработке и совершенствовании схем водооборота, является поддержание оптимального ионно-молекулярного и дисперсионного состава оборотных вод, не приводящего к ухудшению технологических показателей обогатительного процесса [4,21,115,265]. При этом, вследствие значительных объемов возвращаемых потоков оборотных вод актуальна задача минимизации затрат на очистку и кондиционирование [37,38,90,270]. Совершенствование режимов водооборота также во многом связано с ужесточением требований к составу стоков, попадаемых в объекты природопользования [28].

Особенно актуальна данная задача в связи с выведением природных водных источников, ранее используемых для водоснабжения горно-обогатительных предприятий [8,25,45,252].

Важной задачей при совершенствовании водооборота также является дополнительное извлечение ценных компонентов, реализация которых улучшает экономические показатели работы ГОКов [200].

Стоки горных, обогатительных и металлургических предприятий, как правило, характеризуются существенным повышенными концентрациями тяжелых металлов. При этом общее солесодержание может быть на уровне природных вод и составляет до 50 мг/л (отвальные хвосты гравитационно-флотационных схем) или, напротив, может повышаться до 5 г/л (сливы сгустителей, стоки электролизных ванн, чанов выщелачивания и др.) [25,32,116]. Такие различия в ионном составе и минерализации определяют необходимость отдельного (поциклового) кондиционирования оборотных вод.

Схемы замкнутого водооборота получили наибольшее распространение на фабриках, расположенных на территориях с значительным недостатком воды (обогатительные фабрики Якутии, Средней Азии, Казахстана, Монголии) [24,58,176] или с наличием большого количества сельскохозяйственных и других потребителей водных ресурсов (обогатительные фабрики Украины, Черноземья, Урала) [27,78,96].

В настоящее время обогатительные фабрики в наибольшей мере используют частичный замкнутый водооборот (от 35 до 85 %). Это обусловлено тем, что остается необходимость использования чистой воды в отдельных операциях технологического процесса, таких как измельчение руды, приготовление реагентов. С другой стороны, неполный водооборот обусловлен естественными потерями воды, происходящими вследствие дренирования и высыхания из хвостохранилища и очистных сооружений [5,107,129]. Кроме того, полное замыкание схемы водооборота обычно невозможно из-за увеличения концентраций индифферентных ионов (K, Na, Cl и т.д.), ухудшающих процесс флотации.

Обобщенная типовая схема замкнутого водооборота для горно-обогатительного предприятия представлена на рисунке 1.2. В данной схеме не указаны возможные специальные операции кондиционирования оборотных вод, кроме естественного отстаивания и окислительной очистки в пруде – отстойнике хвостохранилища [8,25].

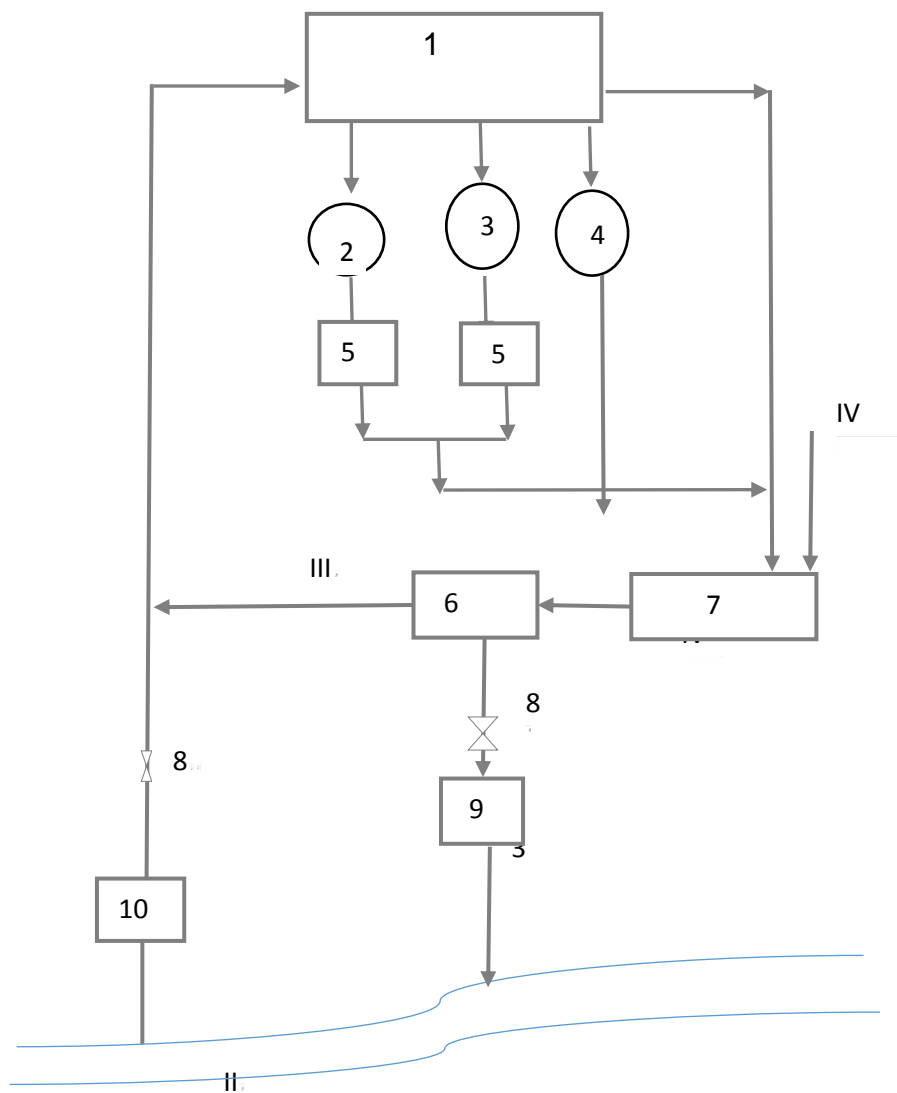


Рисунок 1.2 - Схема водооборота обогатительной фабрики: 1 – обогатительная фабрика; 2-4 – сгустители товарных концентратов; 5 – отстойники; 6 – насосная станция оборотной воды; 7 – хвостохранилище, 8 – задвижки; 9 – пруд-отстойники; 10 – насосная станция технического водопровода; I – хвостопровод; II – трасса свежей воды; III - трасса оборотной воды; IV – приток природной воды

В случае использования в качестве оборотной воды жидкой фазы неотфильтрованных хвостов флотации происходит накопление тонкодисперсной минеральной взвеси (шламов) и остаточных органических флотореагентов, а при использовании водной фазы общих хвостов – растворенных ионов, особенно главных солевых ионов тяжелых металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и остаточных органических флотореагентов [21,24,119,254]. Такие изменения в составе оборотной воды влияют на флотирруемость минералов из руд и часто затрудняют их селекцию. А это приводит к

снижению показателей обогащения. Процесс накопления вредных примесей в оборотной системе характеризуется определенной степенью насыщения и стабилизируется на определенном уровне, зависящем от формирующейся равновесной системы в цикле водооборота [56,95,199,253].

Поддержание высоких технико-экономических показателей при переходе на замкнутый водооборот требует разработки эффективных методов кондиционирования оборотных вод, ставящих задачей сохранение состава и технологических свойств на уровне, не вызывающем отрицательного влияния на показатели обогатительного процесс [4,53,86,127].

На современных обогатительных фабриках часто применяют схемы поциклового и цехового водооборота. Схема поциклового водооборота обычно предполагает возврат очищенных стоков в тот же передел, из которого они были ранее выделены, иногда в предшествующие операции. Преимущества поциклового водооборота также заключаются в обеспечении возможности повторного использования части реагентов. Недостатки поциклового водооборота заключаются в сравнительно быстром накапливании в водной фазе индифферентных примесей [24,65,260].

Схема цехового водооборота обычно предполагает объединение стоков нескольких переделов и их совместное кондиционирование по общей схеме. Поскольку объединяемые водные потоки близки по своему ионно-молекулярному составу, очищенная оборотная вода вполне пригодна для ее использования во многих переделах данного цеха. Преимущества схемы цехового водооборота заключаются в его большей устойчивости и возможности использования более производительного оборудования. Недостатки схемы обусловлены усреднением концентрации ионно-молекулярных компонентов затруднением повторного использования содержащихся реагентов [25,27,51].

На большинстве обогатительных предприятий используется схема преобладающего общего водооборота, при которой в очистные сооружения направляются стоки как основного, так и смежных производств. Положительные стороны использования такой схемы заключаются в значительном снижении соленакопления, в использование синергетических эффектов процессов взаимоочистки, в возможности использования производительного оборудования.



Основной недостаток схем общего водооборота заключается в усложнении их ионно-молекулярного состава [24,146,201,206].

Наиболее перспективными являются схемы общего водооборота со многостадийной водоочисткой, главным принципом построения которых является организация дополнительных ступеней очистки загрязненных стоков. Схемы многостадийной водоподготовки освоены на многих металлургических предприятиях и весьма перспективны для горно-обогатительных комбинатов, характеризующихся значительным количеством отличающихся технологических переделов [8,25,105,161].

При разработке замкнутых схем водооборота необходима научно-обоснованная разработка требований к составу оборотной технологической воды, в частности к номенклатуре и предельным концентрациям мешающих ионов. При этом необходимо моделирование химических процессов при флотации и в операциях кондиционирования, оценка предельного соленакопления; поиск рациональной структуры потоков в схеме водооборота [37,40,79,116].

При модернизации систем оборотного водоснабжения обогатительных фабрик, перерабатывающих сложные по составу комплексные руды, необходимо предусматривать применение поциклового водооборота и схем использования промышленных и бытовых стоков со ступенчатой водоочисткой. Весьма эффективна схема ионообменной и сорбционной очистки сливов сгустителей медных, свинцовых и цинковых концентратов с последующим возвратом очищенных стоков в голову технологического процесса [27,150,230].

Очистка и кондиционирование оборотных вод обогатительных фабрик осуществляется схожими способами, относительно используемых при очистке и кондиционировании сточных вод, направляемых в гидросферу [13,64,104,106]. Глубина очистки вод несколько другая и в большинстве случаев допускаются большие остаточные концентрации примесей. Кондиционирование оборотных вод обогатительных фабрик предусматривает снижение концентраций ее отдельных компонентов и по сути относится к операциям очистки. Кондиционирование оборотных вод обычно не предусматривает вывода части потока из оборота [10,95,116].

В зависимости от требований к составу и свойствам оборотной воды применяют несложную (механическую и физико-химическую) очистку от взвешенных веществ, в первую очередь отстаивание в естественных водоемах и в специальных гидротехнических сооружениях [24,65,181,207]. В современных системах водооборота предпочтение отдается безреагентной очистке. Использование сорбционной очистки, коагулянтов и других реагентов целесообразно для кондиционирования оборотной воды, насыщенной ионами меди и железа. Для тонкой механической очистки оборотных вод применяют фильтрование через зернистую минеральную загрузку [151]. Для очистки оборотной воды от ионов тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) применяют экстракцию и ионообменные методы [15,19,39, 186,272].

При решении проблемы кондиционирования оборотных вод горно-обогатительного комбината особо выделяется задача очистки средне - и сильнозагрязненных вод, содержащих целый комплекс мешающих компонентов: твердых взвесей, ионов тяжелых металлов, органических соединений и т.д. [59,100,113,161,211].

Институтом Казмеханобр, являвшимся головным предприятием по данной проблеме, в прежние годы были разработаны эффективные типовые схемы очистки (кондиционирования) рудничных вод и стоков сгустителей, применяемые до настоящего времени на большинстве комбинатов, перерабатывающих полиметаллические руды [24,25,71,176,].

Для слабоминерализованных рудничных вод была разработана схема очистки, которая включала их известкование, отстаивание и обеззараживание активным хлором. Для более глубокой очистки применяется схема, включающая известкование, обработку солями алюминия или бария и последующее отстаивание. Очищенная вода характеризуется высоким качеством и используется на предприятии. Более совершенная схема включает обработку воды коагулянтом, отстаивание, и микробиологическую очистку. Операция коагуляции осуществляется с использованием биокоагулянтов, вырабатываемых железобактериями *Thiobacillus Ferrooxidans* [51,127,159,183].

На Карагайлинском ГОКе водная фаза хвостов коллективной флотации была применена в качестве оборотной воды в операции коллективной флотации, а водная фаза слива десорбции и стоков вод цикла селекции - в цикле коллективной флотации в

баритовой цикле [24,71]. Сливы сгустителей свинцового и цинкового концентратов использовали во внутреннем водообороте без очистки, хвосты цинковой флотации направляли в контрольную коллективную флотацию. Стоки баритового цикла частично испаряли и затем доочищали активированным углем от собирателя и вспенивателя. Часть стока подавали в коллективный цикл после уменьшения концентрации жирнокислотного собирателя и силиката соответственно до 0,2, 0,6 и 30 мг/л после обработки сернистым алюминием, содой и золой до [24].

Разработанная схема водооборота на Карагайлинской обогатительной фабрике не показала желаемых результатов из-за неселективной флотации минеральных компонентов и снижения, как извлечения ценных компонентов, так и качества концентратов. Подача сливов баритового хвостохранилища в коллективную флотацию привела к нарушению технологического процесса и снижению показателей из-за роста концентрации алкилсульфатов (до 30 мг/л), и собирателя Т-80 [71].

Использование замкнутого водооборота на полиметаллических обогатительных фабриках при использовании цианидной технологии так же требует применения поциклового водооборота. Это связано как с необходимостью снижения расхода реагентов, так и с необходимостью уменьшения экологических последствий [37,45,78,127].

На Майкаинской рудоробогатительной фабрике, перерабатывающей полиметаллические руды с высоким содержанием пирита, использование оборотной воды потребовало организации отдельных циклов оборотного водоснабжения для сульфидного и несульфидного (баритового) циклов (рисунок 1.3) [24].

Сточные воды сульфидного цикла без проведения операции кондиционирования смешивались со свежей водой в соотношении 1:1,2 и затем подавались в коллективный сульфидный цикл флотации. Стоки хвостохранилища очищались подачей хлорного железа с известью и перекисью водорода при добавках полиакриламида. Очищенный слив подавался в цинковый, пиритный и баритовый циклы флотации. Доля возвращаемой воды составляла 70% общего количества воды.

При работе по данной схеме расход вспенивателей во всех циклах флотации сократился на 10 – 15%, депрессоров — цинкового купороса и цианида на 15%.

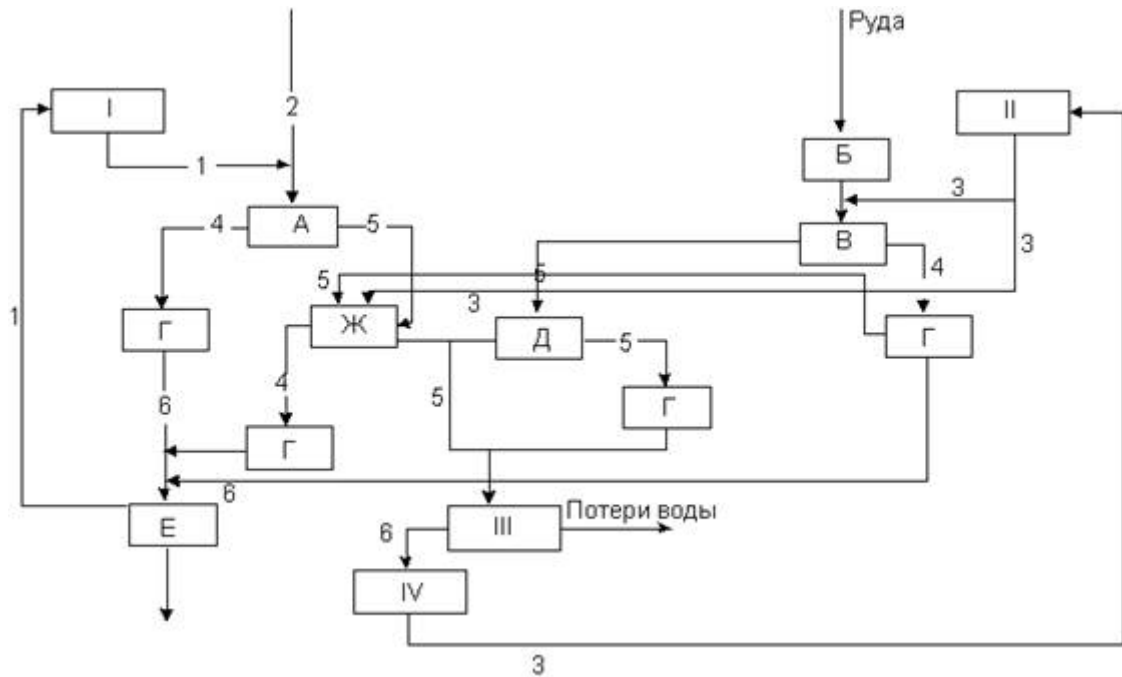


Рисунок 1.3 – Схема замкнутого водоснабжения на Майкаинской обогатительной фабрике/ Технологические операции: А – медь-свинцовая флотация; Б – основная флотация; В - свинцовая флотация; Г – сгущение, Д – баритовая флотация; Е – отстаивание; Ж – цинковая флотация; I – емкость оборотной воды сульфидного цикла; II – емкость слива хвостохранилища; III - хвостохранилище; IV – отстойник; 1 – оборотная вода сульфидного цикла; 2 – свежая вода; 3 – сливы хвостохранилища; 4 – концентрат; 5 – хвосты; 6 – сливы сгустителей.

Институтом Казмеханобр для Зырянского ГОКа была разработана схема с химической очисткой высококонцентрированных сливов сгустителей и фильтратов, объединением очищенных стоков с шахтными водами и хвостами обогащения и заключительной биологической очисткой водной фазы хвостохранилища. Предлагаемая схема отличалась от существующей заменой ранее используемой ионообменной технологии очистки цианидных сливов сгустителей на лазерно-химическую. Такая технология включает подачу в оборотную воду реагентов - окислителей, лазерную обработку, осаждение известью и фильтрацию полученного осадка [126,176]. Проведенными испытаниями было показано, что себестоимость очистки оказалась чрезмерно велика. При этом не была до конца решена задача утилизации металл-цианистых осадков, содержащих значительное количество золота и серебра.

В работе [115] была предложена методика оценки технологических свойств оборотных вод и возможности их использования в операциях измельчения и

коллективной флотации. Предложенная методика предполагала сопоставление значений параметров ионного состава оборотных вод с граничными условиями активации и гидрофобизации флотируемых сульфидных минералов. Рассчитанные значения допустимых концентраций ионов и комплексов меди, цианида и органических соединений были использованы при выборе режимов кондиционирования оборотных вод, поступающих в циклы измельчения и флотации [116].

Схема водооборота для Зырянского ГОКа (рисунок 1.4) включала хлорирование сливов хвостохранилища в окислительном пруду или хлораторной станции [116]. В окислительный пруд направлялись промышленные и городские стоки вод; а в хвостохранилище - часть рудничных вод. Проведенными испытаниями было показано, что использование очищенных хлором стоков городских очистных сооружений недостаточно эффективно и приводит к снижению извлечения металлов в концентраты на 7 - 9 % [116,126].

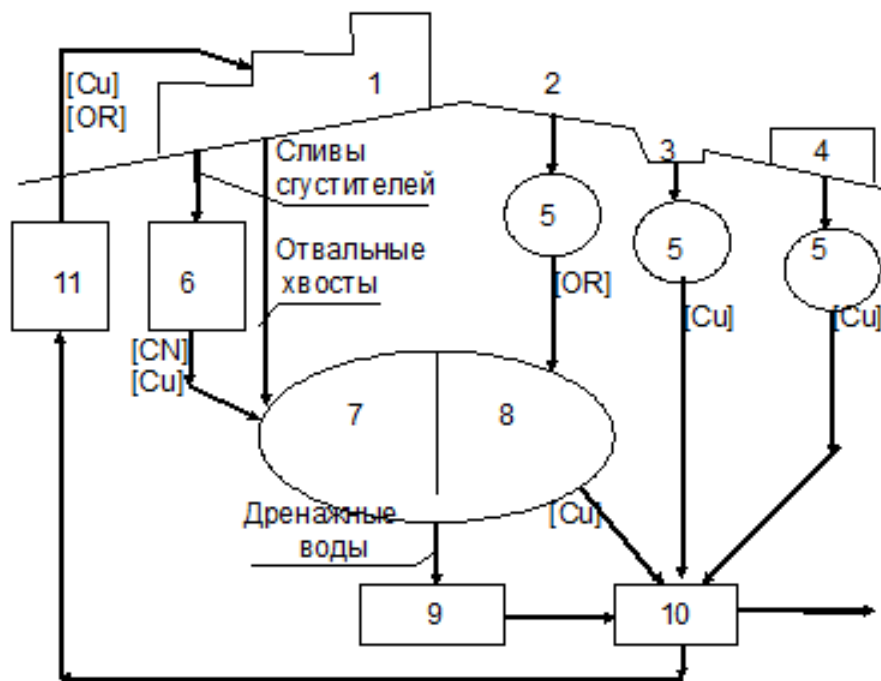


Рисунок 1.4 - Схема водооборота промышленного узла Зырянского горно-обогатительного комбината: 1 - обогатительная фабрика; 2 - промышленные предприятия; 3 - карьер; 4 - подземный рудник; 5 - очистные сооружения; 6 - установка очистки сливов сгустителей; 7 - хвостохранилище; 8 - окислительный пруд; 9 - сборник дренажных вод; 10 - насосная станция; 11 - цех кондиционирования оборотных вод.

В дальнейшем ВНИИХТ была предложена схема, по которой сливы окислительного пруда доочищались на ионообменных установках с извлечением меди, серебра и золота. Предложенная сорбционная технология позволяла получать очищенные стоки с низким содержанием ионов меди (до 0,01 мг/л). Существенным недостатком схемы являлась высокая себестоимость переработки. Также наблюдалось снижение технологических показателей обогащения при попадании в пульпу с оборотной водой органических веществ, не извлекаемых ионообменными смолами [202].

Схема водооборота Учалинской обогатительной фабрики включает насосную станцию промышленного водоснабжения на озере Б. Учалы, резервуар производственной воды емкостью 1000 м<sup>3</sup> и напорно-разводящие сети (рисунок 1.5). Вода по двум водопроводам закачивается в резервуар производственной воды и далее во все отделения обогатительной фабрики [125].

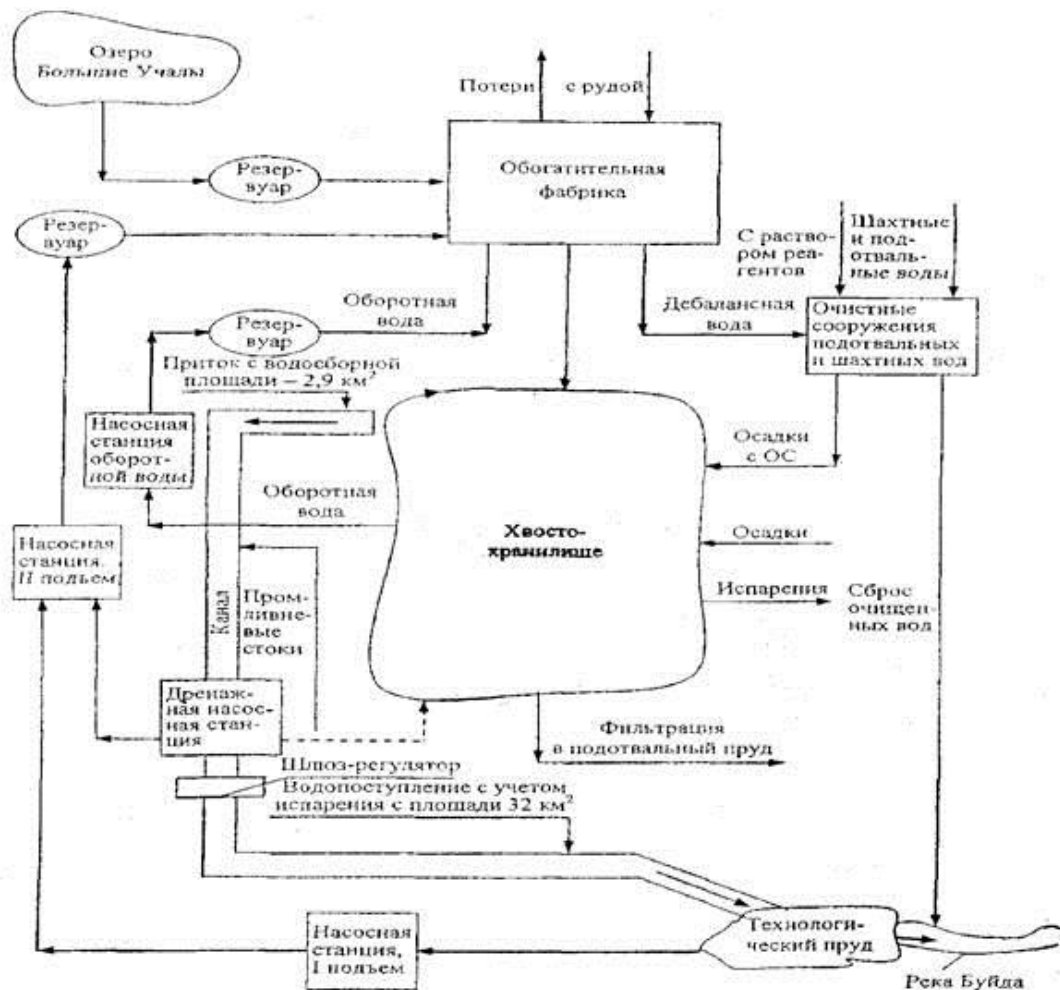


Рисунок 1.5 - Схема водооборота Учалинского ГОКа

Основное количество воды расходуется: на растворение реагентов, пресс-фильтрацию, на охлаждение приводов. Часть промышленной воды расходуется на операции разделения медно-пиритных и цинковых минералов.

Оборотная вода поступает в операции измельчения и коллективной флотации. Поток дебалансной воды складывается из фильтратов, подотвальных и шахтных вод. После очистки эти воды сбрасываются в р. Буйла.

Весьма перспективным для защиты окружающей среды от загрязнения тяжёлыми металлами является создание и использование геохимических барьеров, обеспечивающих снижение концентрации вредных веществ [18,160]. Применяется карбонат кальция в виде природного материала (кальцита), карбонатного щебня различной крупности или карбонатной муки.

В связи с простотой и экономичностью барьерный метод в перспективе применим для очистки загрязнённых тяжёлыми металлами оборотных вод горно-обогатительных предприятий. Необходимым условием является разработка методики восстановления активности геохимического барьера при его продолжительной эксплуатации [134].

Малоисследованной областью при создании систем водооборота является технология подземного и кучного выщелачивания. До конца не ясна степень экологического ущерба от применения этих технологий. Для снижения воздействия загрязнённых вод от складированных отходов выщелачивания необходима разработка системы гидротехнических сооружений для улавливания приповерхностных вод и их очистки [16,144,146].

Возможность применения замкнутого цехового водооборота на обогатительных фабриках недостаточно изучена. Такие схемы будут целесообразны при использовании комбинированных флотационно-гидрометаллургических технологий [136,145].

### **1.3. Анализ источников технической воды и факторов загрязнения сточных вод промышленного узла горно-обогатительного комбината**

Хвостохранилища рудообогатительных фабрик преимущественно относятся к третьей группе (наиболее опасных в экологическом плане) отходов [9,30,95].

Присутствующие сульфидные минералы в процессе хранения в контакте с атмосферой окисляются, а образующиеся ионы меди и железа переходят в водную фазу [74,101,133,144]. При этом окислительные реакции протекают со значительными скоростями, большими, чем в естественных геологических условиях [9,61,89,118,158].

Значительный вред наносит процесс подкисления водной среды (смещения рН в кислую среду) хвостохранилищ и отвалов, в частности, интенсивное насыщение поровых вод и последующее загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов [144,189,193,231]. Закисление поровых вод происходит в контакте с кислородом, поступающим в объем хвостохранилища и отвалов, в зону горных работ, а также в обнажениях сульфидсодержащих пород. В работах [34,72,85,112,190] определены факторы, определяющие интенсивность процессов окисления сульфидных минералов. К ним относятся состав и морфология минералов; рН, концентрация кислорода и ионов  $Fe^{3+}$ ; температура; гальванические взаимодействия контактирующих сульфидов; бактериальная среда. Отмечается, что образование кислых стоков интенсифицируется в присутствии пирита, марказита и пирротина [9,30,73,168,205,220].

На руднике Эллиот-Лейк (Канада) изучали процесс выщелачивания токсичных компонентов из хвостов и загрязнение подземных вод [263]. Было показано, что интенсивность данных процессов прослеживается в течение 100-150 лет. Установлено, что протекающее окисление пирита, сопровождающееся образованием серной кислоты, усиливает выщелачивание тяжелых металлов [154].

Прогнозная модель регрессии техногенных образований была создана Бортниковой С.Б., в частности для отходов обогащения руд Салаирского, Джидинского и Хову-Аксинского ГОКов, Комсомольского и Бериккульского золотоизвлекательных заводов [30]. Было показано, что концентрации металлов в растворе техногенных озер увеличиваются по мере смещения рН в кислую область. Если первоначально наблюдается буферирование рН растворов за счет растворения карбонатных минералов, то далее одновременно со снижением рН наблюдается резкое возрастание концентраций тяжелых металлов (на 3 порядка) [30]. Аналогичные исследования, проведенные для Гайского ГОКа, показали, что с вытекающими из-под отвалов в окружающую гидросистему выносятся ежегодно до 160 кг меди и 120 кг цинка. [51,197].



В работах [95,170,196,228] были изучены механизм и закономерности изменений минерального состава и свойств минералов в сульфидсодержащих отходах обогащения. Полученные результаты были использованы как для обоснования технологий доизвлечения ценных компонентов из техногенного сырья, так и для совершенствования технологии очистки сточных и оборотных вод [124,198,233].

В работах [50,67,148,225,248] были установлены причины появления в оборотных водах технологически нежелательных компонентов, вызывающих сближение поверхностных свойств разделяемых минералов и, как следствие, снижение технологических показателей. Результатами исследований показано, что сближение поверхностных свойств разделяемых минералов обусловлено появлением соединений меди, образующихся в результате выщелачивания медных минералов, попадающих в хвостохранилище с отвальными хвостами. Другой причиной ухудшения показателей флотации являются органические соединения с собирательными свойствами, привносимыми в хвостохранилище с бытовыми и промышленными стоками.

Исследования состава органических соединений, попадающих в операции измельчения и флотации, показали, что от 50 до 80% представлены обладающими собирательными свойствами средне- и длинноцепочечными непредельными углеводородами - преимущественно жирами, жирными кислотами и минеральными маслами [118,165].

Проведенными расчетами и экспериментами были получены модели гидрофобизации жирнокислотными соединениями кальциевых и бариевых порообразующих минералов [68,116,261].

Проблемы, связанные с действием органических веществ на флотационные свойства извлекаемых и не извлекаемых минералов, также характерны для обогатительных фабрик, перерабатывающих медно-молибденовые руды, в частности для ГОКа «Эрдэнэт» [206,207].

Отделение транспортирования и складирования отвальных хвостов обогатительной фабрики СП «Эрдэнэт» включает систему транспорта и гидравлической укладки хвостов в хвостохранилище ГОКа, специальную систему складирования хвостов, систему отбора осветленной водной фазы и сооружения охраны окружающей среды [175].

Хвостохранилище ГОКа «Эрдэнэт» расположено в 5 км к северу от обогатительной фабрики ГОКа в долине реки Зуна Гол. С двух сторон хвостохранилище ограничено склонами долины, с третьей стороны - искусственной плотиной (дамбой). В хвостохранилище складировались хвосты обогащения в течение 35 лет эксплуатации [175]. Предусмотрена консервация действующего хвостохранилища и создание нового хвостохранилища с применением технологии пастового складирования.

Из суммарного водного баланса системы оборотного водоснабжения 85% воды направляется повторно на фабрику (рисунок 1.5).

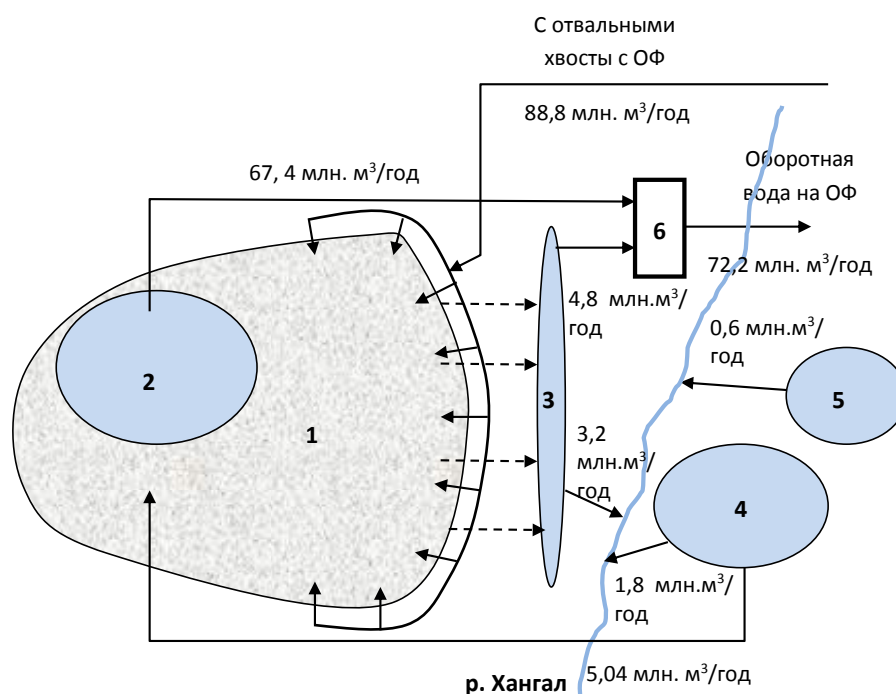


Рисунок 1.5 - Схема водооборота, применяемая на ГОКе «Эрдэнэт»

Осветленная вода из отстойного пруда хвостохранилища и дренажные воды (слив фильтроканала) по действующей схеме направляются в насосную станцию оборотного водоснабжения, откуда перекачиваются в резервуары, расположенные на промышленной площадке обогатительной фабрики ГОКа [175].

Анализ водного баланса показал, что около 10% воды, поступающей с отвальными продуктами обогащения совместно с входящими потоками грунтовых вод (подземной рекой), фильтруется через массу складированных хвостов и основание дамбы и далее выводится водоносным слоем под основание дамбы. Приповерхностный

поток высотой 6 м (около 75%) прерывается специальным гидросооружением (фильтроканалом). Приповерхностные воды (фильтраты) низкого залегания уходят в окружающую экосистему.

Дренажные воды (фильтраты хвостохранилища) существенно отличаются от состава верхних стоков хвостохранилища (слива осветлительного пруда) и содержат в значительном количестве ионы тяжелых металлов. Причиной являются окислительные и химические процессы, протекающие в находящихся в контакте с атмосферой складированных хвостах [144,206].

Другими важными источниками водных ресурсов являются стоки городских очистных сооружений. Данный участок обеспечивает приемку, очистку стоков, а также эксплуатацию канализационных сетей. В настоящее время объем приемки и очистки стоков составляет 15-20 тыс. м<sup>3</sup> в сутки. Годовой объем составляет 9,0-10 млн. м<sup>3</sup>. В настоящее время уровень очистки составляет 96-98%.

Это достигается в результате четырехступенчатой очистки: механическая очистка; биологическая очистка; глубокая очистка; дезинфекция [79].

В механическую очистку входят главная канализационная насосная станция, песколовки, первичные отстойники, насосная станция сырого осадка. Песколовки предназначены для задержки песков, поступающих через трубопровод от главной канализационной насосной станции. Данные песколовки выполнены в горизонтальном исполнении с круговым движением воды и производительностью 660-1000 м<sup>3</sup>/час. Отвод осветленной воды с песковых площадок выполняется в сеть канализации через дренажную систему. Сточные воды, отделенные от песка, по самотечному коллектору поступают на первичные отстойники механической очистки [79].

Первичные отстойники относятся к механической очистке. Сооружения отстойников выполнены в горизонтальном исполнении диаметром -18м и состоят из илосборника и бункера сбора жира. Сточные воды через главную канализационную насосную станцию, песколовки, первичные отстойники поступают на аэротенки.

В биологическую очистку входят аэротенки, вторичные отстойники. Аэротенки являются основным сооружением процесса биологической очистки. При биологической очистке бактериями уничтожаются органические вещества, растворенные в сточных водах и оставшиеся после механической очистки [79].

Вторичные отстойники представляют собой сооружения биологической очистки, которые выделяют очищенную воду от бактерий (активный ил) и имеют скребки, оборудованные редуктором с электрическим двигателем. В комплекс по доочистке биологически очищенных стоков входят следующие здания и сооружения [79]:

- открытые резервуары для биологически очищенных и фильтрованных стоков;
- насосная станция доочистки для подачи стоков на барабанные сетки и воды на промывку барабанных сеток и фильтров;
- блок барабанных сеток и фильтров.
- камера для повторного использования промывной воды.

После вторичных отстойников биологически очищенные сточные воды поступают в открытые резервуары и далее перекачиваются насосами насосной станции доочистки на барабанные сетки блока барабанных сеток и фильтров.

В песчаных фильтрах сточная вода фильтруется и очищается. Затем очищенная вода поступает на контактный резервуар. Песчаные фильтры промываются фильтрованной водой ежедневно поочередно с интервалом не более 16 минут с помощью промывного насоса Д-2000/21. Далее промывная вода поступает в камеру перед аэротенками, где отстаивается и затем используется повторно.

Контактный резервуар имеет 2 резервуара ёмкостью 500 м<sup>3</sup>. В этом резервуаре происходит процесс дезинфекции очищенной воды, после песчаных фильтров, с применением хлорирования. Процесс дезинфекции проводится на хлораторной станции, выполненной по типовому проекту [79].

#### **1.4. Влияние компонентов водной фазы на флотуемость минералов меди и молибдена**

Из параметров ионного состава водной фазы, кроме реагентов собирателей и депрессоров, в наибольшей степени изучено влияние реагентов регуляторов, таких как ионы меди, сульфидные ионы, цианистых ионов [48,49,65,80,117,249,271].

Процесс активации ионами меди наиболее подробно рассмотрен для сульфидов цинка и железа. Отмечается протекание реакции ионного обмена с образованием на поверхности сфалерита или его других разновидностей сульфидов меди состава CuS или Cu<sub>2</sub>S [4,117,219,232,237,262].

Для пирита возможность активации связывается с величиной окислительно-восстановительного потенциала, которым объясняется плохая активация минерала в окислительных условиях [117].

Существует и другое объяснение слабой активации пирита в присутствии окислителя, связанное с окислением поверхности минерала [245,266,274].

В работе [81] рассмотрены процессы активации сульфидов цинка и железа ионами тяжелых металлов. Представлен анализ данных о механизме активации сфалерита, пирита, галенита сульфатом меди, нитратом свинца. Показано, что существующая теория процессов активации не в полной мере отвечает имеющимся экспериментальным и практическим данным. В работе предложен новый механизм активации и флотации минералов на основе промотирования физической формы сорбции реагента-собирателя ионами тяжелых металлов, который позволяет объяснить подавление флотации при увеличенных концентрациях металлов в водной фазе, а также флотацию активированных сульфидных минералов без применения собирателей. На единой теоретической базе авторы объяснили имеющиеся представления о механизме формирования смешанного потенциала при активации сульфидных минералов ионами тяжелых металлов и бесколлекторной флотации [81].

В работе [247] показано, что время активации является ключевым фактором, влияющим на активацию меди и адсорбцию на поверхности марматита. Примеси железа в марматите оказывают негативное влияние на скорость адсорбции ионов меди и ионного обмена, а также последующей адсорбции собирателя. Результаты масс-спектрометрии показали, что закрепление меди на поверхности марматита меньше, чем у сфалерита, что и приводит к меньшей адсорбции собирателя для марматита [247].

В значительно меньшей мере изучено взаимодействие сульфидных минералов с катионами свинца и железа. Работами Абрамова А.А. [3] показана возможность активации сфалерита ионами свинца. Такие же результаты получены Авдохиным В.М. [5]. В исследованиях Горячева Б.Е. с сотрудниками изучено взаимодействие сфалерита с ионами железа, оказывающими в зависимости от условий противоположное действие на флотируемость минерала [49,50].

В работе [262] приведены результаты и исследованы особенности адсорбции и активации халькопирита ионами меди. Результаты показывают, что ионы меди активируют халькопирит в результате взаимодействия ионов меди и серы на

поверхности халькопирита. Эта адсорбция увеличивает скорость флотации халькопирита.

Важными факторами, влияющими на активацию медью сфалерита и пирита, являются концентрация меди, время активации, рН, поверхностный заряд, степень предварительного окисления, потенциал пульпы и гальванические взаимодействия. Высокий рН, правильные концентрация реагента и снижение продолжительности активации благоприятны для отделения сфалерита от пирита [237,238,269].

Взаимодействие молибденита с катионами тяжелых металлов практически не изучено. В работах [222-224] исследовалось действие ионов на флотацию в морской воде. Известь снижала флотуемость как пирита, так и молибденита. Показано, что флотуемость молибденита существенно снижалась при рН выше 9,5. Показано, что адсорбция разновидностей гидроксида магния на поверхностях молибденита является основным объяснением потери естественной флотуемости молибденита [223].

Экспериментальные работы показали, что при флотации порфириновых медно-молибденовых руд в морской воде возникают серьезные затруднения, когда пирит подавляется известью [257]. Коллективная флотация может проводиться в морской воде, когда рН поддерживается ниже 9,5. Однако при этом отмечается увеличение расхода извести (в несколько раз) из-за буферных свойств морской воды.

Значительное количество исследований посвящено влиянию ионов кальция и магния на флотуемость минералов молибдена, меди и железа [239,243]. Повышенное внимание к этой теме обусловлено применением сильносоленых вод в процессах обогащения медно-молибденовых руд [215,275]. Отмечается депрессирующий эффект на флотацию сульфидных минералов при высоких концентрациях кальциевых и сульфидных ионов [240].

Флотуемость молибдена снижается при рН выше 9,5. Предполагается, что причиной подавления флотуемости молибденита является адсорбция разновидностей гидроксида магния на поверхностях молибденита. Экспериментальные работы показали, что при флотации медно-молибденовой руды в морской воде возникают трудности в подавлении пирита известью. Потребление извести будет в несколько раз выше [257].

В работе [267] представлена эффективная технология повторного использования сточных вод. Предложено использование собирателя для молибденита в виде смеси

дизельного топлива и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Такая смесь позволяет снизить вредное влияние ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на флотацию молибденита [267].

Для эффективного улучшения извлечения молибденита из Дуобаошанских порфириновых медно-молибденовых руд был разработан процесс флотации медно-молибденовой изофлотуируемости. Систематически оценивали влияние флотационного подхода, типа коллектора, распределения частиц руды по размерам, более грубого значения рН и дозировки реагента на извлечение молибденита [246]. Результаты показывают, что по сравнению с керосином и дизельным маслом трансформаторное масло обладает более высокой дисперсионной способностью в водной среде и лучшей флотационной селективностью для молибденита, обеспечивая более высокое извлечение молибдена при низком расходе реагента. Кроме того, по сравнению с флотацией подход, подхода с использованием трансформаторного масла в качестве коллектора позволяет повысить извлечение и качество концентрата более чем на 18% и 5% [246].

Влиянию органических компонентов на флотацию молибденита посвящена работа [229]. Это исследование показало, что органические материалы, содержащиеся в воде, такие как гуминовая, фульвовая и дубильная кислоты, при флотации меди и молибдена в щелочных условиях снижают их флотуируемость. Исследования с использованием ультрафиолетовой (УФ)-видимой спектроскопии и рентгеновского фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что эти органические материалы адсорбируются на поверхность минералов.

Влияние жирнокислотных соединений на флотацию сульфидных минералов исследовано в достаточной мере, особенно применительно к поведению сульфидных минералов в циклах несulfидной флотации [214]. В ином аспекте изучено влияние технических жирных кислот при попадании в оборотные воды сточных вод городских и промышленных очистных сооружений [117]. Отмечается повышенная флотуируемость породообразующих минералов, в первую очередь кальцита.

### **1.5. Повышение эффективности кондиционирования сточных и оборотных вод**

Наиболее загрязненными стоками ГОКов, для которых необходимо совершенствовать технологии очистки, являются рудничные или карьерные воды.

Рудничные и карьерные воды очищают различными методами, важнейшими из которых являются механические, химические, физико-химические и биологические [27,127,162,].

Механическая очистка рудничных или карьерных вод применяется для выделения нерастворимых примесей методами отстаивания, фильтрования и центрифугирования [24]. Фильтрование осуществляется чаще всего через песок, в котором остаются дисперсные примеси. Центрифугирование осуществляется в гидроциклонах и центрифугах, где под действием центробежных сил механические примеси отбрасываются к стенкам и оседают на дно.

Для интенсификации процессов отстаивания и фильтрации в оборотные воды обычно добавляют коагулянты и флокулянты. При добавлении коагулянтов в шахтную воду происходит укрупнение частиц, которые выпадают в виде хлопьевидного осадка или застуденевают. В качестве коагулянтов используют сульфаты аммония, железа или алюминия [45,131,132].

Флокулянты представляют собой поверхностно-активные вещества, которые адсорбируются на поверхности частиц и способствуют образованию из них агрегатов, которые оседают из суспензии. В качестве флокулянтов наиболее часто используют полиакриламид, жирные кислоты, мыла и другие органические вещества [24,72,128,216].

Химические методы очистки шахтных вод основаны на добавлении в сточные воды реагентов, способствующих получению из растворённых в воде ионных компонентов - примесей в результате окислительно-восстановительных и других реакций нерастворимых веществ, которые выпадают в осадок. Среди химических методов удаление ионов тяжёлых металлов наиболее широко распространены нейтрализация, окисление (активным хлором, кислородом воздуха, озоном и др.), восстановление [93,162,234,250].

По общепринятой технологии осаждения проводится нейтрализация кислых шахтных вод их смешением с известью, со щелочными водами других шахт или со щелочными сточными водами. Для осаждения ионов меди возможно введение в стоки связывающих реагентов; фильтрование шахтных вод через специальные плотины из известковых пород или фильтрованием через отвалы пород, содержащих известняк [27,58,88,107].



При окислении шахтных вод также решается задача их обеззараживания от микроорганизмов. Наиболее широкое распространение получило хлорирование воды. Для этого чаще всего используют жидкий хлор, а также гипохлориды кальция и натрия, хлорную известь и диоксид хлора.

Перспективным методом обеззараживания воды является обработка ее озоном - озонирование. При разложении озона в воде образуются свободные радикалы и молекулярный кислород, которые, являясь сильными окислителями, оказывают бактерицидное воздействие [45,65,180,250].

Другим существенным источником нежелательных ионов в оборотных водах являются приповерхностные воды, насыщенные продуктами окисления сульфидных минералов, выщелачивающихся из складированных хвостов, рудных отвалов, отвалов установок кучного выщелачивания [115,144]. В работах [9,133,170] отмечается, что кислая реакция поровых растворов может быть обусловлена не только присутствием свободной кислоты, но и высоким содержанием сульфатов железа, гидролиз которых восстанавливает через некоторое время кислую реакцию среды

В настоящее время разработан ряд способов снижения отрицательных последствий при хранении хвостов обогащения руд сульфидных месторождений. К первому из них относятся методы снижения интенсивности окислительных процессов в складированных породах и хвостах.

В работах [9,86,96] рассмотрены три группы методов рекультивации и консервации промышленных отвалов: механические, физико-химические и биологические.

Механический метод консервации горнопромышленного отвала основан на изолировании его от атмосферы инертным материалом. Данный метод малоэффективен и не нашел широкого применения вследствие проникания кислорода в породы на большую глубину. Физико-химический метод предусматривает создание на поверхности горнопромышленного отвала изолирующего покрытия путем обработки вяжущими составами. Этот метод достаточно эффективен для хвостохранилищ вследствие одновременного закрепления пылящих участков [86,196]. При физико-химическом изолировании от атмосферы применяется цементация, силикатизация и битумизация [53,90,94]. При этом одновременно решается задача снижения выноса с отвала или хвостохранилища пыли.

Биологический метод включает создание на территории отвала или хвостохранилища почвенного и растительного покрова и предусматривает нанесение на поверхность слоя плодородного грунта высотой от 2 до 40 см с последующим выращиванием биологического слоя (травы, кустарников) [112,196].

Вышеперечисленные методы ограничивают доступ кислорода к окисляющимся сульфидным минералам и способствуют снижению выщелачивания минералов и последующего загрязнения поровых вод [79,96]. В условиях ограниченного доступа кислорода окислительные процессы протекают с меньшей скоростью [24,144,199]. Однако, опыт эксплуатации таких систем защиты показывает, что поровые воды характеризуются заметными концентрациями ионов цветных металлов, превышающими ПДК.

Другими недостатками рассмотренных методов снижения окисления хвостохранилищ являются непродолжительность эффекта защиты, высокие затраты на их реализацию, недостаточная эффективность при обработке отходов сложного рельефа [72,146,163].

Не удастся достичь желаемого эффекта при использовании цементирования отходов. Применение щелочных реагентов создает высокие локальные значения рН, однако щелочная среда интенсифицирует окислительные процессы. Было установлено, что добавление  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в водную фазу хвостохранилища Мизурской ОФ привело к локальному повышению рН до 11, но впоследствии привело к увеличенному выносу ионов тяжелых металлов в окружающую гидросистему [9,163]. Это обусловлено тем, что образующиеся при нейтрализации тонкодисперсные фазы гидроксидов и карбонатов представляют собой коллоидные системы, твердая дисперсная фаза которых не осаждается и выносится в окружающую среду.

Таким образом, проведенный анализ показывает, вышеперечисленный комплекс методов не позволяет полностью исключить окисление сульфидных минералов и насыщение приповерхностных вод тяжелыми металлами.

Существенные резервы сохраняют традиционные методы водоочистки и в первую очередь очистка связыванием загрязнений в нерастворимые соединения. При правильной организации технологического процесса этот метод не только экономичен, но и позволяет извлекать ценные компоненты из обрабатываемых оборотных вод [21,100,135,173]. При химическом осаждении достигается связывание ионов примесей

в труднорастворимые соединения [18,36,147]. Для очистки оборотных вод от тяжелых металлов достаточно смещение pH до 8-11 или насыщение раствора ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , тиоацетамида и других осадителей [59,125,169]. Очистка оборотных вод от ионов  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{As}^{\text{n}}$  обычно проводится при дозировании водорастворимых солей металлов (Fe, Al) или извести. Очистка цианосодержащих стоков осуществляется связыванием в нерастворимые соединения солями железа. Главным недостатком известных технологий химической очистки с использованием реагентов-осадителей является существенный расход реагентов и существенное увеличение солесодержания очищенных вод [63,108,181].

Эффективным способом перевода ионно-молекулярных компонентов в осадки являются процессы химической очистки, предполагающие совместное воздействие на оборотные воды реагентов – осадителей и реагентов - окислителей, или реагентов - осадителей и реагентов - восстановителей [127,196,203,235].

Для разрушений цианидных и роданидных комплексных соединений тяжелых металлов и с последующего осаждения их гидроокисей используют хлор и гипохлорит. При очистке достигается разрушение цианидных и роданидных ионов с образованием углекислого газа. Недостатком способов с использованием соединений хлора является образование вредных и ядовитых соединений.

Более безопасными являются методы, использующие в качестве реагента-окислителя озона, кислорода или перекиси водорода. Недостатком таких методов является невысокая скорость окислительных процессов и дороговизна применяемых компонентов [196,234].

При обогащении свинцово-цинковых руд на Карагайлинской обогатительной фабрике (Казахстан) была использована схема, предполагающая использование в водообороте после кондиционирования слива баритового хвостохранилища [25]. Кондиционирование оборотной воды включало удаление собирателя и вспенивателя известкованием (до pH 12), коагуляцией в щелочной среде железным купоросом и последующим смешиванием с золой. Анализ результатов показал, что максимально-допустимая доля оборотной воды, подаваемой из баритового цикла в сульфидный цикл флотации, составляет от 10 до 27% [37].

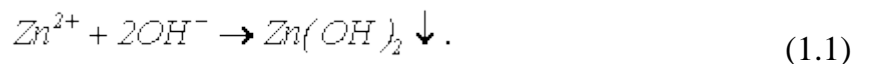
Предложенный регламент кондиционирования слива хвостохранилища баритового цикла позволил уменьшить содержание жирнокислотного собирателя до

0,2 - 0,6 мг/л и жидкого стекла до 30 мг/л. Полученные результаты водоочистки позволили существенно повысить показатели сульфидной флотации [37].

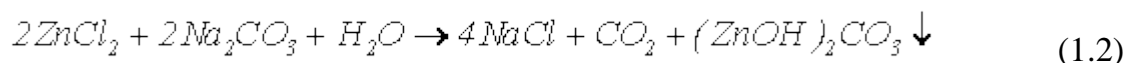
Недостаток известных химических технологий очистки и кондиционирования связан с недостаточной эффективностью связывания в нерастворимые соединения органических соединений, таких как СПАВ, жиры, жирные кислоты, амины и т.д. [57,83,118,256].

Важным аспектом применения химических методов является разработка технологии дальнейшей переработки и утилизации осадков и илов. Был предложен перспективный способ утилизации отходов осадительной очистки сточных вод при обогащении медно-цинковых руд с получением полимикродобрений, содержащих биологически активные элементы. Получение осадков гидроокиси металлов, коагуляция и адсорбция загрязнений проводится с использованием процесса электрокоагуляции [47].

При обработке кислых оборотных вод гидроксидом кальция или гидроксидом натрия ионы тяжелых металлов, содержащиеся в стоках, связываются в трудно растворимые соединения. Состав осаждаемых солей зависит от pH среды. При обработке гидроксидом натрия содержащих соли цинка стоков, дозирование осадителя проводится в заданном интервале значений pH среды, так, чтобы не создать условия для растворения амфотерных гидроксидов цинка. Осаждение катионов  $Zn^{2+}$  щелочами основано на связывании их в трудно растворимый гидроксид цинка:



Произведение растворимости гидроксида цинка составляет  $10^{-27}$ . При действии соды на растворы, содержащие соли цинка, образуются основные соли:

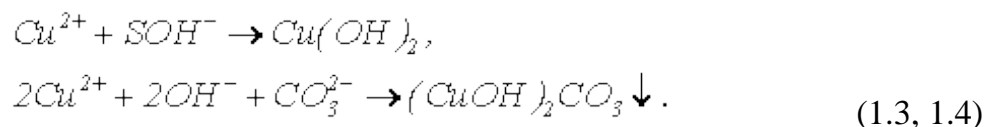


При значениях pH от 7 до 9,5 образуется основной карбонат состава  $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ , начиная, с pH = 10 возрастает доля гидроксида.

При этом осаждение основных карбонатов начинается при меньших значениях pH, чем для соответствующих гидроксидов. Отмечается повышенный расход соды на

осаждение, заметно больший, чем при использовании едкого натра или извести. Повышенный расход объясняется тем, что при осаждении тяжелых металлов содой процесс идет через стадию образования гидрокарбонатов цинка, и для полного завершения реакции требуется избыток реагента [96].

Очистка сточных вод от меди связана с осаждением ее в виде гидроксида или гидрокарбоната [104]:



Осаждение гидроксида меди происходит при  $\text{pH} = 7,3$ . Растворимость гидрокарбоната меди меньше, вследствие чего целесообразно осаждать ионы меди в виде гидрокарбоната меди [35]. Для этого в растворе нейтрализующего агента необходимо иметь как гидроксидные, так и карбонатные остатки.

К недостаткам едкого натра и соды как реагентов следует отнести их относительно высокую стоимость и дефицитность. Вследствие высокой стоимости реагентов применение для осаждения ионов меди щелочей или извести высшего сорта, нецелесообразно. В соответствии с изложенным, наилучшим реагентом для очистки оборотных вод от катионов меди является известь III сорта, содержащая до 16% карбоната кальция [203].

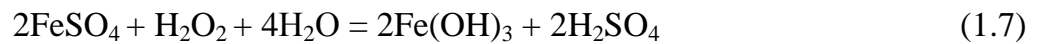
Предложен способ очистки кислых маломутных шахтных и подотвальных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, который включает обработку стоков известковым молоком до слабощелочной среды ( $\text{pH} 7,0-8,5$ ) и последующую обработку стоков флокулянтom на основе полиакриламида. После обработки флокулянтom проводят отстаивание и отделение осветленной воды от осадка в присутствии осадка, полученного после отделения осветленной воды в предыдущем цикле очистки [128].

Предложены комбинированные способы очистки шахтных вод от ионов железа [130,132], которые включают обработку воды перекисью водорода и кальцинированной соды. Пероксид водорода добавляют в очищаемые стоки в эквимолярном количестве по отношению к количеству растворенного железа. Кальцинированную соду добавляют в водную фазу в количестве, обеспечивающем

уровень pH среды, близкий к нейтральному. В результате окисления двухвалентного железа и выпадения в осадок продуктов реакции происходит регулирование pH среды. В области нейтральных значений pH среды, окисление иона  $Fe^{2+}$  перекисью водорода происходит по реакциям:

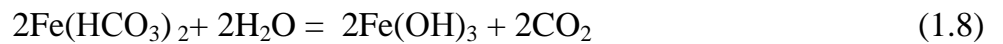


Растворенное железо (+2) под действием перекиси водорода окисляется до степени окисления +3 и выпадает в осадок в виде гидроокиси по реакции:



Окисление железа в близкой к нейтральной среде по реакции 1.7 приводит к дальнейшему снижению pH.

Присутствующее в воде железо в виде гидрокарбонатов также окисляется по реакции:



Как и в предыдущем случае, pH среды будет возрастать за счет удаления из раствора карбогатных ионов [132].

Важным условием эффективности кондиционирования оборотных вод является точный и комплексный контроль ионно-молекулярного состава [99,122,185]. Учитывая значительную устойчивость объекта, для измерения параметров ионно-молекулярного состава применяют приборные методики анализа. Широкое распространение при анализе получили фотоколориметрические и электрохимические методики, апробированные для анализа сточных вод [62,123,]. Наиболее эффективные методы анализа, использованные в настоящей работе, рассмотрены во второй главе.

Особое внимание уделяется анализу в сточных и оборотных водах органических соединений [12,203]. Это обусловлено все большим вовлечением в схемы водооборота хозяйственно-бытовых и промышленных стоков с высокими концентрациями органических веществ [118,157].

## 1.6. Безреагентные способы очистки и кондиционирования оборотных вод

Содержащиеся в сточных и оборотных водах ионно-молекулярные примеси удаляются двумя группами методов. К первой группе относятся физико-химические методы очистки, в которых растворенные компоненты переводятся в конденсированное состояние и затем извлекаются методами осаждения, фильтрации или флотации [27,72,191]. Ко второй группе относятся методы, в которых ионные и молекулярные компоненты сточных и оборотных вод предварительно концентрируются в ограниченных объемах рабочей среды, а затем извлекаются из водной фазы в чистом виде или в виде соединений. Главное отличие второй группы методов от первой состоит в стадии концентрирования извлекаемого компонента [58,127].

Для извлечения из сточных и природных вод ценных примесей применяют процесс сорбции [60,130]. На предприятия цветной металлургии остается востребованным процесс сорбции из разбавленных пульп на ионитах [152].

Методы сорбции активированным углем или органическими сорбентами (экстракции) весьма эффективны и используются для извлечения из сточных и оборотных вод катионов тяжелых металлов (в том числе золота, серебра, редкоземельных элементов) [8,24,64]. Известны методы извлечения сорбентами некоторых органических соединений (например нефтепродуктов). Из сорбентов ценные компоненты легко извлекаются в процессе элюирования. Утилизация ценных компонентов, извлеченных активированным углем, может быть проведена путем подмешивания угля в шихту металлургического процесса [130,186].

Разработана технология очистки растворов с использованием в качестве сорбентов ионов металлов активированных углеродных волокон и фильтрующих сорбентов на основе торфа. Сходные сорбенты используют для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Насыщенный нефтепродуктами недорогой сорбент используется в качестве топлива [171].

Сорбция неорганических и органических загрязнений минеральными сорбентами получила меньшее распространение, что обусловлено их меньшей емкостью по отношению к улавливаемым веществам [62,69,72,194]. В качестве минеральных сорбентов используют силикагель, природные и искусственные цеолиты, вермикулиты, бентониты, диатомиты, глаукониты и другие природные и

искусственные вещества. Для очистки стоков могут быть использованы различные отходы: шлаки, золу. В качестве сорбента ионов тяжелых металлов предложено применение измельченного пирита [188].

Недостаток неорганических минеральных сорбентов – их невысокая регенерационная способность [127,160,185].

В последние годы все большее распространение находит процесс экстракции. В отличие от процесса сорбции органические и неорганические загрязнения концентрируются не на поверхности, а в объеме, что заметно повышает емкость экстрагента. Известна технология извлечения из стоков поверхностно-активных веществ алифатическими спиртами фракций  $C_4 - C_8$ , и алифатическими аминами [151,182]. Для извлечения тяжелых металлов из сточных и оборотных вод применены малорастворимые в воде хелатные сорбенты [64]. Разработана технология извлечения тяжелых металлов из шахтных вод, предусматривающая использование жидких экстракционных мембран [182].

При очистке сточных вод применяют ионообменные технологии, которые позволяют очищать воду до высоких требований [127,216]. Эти технологии также позволяют селективно извлекать ценные компоненты из растворов. Применяемые для концентрирования вещества позволяют извлекать любые ионные компоненты из сточных и оборотных вод.

Эффективность извлечения компонентов ионным обменом достигается путем подкисления или подщелачивания водной фазы [100,119,242]. Основным недостатком данного метода является весьма высокая стоимость ионообменных смол и необходимость использования значительного количества реагентов для элюирования ценных компонентов из смол [171].

Перспективно применение электродиализных методов очистки, которые основаны на электромиграционном переносе ионов примесей через селективные ионообменные мембраны. Ионообменные мембраны выполнены в виде пленок синтетических полимеров, содержащие диссоциирующие в воде ионообменные группы [19,119]. Катионные мембраны проницаемы относительно примесей в виде катионов, анионные – относительно примесей в виде анионов, биполярные – относительно обоих типов примесей [87].



К перспективным способам очистки шахтных вод относятся мембранные, в том числе нанофильтрация или обратный осмос [8,9,179], достоинствами которых являются низкие энергозатраты, простота и компактность установок, возможность их полной автоматизации. В сравнении с обратным осмосом, при нанофильтрации применяется относительно невысокое рабочее давление, вследствие чего расходуется меньше электрической энергии.

Эффективным методом удаления из очищаемой воды и перевода ионных и молекулярных компонентов в конденсированную твердую фазу является электролиз растворов [55,191,228], при котором протекают процессы катодного восстановления, анодного окисления, электрофореза коллоидных частиц, электрокоагуляции, электрофлотации.

Процессы прямого электролиза приводят к прямому окислению и восстановлению загрязняющих ионов, их переходу в нерастворимые соединения и осаждению [55,56]. Катодное восстановление катионов металлов обеспечивает образование качественной металлической фазы на катоде или соединений извлекаемых металлов вблизи катода (катодный шлам). В обоих случаях извлекаемые компоненты представляют собой легко утилизируемый продукт.

Анодные процессы при электроочистке, по сути, аналогичны процессам окисления при воздействии реагентов окислителей [226]. Процессы диафрагменной электрообработки приводят к смещению кислотно-основного равновесия и осаждению катионов тяжелых металлов [54,155,192].

Процесс электрофореза коллоидных частиц в сочетании с электрофлотацией обеспечивает удаление из водной фазы органических загрязнений и электролиз [187,208]. При выполнении анодов электролизеров из железа или алюминия достигается интенсивная анодная электрокоагуляция диспергированных и растворенных в очищаемой воде примесей. Активной фазой служат гидроокислы железа и алюминия, образующиеся при электрохимическим растворением анодов [191,208].

Получившие распространение в последние годы методы очистки с использованием микроорганизмов (биологические методы) основаны на включении примесей в процессы жизнедеятельности и связывания в нерастворимые продукты метаболизма [127,185,242]. Методы биологической очистки получили распространение

на ряде горно-обогатительных и металлургических предприятий для удаления органических флотореагентов, цианида ионов тяжелых металлов [100,127]. Такие методы нашли применение для окончательной очистки сточных вод ГОКов с целью доведения их до экологических требований или вовлечения в водооборот [14].

Для разложения цианидов и роданидов в сточных водах был разработан метод, основанный на использовании гидрофитных плавающих растений семейства рясковых. Интенсификация очистки достигается ускорением их жизнедеятельности с помощью минеральных удобрений [14].

Однако для рассмотренных методов, как и при применении осадительных технологий, до конца не решен вопрос переработки или утилизации илов и дисперсных осадков [153].

### **1.7. Выбор темы исследований и обоснование актуальности работы**

Анализ рудной базы показал перспективность разработки месторождений медно-порфирового типа. С учетом инфраструктурного развития тех или иных регионов, наличия в них горнорудного производства и возможностей ускоренного вовлечения медно-порфировых месторождений в эксплуатацию, приоритетны территории Урала и Приамурья, в меньшей степени Забайкалья и Тувы. Указанные регионы относятся к регионам с трудновосполняемыми водными ресурсами, что однозначно требует выбора проектных решений, предусматривающих использование оборотного водоснабжения.

Проведенный анализ литературных данных показывает, что усложнение ионно-молекулярного состава оборотных вод и жидкой фазы пульпы при использовании замкнутого водооборота способствует протеканию процессов активации и флотации сульфидов молибдена, железа и цинка, а также гидрофобизации и флотации кальциевых породобразующих минералов, что негативно сказывается на технологических показателях процесса флотации медно-молибденовых руд. Результатами сравнения показателей опробования технологического процесса на обогатительной фабрике ГОКа Эрдэнэт в различные годы после внедрения замкнутого водооборота (таблица 2) было установлено, что использование неочищенных стоков в оборотной воде ведет к снижению качества товарных медно-молибденовых

концентратов и, как следствие, к недоизвлечению в концентрат от 1,5 до 2% ценных компонентов [206,207].

Таблица 1.1. Показатели медно-молибденовой флотации при направлении фильтратов хвостохранилища, карьерных и подотвальных вод, стоков городских очистных сооружений в водооборот обогатительной фабрики

Условия флотации	Извлечение металлов в коллективный концентрат, %			Содержание металлов в коллективном концентрате, %		
	Cu	Fe	Mo	Cu	Fe	Mo
На речной воде	87,7	32,5	42,5	15,3	28,6	0,22
При частично замкнутом водообороте с использованием фильтратов и стоков	86,7	45,0	39,0	13,3	33,5	0,19

Аналогичная проблема стоит перед Российскими предприятиями, перерабатывающими медно-порфиновые руды.

Традиционными путями решения проблемы снижения потерь ценных компонентов и повышения качества концентратов являются:

- применение химических методов очистки всего объема или части потока оборотной воды;
- применение малореагентных физико-химических методов очистки сильнозагрязненных стоков;
- снижение интенсивности окисления складированных хвостов, продуктов выщелачивания и отвалов рудников;
- внедрение поциклового водооборота;
- выбор реагентов, индифферентных к негативно влияющим ионам;
- добавки реагентов, снижающих негативное влияние нежелательных ионов.

Наиболее продуктивным путем решения актуальной проблемы сокращения расхода свежей природной воды является использование загрязненных стоков хозяйственно-бытовых стоков, стоков промышленных предприятий и некондиционных природных вод. Для вовлечения в схему водооборота таких вод, необходимо проведение исследований, определяющих возможность их применения и необходимую степень очистки.

Для решения проблемы был необходим комплекс теоретических, экспериментальных и технологических исследований, основное содержание которых представлено на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 - Комплекс теоретических, экспериментальных и технологических исследований, проводимых при решении проблемы развития научных основ малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава при обогащении медно-молибденовых руд в условиях дефицита водных ресурсов

При проведении исследований ставились задачи определения механизма процессов, вызывающих изменения поверхностных свойств минералов и установления констант химических реакций, устанавливающих соотношение между параметрами ионного состава пульпы в граничных условиях. Полученные результаты расчетов применимы для определения требований к составу оборотных вод и являются требованиями по глубине очистки при разработке режимов кондиционирования оборотных вод.

Для решения поставленной задачи необходимы следующие исследования:

- установление характеристик состава и свойств основных источников оборотных вод, источников их загрязнения нежелательными компонентами;
- установления механизма воздействия ионно-молекулярных компонентов оборотных вод на состояние поверхности и флотуемость основных рудных и породообразующих минералов;
- установление предельных концентраций нежелательных компонентов ионно-молекулярного состава в водной фазе пульпы и оборотных вод;
- выбор способов кондиционирования, обеспечивающих снижение концентраций ионно-молекулярных компонентов до допустимых значений;
- разработка схемы водооборота и регламента кондиционирования оборотных вод ГОКа.

В качестве наиболее эффективного пути решения проблемы оптимизации технологии кондиционирования оборотных вод, нами выбрано направление малореагентного кондиционирования, предусматривающее применение химических реагентов или природных вод, добавление которых обеспечивает наилучшие условия для осаждения нежелательных примесей из наиболее загрязненных стоков. При этом важным является применение принципа взаимного осаждения, при котором происходит связывание нежелательных примесей без использования специальных реагентов – осадителей.

Применение выбранного способа и подхода обеспечит максимальное улучшение технологических свойств оборотной воды и как следствие уменьшение потерь ценных компонентов при флотации. При этом конечный результат достигается при минимальном расходе и, соответственно стоимости, применяемых реагентов. Одновременно применение выбранных способов и подходов позволит достичь требуемого результата без внесения реагентов, концентрации которых нежелательны с позиции охраны окружающей среды.

## **Выводы к главе 1**

1. В результате проведенного анализа опыта применения замкнутых циклов обогащения показано, что сохранение требуемых технико-экономических показателей может быть достигнуто путем предотвращения повышения содержания в водной фазе

флотационной пульпы и оборотной воде ионно-молекулярных компонентов с содержанием выше предельно допустимых концентраций. Поставленная задача может быть решена путем оптимизации схем водооборота и режимов кондиционирования оборотной воды.

2. Эффективными способами кондиционирования концентрированных сточных и оборотных вод являются физико-химические методы (сорбции, ионного обмена, электрообработки, флотации и т.д.), не сопровождающиеся значительными добавками химических реагентов и позволяющих извлечь из водных сред содержащиеся ценные компоненты. Такие способы эффективны при очистке малообъемных концентрированных стоков, но не применимы для большинства водных потоков расширенной схемы водооборота.

3. Основной причиной увеличения загрязнения фильтрационных и оборотных вод ионами тяжелых металлов являются процессы закисления поровых вод складированных отходов горнорудной промышленности, включая хвостохранилища, отвалы горной добычи, отвалы установок выщелачивания, а также контактирующих с природными водными потоками обнажений сульфидсодержащих пород. Процесс закисления поровых вод происходит под действием продуктов окисления кислородом воздуха сульфидных минералов и усиливается одновременно со снижением pH.

4. В развитых схемах оборотного водоснабжения используется комбинированная схема общего водооборота, в которых в очистные сооружения направляются стоки основной схемы водооборота, улавливаемые фильтраты и стоки смежных производств. Такие схемы обеспечивают значительное снижение соленакопления, использование синергетических эффектов, в том числе эффекта взаимоочистки. Основным недостатком комбинированных схем - усложнение ионно-молекулярного состава водных потоков и возможное ухудшение показателей флотации вследствие попадания в оборотные воды компонентов из сточных вод смежных производств.

5. Анализ действующей схемы водооборота ГОКа «Эрдэнэт» показывает, что 85% от входящего с хвостами потока воды (осветленные воды) направляется на фабрику; 10% от поступающей в хвостохранилище воды фильтруется через его основание и выводится совместно с входящими грунтовыми потоками. Дренажные воды под основанием дамбы на 75% перехватываются специальным каналом. Не

улавливаемые водные потоки нижних слоев являются источником загрязнения окружающей среды. Использование фильтратов хвостохранилища позволит увеличить дебит оборотной воды на 6-7%.

6. В схемах оборотного водоснабжения в ряде случаев используются стоки городских и промышленных очистных сооружений. Это позволяет снизить потребление свежей воды и обеспечивает снижение соленакопления. Недостатком таких схем является ухудшение показателей флотации, в первую очередь вследствие попадания в оборотные воды органических соединений. Использование стоков городских и промышленных очистных сооружений позволит увеличить дебит оборотной воды на 8-10%.

7. В качестве наиболее эффективного пути решения проблемы оптимизации технологии кондиционирования оборотных вод выбрано направление малореагентного кондиционирования, предусматривающее применение химических реагентов или природных вод, добавление которых обеспечивает наилучшие условия для осаждения нежелательных примесей из наиболее загрязненных стоков. При этом важным является применение принципа взаимного осаждения, при котором происходит связывание нежелательных примесей без использования специальных реагентов – осадителей.

8. Применение выбранного способа и подхода обеспечит максимальное улучшение технологических свойств оборотной воды и, как следствие, уменьшение потерь ценных компонентов при флотации. При этом конечный результат достигается при минимальном расходе и, соответственно, стоимости, применяемых реагентов. Одновременно применение выбранных способов и подходов позволит достичь требуемого результата без внесения реагентов, концентрации которых нежелательны с позиции охраны окружающей среды.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКОЕ И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИИ И КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОБОРОТНЫХ ВОД**

В данном разделе приведены методы теоретических исследований и моделирования процессов взаимодействия минералов с компонентами оборотных вод. Описаны основные методы и приборы для исследования медно-молибденовых руд и процессов их обогащения, включая изучение состава поверхности, ионного состава и других физико-химических параметров оборотной воды и жидкой фазы пульпы. Приведены применяемые методики лабораторных и укрупненных технологических испытаний с использованием процессов флотации и выщелачивания руд, очистки и кондиционирования сточных и оборотных вод.

### **2.1. Методики термодинамического моделирования взаимодействия ионно-молекулярных компонентов с минералами и в процессах кондиционирования оборотных вод**

Рассмотрение процессов взаимодействия ионно-молекулярных компонентов жидкой фазы пульпы с поверхностью минералов основано на термодинамическом анализе возможных реакций и выборе наиболее вероятных с энергетической точки зрения [3,34,44,91,116,273]. Термодинамическое моделирование применяется для изучения процессов активации минералов ионами тяжелых металлов, их взаимодействия с реагентами-собирателями и депрессорами, органическими веществами [137,210,225,247].

Определение условий эффективного извлечения ионов меди, железа и других нежелательных компонентов из оборотных вод возможно на основе термодинамического анализа химических реакций процессов взаимодействия удаляемых ионов между собой или с другими компонентами водной фазы [104,118,258].

Применяемая методика моделирования включает расчет термодинамических констант возможных химических реакций в рассматриваемой системе, выбор вероятных реакций и определение соотношений между ионными и молекулярными



компонентами в граничных условиях этих реакций (как поверхностных, так и объемных процессов) [5,44,166,195].

Результаты расчетов, представлены в виде совокупности уравнений реакций, их термодинамических характеристик ( $\Delta G^0$  и  $\lg K$ ), а также соответствующих соотношений между концентрациями ионно-молекулярных компонентов рассмотренных реакций и построенных диаграмм термодинамической стабильности соединений в координатах  $\lg[\text{Cu}^{2+}] - \text{pH}$  или  $\lg[\text{H}_n\text{CO}_3^{m-}] - \text{pH}$ . Результаты расчетов и построений представляют собой физико-химическую модель рассматриваемого процесса, позволяющую оценить равновесные условия для реакций взаимодействия с минералами или осаждения компонентов в стоках.

Так, при изучении реакций активации задачей моделирования являлось установление уравнений связи и определение концентраций ионов меди, находящихся в равновесии с осадками соединений меди, образующихся на поверхности минералов.

Используемая методика термодинамического моделирования процессов образования нерастворимых соединений при осаждении соответствовала общепринятой для расчета диаграмм термодинамической стабильности в различных водных физико-химических системах [35,44,273]. Для реакций, не сопровождающихся передачей электрона, определение границ устойчивости предполагало расчет стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции – энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ), расчет величины константы реакции, расчет уравнения связи между выбранными параметрами в системе координат диаграммы.

К примеру, для перехода иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  записывается соответствующая реакция:



или ее аналог:



затем рассчитывается  $\Delta G^0$  реакции ( $\Delta G_p^0$ ):

$$\Delta G_p^0 = \Delta G_{\text{Cu}(\text{OH})_2}^0 - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta G_{\text{Cu}^{2+}}^0. \quad (2.3)$$

Значения  $\Delta G^\circ$  участников реакции (2.2) выбирались из соответствующей справочной литературы [26,76,121,174,241]. Затем по величине энергии Гиббса по уравнению 2.4 рассчитывается величина константы реакции ( $\lg K_p$ ):

$$\lg K_p = -\Delta G_p^\circ / (RT \cdot 2,303), \quad (2.4)$$

где: R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль\*К); T - температура, К.

Так выражение для константы реакции (2.2) имеет следующий вид:

$$\lg K_p = 2\lg[H^+] - \lg[Cu^{2+}]. \quad (2.5)$$

На строимой диаграмме с координатами рН -  $\lg[Cu^{2+}]$  искомое уравнение 2.5 имеет вид прямой наклонной линии.

## 2.2. Методы анализа состава твердой и жидкой фазы исследуемых систем

В качестве основных исследуемых систем в проводимых исследованиях брались минерализованные технологические воды рудника открытых работ, обогатительной фабрики, а также водная фаза рудной пульпы процессов переработки медно-молибденовых руд, а также продукты кондиционирования водных систем

Основными контролируемыми параметрами исследуемых водных систем являлись:

- величина рН и ОВП жидкой фазы пульпы и оборотной воды;
- концентрации катионов металлов и кислотных остатков;
- концентрации органических веществ.

Измерение перечисленных параметров проводилось с применением современных методик анализа состава и свойств жидких сред, и аналитического оборудования в лабораториях НИТУ МИСиС, института органической химии РАН и ГОКа «Эрдэнэт».

Основным методом контроля концентраций тяжелых металлов является атомно-адсорбционный метод, использующий в качестве гомогенизатора вещества пламени органического газа [185] электрического разряда или высокочастотной плазмы [123].

Чувствительность данного метода значительна и составляет до сотых долей мг/л вещества в анализируемом растворе. Такая чувствительность достаточна для измерения концентраций ионов тяжелых металлов в водной фазе пульпы и оборотных водах обогатительных фабрик. Преимущество атомно-абсорбционного метода состоит в высокой селективности и производительности процесса [83]. К недостаткам метода следует отнести отсутствие информации о возможном типе соединений, в которые входит контролируемый элемент.

В используемой нами методике измерение содержания Mo, Cu, Fe в растворах проводили на приборе Nexion 300D (Perkin Elmer, USA).

Использовались следующие параметры оборудования: -мощность плазмы 1600 W; -расход газа плазмы 17 л/мин; -расход газа распылителя 1,02 л/мин; -расход подстроечного газа 1,45 л/мин.

В работе использовалась распылительная камера Скотта (материал камеры - Ryton). Для устранения полиатомных интерференций использовалась ячейка дискриминации по энергии KED. В качестве газа активных соударений применялся гелий при расходе 3,7 мл/мин. Для учета матричных эффектов применялся внутренний стандарт Y в концентрации 10 мкг/л.

При измерениях регистрировались ионы  $\text{Mo}^{95}$ ,  $\text{Cu}^{66}$ ,  $\text{Fe}^{56}$  со временем интегрирования 2000 мс, 1000 мс, 1000 мс соответственно. Сигналы образцов регистрировались в трех повторностях.

Подготовка проб производилась следующим образом. Аликвоту 500 мкл образца разбавляли в 100 раз в 1% азотной кислоте (Trace element Grade ppb, Catrosa). Далее аликвоту 250 мкл и 50 мкл внутреннего стандарта Y89 доводили до 5 мл 1%-ым раствором азотной кислоты (Trace element Grade ppb, Catrosa) содержащей 0,1% Тритона X-100 (Perkin Elmer, USA) (разбавление 20 раз). Полученный раствор вводили в прибор.

Калибровочные растворы готовили разведением в %-ым раствором азотной кислоты (Trace element Grade ppb, Catrosa) содержащей 0,1% Тритона X-100 (Perkin Elmer, USA) мультиэлементных растворов, содержащих Mo, Cu, Fe до концентраций 250 и 500 мкг/л.

Другим используемым методом измерения концентраций тяжелых элементов является фотометрический. Он связан с регистрацией поглощения рентгеновского,

инфракрасного, видимого или ультрафиолетового излучения подготовленными пробами раствора, содержащего измеряемые компоненты в свободной или связанной форме [36,83,203]. Достоинствами является высокая селективность и чувствительность метода (до 0,01 мг/л). Недостатком спектральных методов является зависимость результатов измерений от тщательности процессов пробоподготовки, а также влияние мешающих примесей.

Для измерения концентраций соединений, содержащих анионные остатки слабых и средних неорганических кислот (угольной и сернистой), использовались фотоколориметрические методики, характеризующиеся достаточной точностью и надежностью. Для определения малых концентраций анионных органических соединений чаще используют спектрофотометрические и хроматографические методы. Для контроля ионов неионогенных собирателей применяется ультрафиолетовая спектроскопия, позволяющая определять концентрацию вещества на уровне 0,1-0,2 мг/л и менее, а при предварительной экстракции – от 0,02 до 0,04 мг/л. При проведении ультрафиолетового анализа применяют анализаторы с двухлучевой оптической системой [185].

Количественное определение малых концентраций анионных органических соединений возможно при использовании специального экстракционно-фотометрического метода, который основан на получении и измерении поглощения ассоциатов органического аниона с катионами хромофоров. Предел обнаружения анионных органических соединений составляет 0,01-0,02 мг/л. Широкое распространение в качестве красителя получил метиленовый синий, а также метиленовый зеленый, бриллиантовый зеленый, фуксин и т.д. [123].

Для определения неионогенных органических соединений в сточных водах обогатительных фабрик также применяют методы, основанные на осаждении. Чувствительность метода (0,5-2 мг/л) может быть существенно увеличена, например, при использовании атомно-абсорбционного метода косвенного измерения концентрации реагента-осадителя. В последнее время для контроля неионогенных органических соединений используют жидкостную хроматографию. Выделяемые после концентрирования фракции анализируют тонкослойной хроматографией, УФ-спектроскопией, а также с помощью ИК- и ЯМР- спектров [12]. Для определения малых количеств неионогенных органических соединений в сточных водах используют

газохроматографический метод. Предел обнаружения составляет 0,5-1 мг/л. Находит применение и потенциометрический метод Викбольда, заключающийся в концентрировании и отделении НП АВ от мешающих примесей путем вспенивания и выведения НП АВ из воды в слой этилацетата, выпаривании растворителя, растворении остатка анализируемого НП АВ в воде и метаноле, осаждении осадка НП АВ реактивом Драгендорфа, растворении его в растворе тетрата аммония и количественном определении по количеству соосадившегося висмута.

Для определения в сточных водах катионных органических соединений широко применяются экстракционно-фотометрические методы, основанные на извлечении неполярными растворителями окрашенных ионных ассоциатов, образованными катионами ПАВ и анионами кислотных реагентов - красителей, например, с метилоранжем, дисульфидным, пикриновой кислотой и т.д. Исследована возможность определения катионных органических соединений флуоресцентным методом. Минимально определяемая концентрация в этом случае составляет 0,01 мг/л. Однако наиболее точными и чувствительными методами определения концентрации катионных органических соединений остаются экстракционно-фотометрические с применением кислотных красителей.

Определение одновременно неионогенных и ионогенных органических соединений в сточных водах является достаточно сложной задачей. Большинство применяемых методов используют предварительное хроматографическое или экстракционное разделение и последующий анализ выделенных фракций. В качестве сорбентов часто используют смолы (ХАД-2, Амберлит IRA-401) [83,203]. Чувствительность используемого метода составляет от 0,02 до 0,5 мг/л. Другой метод предполагает экстрагирование пробы малыми порциями эфира при последовательном изменении рН пробы от кислой до нейтральной и от нейтральной до щелочной. Остатки щелочного, нейтрального и кислотного экстрагирования взвешиваются и анализируются спектрофотометрическим или хроматографическим методами [84]. Нейтральные соединения можно разделить на алифатические, ароматические и окисленные на активированном угле. Для анализа малоконцентрированных (очищенных) сточных вод применяют концентрирование с помощью активированного угля.

Перспективен люминесцентный метод определения загрязнения сточных вод органикой, без индивидуального выделения каждого органического соединения. Суммарная концентрация органических веществ определяется по интегральной люминесценции в области длин волн 390-560нм или по пиковой интенсивности спектра люминесценции (490нм) их окисленных форм на спектрометре дифракционном люминесцентном или на флюориметре. Предельная обнаруживаемая концентрация органических веществ составляет 0,015 мг/л. Относительная погрешность - 2%.

Для установления концентраций в жидкой фазе жиров и соединений жирных кислот нами использовалась модифицированная экстракционная методика [83].

Из анализируемой пробы жидкой фазы многократной экстракцией петролейным эфиром при  $pH = 7$  извлекали растворимые вещества: растительные и животные жиры и масла, включая нефтепродукты. Ионы и соли, подлежащих анализу жирных кислот, остаются в водном растворе.

К оставшемуся после экстракции петролейным эфиром водному раствору прибавляли серную кислоту и доводили до  $pH = 1$ . Затем вводили в раствор 2 г NaCl. Затем проводили повторную экстракцию тем же растворителем и гравиметрическое определение выделенных веществ.

Описанная методика обеспечивает достаточно точное определение содержания жирных кислот в виде ионов, в молекулярной форме и мыл.

При анализе содержащихся в пробе шламов, 500 мл пробы выпаривали до объема 50 мл, затем помещали фарфоровую чашку, прибавляли 30 г прокаленного песка, перемешивали и выпаривали на водяной бане. Сухой остаток переносили в бумажную гильзу прибора Сокслета и проводили экстракцию петролейным эфиром.

Для контроля точности анализа проводили спектрофотометрирование твердого осадка и спектральным методом анализа убеждались в отсутствии производных жирных кислот. В случае их присутствия в пробе корректировали результаты измерений с применением поправочного коэффициента от 1,05 до 1,2 в зависимости от интенсивности полос поглощения жирнокислотных соединений в ИК-спектрах полученных осадков [99].

Методика проведения спектральных исследований осадков включает операции фильтрации, промывки дистиллированной водой и сушки под вакуумом при

комнатной или повышенной температуре [84]. В ряде случаев, когда продуктами химических реакций являются вещества в весьма тонком коллоидно-дисперсном состоянии, применялась операция предварительной экстракции пробы гексаном, отделение экстракта, его высушивание и спектрофотометрирование [185].

В случае совместного образования осадков неорганических и органических соединений проводилась первоначальная экстракция органической фазы гексаном. После этого осадки фильтровались, промывались, высушивались под вакуумом. Затем высушенная твердая фаза отделялась от фильтровальной бумаги и истиралась в агатовой ступке. Далее из полученных экстрактов при температуре  $30^{\circ}\text{C}$  удалялся избыток экстрагента и полученная фаза полужидкой консистенции смешивалась с измельченной пробой.

Полученные смеси переносились в кювету, дно которой выполнено из запрессованной таблетки KBr. Затем проводилось досушивание пробы при температуре до  $50^{\circ}\text{C}$  и ее спектрофотометрирование на инфракрасном спектрофотометре.

### **2.3. Рентгеноструктурный анализ состава минеральных объектов**

Рентгеновская порошковая дифрактометрия позволяет качественно и количественно определять различные фазы в их смеси на основе анализа дифракционной картины, создаваемой при облучении исследуемого образца рентгеновскими лучами [179]. Преимуществами данного метода являются высокая достоверность и экспрессность. Метод дифрактометрии дает сведения непосредственно о структуре вещества. Данный метод требует малого количества вещества (до 0,1 г), причем анализ проводят без разрушения образца. Метод дифрактометрии позволяет оценить несколько фаз в смеси.

При проведении измерений образец располагают в центре окружности, по которой движется рентгеновская трубка (рисунок 2.1). Образец вращается одновременно со счетчиком, и поверхность образца расположена по касательной к окружности фокусировки рентгеновской трубки.

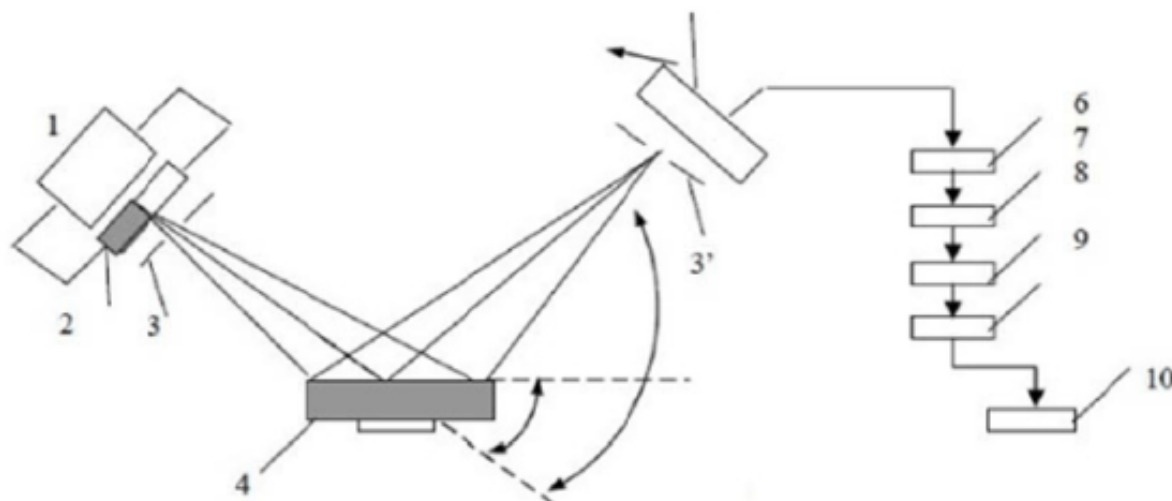


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра: 1 – источник напряжения; 2 – рентгеновская трубка; 3, 3' – диафрагмы; 4 – исследуемый образец; 5 – счётчик квантов; 6 – фотоэлектронный умножитель; 7 – электронный усилитель; 8 – дискриминатор; 9 – контроллер; 10 – управляющий компьютер

Источником рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки (с вакуумом  $10^{-5} - 10^{-6}$  мм. рт. ст.). Данный метод весьма результативен при измерении составов порошковых материалов, в частности молибденита флотационной крупности (-40+0 мкм). Важным фактором, определяющим чувствительность метода, является размер кристаллов исследуемого вещества. Порошок, состоящий из крупных кристаллов, как правило, дает нечеткие, малоинтенсивные рентгенограммы. Поэтому было обращено особое внимание на тщательность растирания порошка. Растирание порошка проводили в специальной агатовой ступке агатовым пестиком (для исключения загрязнения пробы). Оптимальный размер зерен составляет около 5 – 10 мкм. Вместе с тем не целесообразно сильно переизмельчать пробу, так как это приводит к нарушению кристаллической структуры препарата и ухудшению качества рентгенограммы. В случае, если размер кристаллов меньше 0,1 мкм, то интерференционные линии будут размыты (уширение полос спектра), а при малом количестве фазы линии будут сливаться с фоном [179].

Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на измерении дифракционных отражений в исследуемом многофазном поликристаллическом образце.



В настоящее время используют два метода регистрации рентгеновского излучения: фотографический (использующий специальную пленку) и ионизационный (использующий различные типы детекторов). Достоинства ионизационного метода, выбранного нами и реализованного на дифрактометре ДРОН-4-13 (рисунок 2.2), являются - быстрота получения рентгенограммы для фазового и структурного анализа, более простой расчет рентгенограмм, простое и точное определение интегральной интенсивности [179].



Рисунок 2.2 - Рентгеновский дифрактометр ДРОН-4-13

Для определения массовой доли металлов на поверхности минералов применяют метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Он основан на явлении внешнего фотоэффекта. Спектры РФЭС получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии. Исследуемые электроны эмитируются по всей глубине проникновения используемого мягкого рентгеновского излучения в исследуемый образец (обычно порядка 1 мкм, что очень много по сравнению с размерами атомов и молекул). Однако, выбитые рентгеновскими квантами электроны поглощаются

исследуемым веществом настолько, что эмиттированные на глубине около  $100 \text{ \AA}$  они уже не могут достичь поверхности, испуститься в вакуум и, соответственно, быть детектированными прибором. Именно поэтому методом РФЭС можно собрать информацию о самых верхних (около 10-30) атомных слоях образца без информации о его объеме.

Качественный и количественный анализ проводится на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI-5500VersaProbeII (рисунок 2.3). Источник возбуждения – монохроматизированное  $\text{Al K}\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$ ) мощность – 50 Вт, диаметр 200 мкм. Область анализа –  $800 \times 200 \text{ мкм}^2$ , глубина анализа – 1-3 нм.



Рисунок 2.3 - Общий вид рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI-5500

Использование РФЭС анализа позволяет также определить элементный состав и химическое состояние меди на поверхности минералов.

#### **2.4. Методы ИК-спектроскопии при исследовании минералов, продуктов осаждения и экстракции**

Анализ вещества методом ИК-спектроскопии - наиболее часто использующийся метод качественного и количественного анализа при исследовании объектов

обогачительных процессов. Это обусловлено как простотой метода, так и обширной информацией, получаемой об исследуемом веществе [66,87,137,204]. Этот метод применим как для минералов, так и для анализа выделенных из водных сред осадков или экстрагируемых органических веществ [87,204].

Инфракрасную область спектра условно подразделяют на ближнюю (0,74 – 2,5 мкм), среднюю (2,5 – 50 мкм) и далекую (50 – 2000 мкм). Пропускание ИК-излучения через вещество сопровождается поглощением на частотах, совпадающих с колебательными и вращательными частотами молекул, а также с характеристическими частотами кристаллической решетки. В результате поглощения интенсивность ИК-излучения на этих частотах уменьшается, и образуются так называемые пики поглощения [12].

Связь между интенсивностью  $I$  прошедшего излучения, интенсивностью  $I_0$  падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество, определяется законом Бугера – Ламберта – Бера. Мощность пучка, вышедшего из вещества толщиной ( $l$ ), согласно этому закону имеет вид:

$$I(l) = I_0 \cdot e^{-\chi \cdot l}, \quad (2.6)$$

Где  $\chi$  - удельный показатель поглощения света.

Величина показателя поглощения  $\chi$  зависит от природы вещества и от длины волны ИК-излучения.

Инфракрасный спектр представляют графически в виде зависимости от частоты  $\nu$  или волнового числа  $\lambda$  оптических величин, характеризующих поглощающее вещество. Строят зависимости коэффициента пропускания; коэффициента поглощения; оптической плотности. Основные анализируемые характеристики ИК-спектра - это характеристики полос поглощения: положение, ширина, форма. Эти параметры определяются природой вещества, зависят от его агрегатного состояния, температуры, давления и др.

В большинстве случаев ИК-спектр индивидуален и легко отличим от спектров других молекул. Положение пиков поглощения характерно для определенных групп атомов, а его интенсивность пропорциональна их концентрации [12]. Поэтому

измерение интенсивности поглощения дает информацию о количестве данного компонента в составе образца. По своим возможностям метод универсален. Исследуемые образцы могут быть любого фазового состояния. Образцы могут быть органическими или неорганическими [203]. В обычных условиях для ИК-излучения абсолютно прозрачны одноатомные газы и неполярные молекулы (Ne, He).

В нашем исследовании регистрацию ИК-спектров поглощения минералов, продуктов осаждения и экстракции проводили на спектрофотометре SPECORD IR-75 (Германия). Спектрофотометр содержит источник непрерывного теплового излучения, монохроматор и неселективный приемник излучения. Кювета с исследуемым веществом помещается в рабочую зону перед входной щелью. Поток ИК-излучения делится на два отдельных луча, один из которых проходит через кювету сравнения. Спектрофотометр SPECORD 75 IR (рисунок 2.4) регистрирует ИК-спектры пропускания (поглощения) исследуемых веществ в диапазоне волновых чисел 400 - 4000 см<sup>-1</sup>



Рисунок 2.4 - Общий вид спектрофотометра SPECORD 75 IR

Другой использованной в работе методикой исследований является метод ИК-Фурье-спектроскопии. Основным элементом инфракрасного спектрометра с Фурье-преобразованием является интерферометр Майкельсона. При работе прибора луч когерентного света падает на светоделитель и делится два луча примерно одинаковой

интенсивности (рисунок 2.5). Каждый из этих лучей отражается от определенного зеркала и затем возвращается на светоделитель. Здесь лучи объединяются, создают интерференционную картину, которая регистрируется на детекторе. Одно из зеркал в интерферометре является подвижным и его положение постоянно изменяется. За счёт этого возникает изменяющаяся разность хода лучей, что приводит к положительной или отрицательной интерференции [84,87].

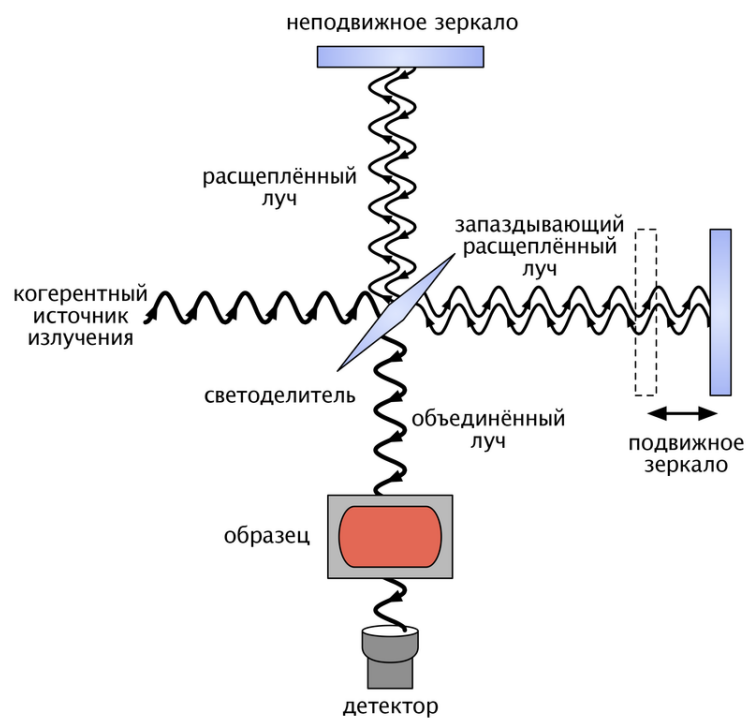


Рисунок 2.5 - Принцип работы инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье по принципу интерферометра Майкельсона

При прохождении монохроматического излучения через интерферометр, формируемый сигнал имеет вид синусоиды, частота которой пропорциональна волновому числу. Получаемая интерферограмма преобразуется в ИК-спектр при помощи преобразования Фурье [12].

В отличие от дисперсионных спектрометров образец располагается между интерферометром и детектором. ИК-Фурье-спектрометры обычно работают в однолучевом режиме, когда поочередно записываются спектры с образцом и без него, а их разность и является спектром поглощения образца [87].

Метод позволяет осуществлять съемку ИК-спектров поглощения в диапазоне частот от 20 до 40000  $\text{см}^{-1}$ , а также рамановских спектров комбинационного рассеяния в диапазоне частот от 50 до 3500  $\text{см}^{-1}$ . Как и в обычной ИК-спектроскопии, на данной установке определяются функциональные группы в молекуле вещества; проводятся различные анализы исследуемых веществ, в том числе, количественный анализ, метод мультиоценки и т.д.

Для исследования применяется ИК-Фурье-спектрометр Nicolet 380 (рисунок 2.6). Прибор укомплектован набором приставок, позволяющих повысить экспрессность и качество анализа.



Рисунок 2.6 . Общий вид ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380

## **2.5. Методы оптической спектроскопии растворов и коллоидных систем**

Методы оптической спектроскопии остаются основными при прямом и косвенном анализе ионно-молекулярного состава водных объектов [84,203].

Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ - спектроскопия, УФС), предполагает получение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области. УФС при длине волны меньше 185нм называют вакуумной, так как в этой

области УФ излучение поглощается кислородом и необходимо применять вакуумные или наполненные непоглощающим газом анализаторы [203].

При облучении УФ-излучением вещество, как правило, не разрушается и не изменяется. Это позволяет получать данные о его составе или структуре. В УФ-области проявляются преимущественно электронные спектры, то есть положение полос поглощения определяется разностью энергий электронных состояний атомов и молекул.

В УФ-области находятся также характерные электронно-колебательные полосы целых молекул, что широко используют в химическом анализе. Появление полос связано с переходами электронов между связывающими и несвязывающими  $\pi^*$ - и разрыхляющими  $n^*$ -орбиталями (молекулярные спектры) [84], что позволяет использовать УФ спектроскопию для анализа электронного строения молекул, влияния заместителей на химические свойства, определения параметров поверхности, энергии возбужденных состояний молекул путем отнесения полос поглощения УФ-спектров к определенным электронным переходам.

Для насыщенных углеводородов возможны переходы, требующие больших энергий, и их полосы лежат в области вакуумного УФ [203]. Для ненасыщенных органических соединений характерны переходы, проявляющиеся при длинах волн 165-200нм. Наличие в молекулах сопряжений, алкильных или др. заместителей приводит к смещению полос в длинноволновую область [84].

Наличие интенсивных характеристических полос в УФ-спектрах химических соединений используется для их идентификации и количественного определения.

При анализе флотационных систем весьма важным является оперативный анализ реагентов, в первую очередь собирателей. В нашей работе стояла задача определения продуктов взаимодействия серосодержащих соединений, в частности эфиров ксантогеновых кислот, с металлами. Диалкилсульфиды имеют полосу поглощения в области 210нм и плечо при 230нм. Тиокарбонильная группа ( $C=S$ ) аналогично карбонильной группе имеет  $n^*$ -переход, а соответствующие полосы поглощения расположены в более длинноволновой области. Полоса  $n^*$ -перехода лежит в интервале 300–330нм, а полоса  $\pi^*$ -перехода – в интервале 230–260нм [12].

Сульфоксидные соединения характеризуются интенсивной полосой при 210нм. Эту полосу относят к  $n^*$ -переходу.

Особенностью процессов обогащения медно-молибденовых руд является применение неионогенных собирателей на основе ксантогеновых эфиров. В авторском свидетельстве [163] предложен способ количественного определения эфиров ксантогеновых кислот. Данный способ заключается в растворении анализируемой пробы в ацетоне и измерении оптической плотности полученного раствора при длине волны 355-358нм.

Для проведения исследований нами использовались приборы: Спектрофотометр ПЭ-5400УФ и Фотоэлектродориметр КФК-3, которые предназначены для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкостей с целью определения растворенных в них компонентов (рисунок 2.7а).

Спектральный диапазон спектрофотометра ПЭ-5400УФ составляет 190-1000нм. Источник света в спектрофотометре - дейтериевая и галогенная лампы [185]. Погрешность установки длины волны: не более  $\pm 1$ нм. Воспроизводимость установки длины волны:  $\pm 0,5$ нм. Пределы допускаемой абсолютной погрешности при измерении спектральных коэффициентов направленного пропускания, не более:  $\pm 0,5$  %Т (315-1000нм) и  $\pm 1,0$  %Т (190-315нм).



Рисунок 2.7 - Внешний вид спектрофотометра ПЭ-5400УФ (а) и Фотоэлектродориметра КФК-3 (б)

Для исследования в области видимой части спектра использовали фотоэлектродориметр КФК-3 (рис. 2.7б), который предназначен для измерения коэффициентов пропускания (оптической проницаемости) или оптической плотности



цветных растворов с целью определения по калибровочному графику концентрации вещества в растворах. Спектральный диапазон работы КФК-3 от 315 до 990нм [99].

Принцип действия фотоэлектроколориметров основан на сравнении светового потока, прошедшего через бесцветный растворитель ( $\Phi_0$ ), и светового потока, прошедшего через окрашенный раствор ( $\Phi$ ).

Световые потоки  $\Phi_0$  и  $\Phi$  фотоприемника преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются микроЭВМ прибора и высвечиваются на цифровом табло в виде оптической проницаемости ( $\Pi$ , %).

При прохождении света через раствор свет или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения судят о природе и концентрации анализируемого вещества. В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера зависимость изменения интенсивности потока света, прошедшего через раствор, от концентрации окрашенного вещества в растворе пропорциональна концентрации анализируемого иона [84].

После изменения интенсивности потока света определяют концентрацию анализируемого вещества. Основным показателем для определения концентрации цветных растворов является оптическая плотность раствора ( $d$ ) или противоположная ей величина – оптическая проницаемость раствора ( $\Pi$ ), она выражается в % и для оптически прозрачных растворов равна 100 %.

При исследовании коллоидных систем весьма важным является контроль образования (растворения) ионогенной или неионогенной неорганической или органической фазы. Для фотометрии коллоидов применяют турбидиметрический и нефелометрический методы анализа. Используемые методы позволяют определить количества веществ, находящихся во взвешенном состоянии, что обеспечивается путем измерения интенсивности прохождения (турбидиметрический метод) или рассеивания (нефелометрический метод) света в пробе. Для измерений турбидиметрическим методом применяют фотометры различных типов, например, с синим светофильтром, а также специальные приборы – мутномеры. Данный метод пригоден для измерения концентраций вещества порядка несколько частей на миллион (ppm), однако точность измерений меньше, чем при фотометрии [84].

Для измерения содержания элементов, входящих в состав твердых и жидких веществ, порошков, пленок и материалов, область применения: металлургическая,

горнодобывающая, химическая, нефтехимическая, электронная и другие отрасли промышленности, а также научно - исследовательские лаборатории и лаборатории контроля качества применяют рентгенофлуоресцентный спектрометр MiniPal, который обеспечивает анализ химического состава твердых и жидких образцов от Na до U.

Спектрометр рентгенофлуоресцентный модели MiniPal состоит из источника рентгеновского излучения, устройства для установки исследуемых образцов, приемника вторичного излучения и электронных блоков. В качестве источника рентгеновского излучения используется рентгеновская трубка.

Возбужденное в образце вторичное (характеристическое) излучение попадает на детектор (кремний-литиевый полупроводниковый счетчик, охлаждаемый холодильником на эффекте Пельтье), сигнал с которого обрабатывается многоканальным анализатором. Для определения легких элементов (от натрия до кальция) в жидкостях анализатор снабжен системой гелиевой продувки камеры для образцов. Управление процессом измерения осуществляется от внутреннего контроллера и IBM совместимого компьютера с помощью специального программного комплекса. Прибор оснащен автосемплером, обеспечивающим автоматическую подачу 12 проб.

## 2.6. Потенциометрические методы анализа

Измерение концентрации ионов в водных растворах производится потенциометрическим методом при помощи ионоселективных электродов. Данный метод включает измерение разности потенциалов (э.д.с.) измерительного электрода и электрода сравнения в анализируемом растворе [62].

Зависимость э.д.с. электродной системы от активности определяемого иона без описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + S \lg X, \quad (2.7)$$

где:  $E$  - разность потенциалов между измерительным и вспомогательным электродами, мВ;  $E_0$  - э.д.с. электродной системы в начальной точке диапазона измерений, мВ;  $S$  - угловой коэффициент наклона электродной функции. Логарифм концентрации иона определяется по уравнению:

$$pX = -\lg a, \quad a = kC, \quad (2.8)$$

где:  $a$  - активность или эффективная концентрация свободных ионов в растворе,  $C$  - молярная концентрация,  $k$  - коэффициент активности.

Постоянство коэффициента активности ( $k$ ) возможно при одинаковой ионной силе анализируемого и калибровочного растворов, что достигается путем добавления фонового электролита. Угловой коэффициент ( $S$ ) остается постоянным при постоянной температуре [62].

При работе анализаторов строят градуировочный график зависимости э.д.с. электродной системы от концентрации ионов в стандартных растворах и последующего нахождения концентрации иона в анализируемом растворе по измеренному значению э.д.с. электродной системы.

Градуировочный график в приборе строится автоматически на основе введенных в него значений э.д.с. электродной системы и значений  $pX$  при калибровке иономера в двух и более стандартных растворах.

Значение концентрации иона рассчитывается автоматически, с использованием уравнения:

$$C = M 10^{-pX}, \quad (2.9)$$

где  $C$  - концентрация, г/дм<sup>3</sup>;  $M$  - молярная масса иона, г/моль

Примененный в работе комплекс потенциометрии Эксперт 001 (рисунок 2.8а) позволяет измерять активность, молярную и массовую концентрации ионов, окислительно-восстановительный потенциал ( $Eh$ ) среды, температуру, концентрации растворенного кислорода.

Анализаторы лабораторные серии АНИОН 4100 (рисунок 2.8б) предназначены для определения состава водных сред электрохимическими методами: потенциометрии, кондуктометрии и амперометрии. Измерительные каналы анализаторов обеспечивают измерение окислительно-восстановительного потенциала, величины  $pH$  ( $pX$ ), молярной и массовой концентраций ионов, удельной электропроводности и минерализации растворов, концентрации растворённого

кислорода, а также условий проведения анализов - атмосферного давления, температуры.

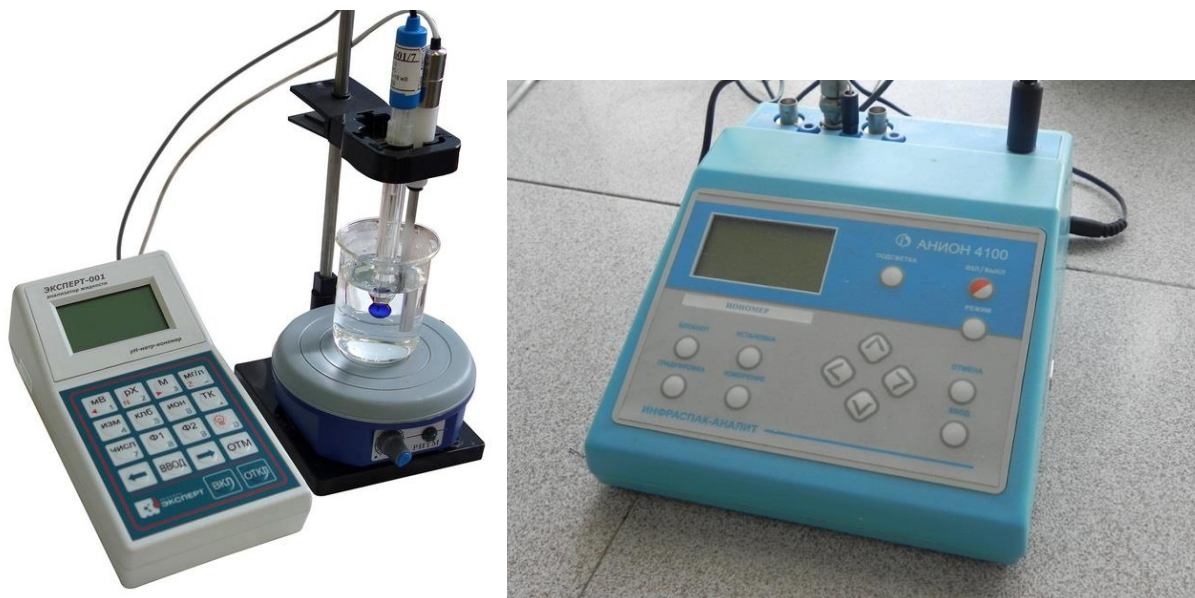


Рисунок 2.8 - Анализаторы Эксперт -001(а) и Анион 4100 (б)

## 2.7. Вольт-амперометрический анализ окислительных процессов

Вольт-амперометрический анализ окислительных процессов на минералах предполагает определение тока самопроизвольной коррозии. Рассматриваемой как равенство анодного и катодного токов электрохимической реакции. В водных средах анодная и катодная поляризация электродов проявляются, как правило, при плотностях тока, превышающих коррозионный ток металла. Определяя на опыте (рисунок 2.9) анодную и катодную поляризацию металла в зависимости от плотности тока, можно по пересечению прямолинейных участков идеальных поляризационных кривых найти  $i_{\max}$  - плотность максимального коррозионного тока [54]:

$$\Delta m = i_{\max} \eta \tau \frac{A}{26,8n} \quad (2.10)$$

где  $\tau$  - время, (когда коррозия принимает примерно постоянное значение через промежуток времени  $\gamma$ );  $A$  - атомная масса;  $n$  - степень окисления катионов;  $z$  - выход металла по току [31].

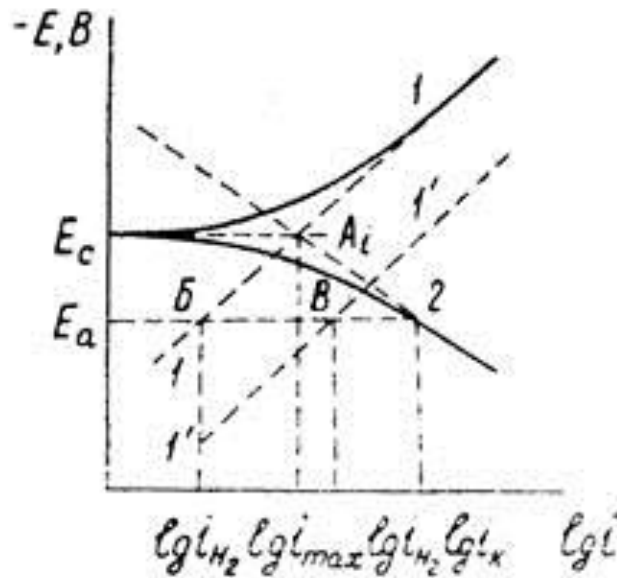


Рисунок 2.9 - Определение плотности коррозионного тока

Поскольку окисление сульфидных минералов является сложным, многостадийным процессом, необходимо определить стадию, закономерности которой будут определять характеристики окислительного процесса в целом. Согласно данным большинства исследователей, лимитирующей стадией процесса окисления большинства сульфидных минералов является стадия передачи заряда от окислителя акцепторным центрам на поверхности этого минерала [54,209]. В соответствии с этим скорость окисления сульфидных минералов зависит от энергии активации реакции, сопровождающейся передачей электрона, разности свободных энергий образования окисленных и восстановленных компонентов, их концентрацией [15,60,123,233].

В работе [209] предложена расчетная зависимость, связывающая скорость окисления минералов с параметрами электродного процесса и окислительно-восстановительной системы. Согласно полученным данным скорость окисления сульфидов свинца, цинка, меди и железа описывается зависимостью

$$V = K * S * [O_2]^{1/2} [OH^-]^m \quad (2.11)$$

где:  $S$  - поверхность минерала,  $m^2$ ,  $K$  - константа скорости реакции.

Константа скорости реакции рассчитывается по уравнения Аррениуса [54].

В работе [85] скорость окисления сульфидных минералов определяли по вольтамперограммам анодного окисления минералов, полученных в потенциодинамическом режиме. Скорость окисления минералов по коррозионному механизму может быть представлена в виде продолжительности окисления монослоя поверхности минерала  $T_{ок}$  [85]. Расчетная зависимость имеет вид:

$$T_{ок} = C/V = (N_a^{-1} p/M)^{2/3} / V, \quad (2.12)$$

где:  $C$  - поверхностная концентрация соединения,  $моль/м^2$ ;  $V$  - поверхностная скорость окисления,  $моль/м^2с$ ;  $N_a$  - число Авогадро,  $моль^{-1}$ ;  $p$  - плотность минерала,  $кг/м^3$ ;  $M$  - молекулярная плотность минерала,  $кг моль /м^3$ .

Скорость окисления монослоя поверхности минерала по электрохимическому механизму ( $T_{эx}$ ) может быть рассчитана по величинам тока коррозии с использованием следующего уравнения [85,117]

$$T_{эx} = g n c / J_k = (g n / J_k)(N_a p/M)^{2/3}, \quad (2.13)$$

где:  $g$  - количество электричества, протекающее через систему, в которой по одноэлектронной реакции выделяется 1 моль вещества;  $n$  - число электронов, участвующих в реакции;  $J_k$  - плотность тока коррозии,  $а/м^2$ .

Число электронов, принимающих участие в реакции окисления сульфидного минерала составляет 2 - 4 для нейтральных и слабощелочных сред, что обусловлено окислением серы минерала преимущественно до  $S^0$  и  $S_2O_3^{2-}$ , и 6 - 9 - для сильнощелочных сред (при окисление серы до  $SO_3^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  ионов).

Анализ результатов расчетов продолжительности окисления монослоя поверхности сульфидных минералов показывает, что скорости окисления минералов в щелочной среде ( $pH = 11,5$ ) в 3 - 300 раз превышают соответствующие значения для нейтральной и слабощелочной среды ( $pH = 8,5$ ). Сопоставление рассчитанной

продолжительностей окисления монослоя сульфидных минералов с продолжительностью циклов измельчения и коллективной флотации (30 - 60 мин.) позволил авторам работы [117] сделать вывод о вероятности сохранения в циклах измельчения не окисленной поверхности минерала. Проведенное сопоставление этих параметров для циклов разделения сульфидных концентратов позволило заключить, что вероятность сохранения не окисленной поверхности минералов крайне мала и что на поверхности минералов будет существовать пленка окисленных соединений, определяющих поверхностные свойства и флотируемость минералов [97,98,117].

В наших исследованиях для снятия коррозионных кривых использован потенциостат-гальваностат Р40-Х с трехэлектродной ячейкой (рисунок 2.10). Принцип действия потенциостатов-гальваностатов типа Р основан на обеспечении заданного закона изменения потенциала или тока при электрохимических измерениях путем формирования регулируемых и стабилизированных напряжения и силы постоянного тока, которые не зависят от процессов, происходящих в электрохимической ячейке.



Рисунок 2.10 - Потенциостат-гальваностат Р40-Х с трехэлектродной ячейкой

Приборы могут функционировать в режиме стабилизации напряжения (режим потенциостата) или в режиме стабилизации тока (режим гальваностата). Регулировка выходных напряжения и силы тока осуществляется независимо на основе сигналов обратной связи, поступающих с электродов электрохимической ячейки и обрабатываемых микроконтроллером, который формирует управляющие сигналы для встроенного источника напряжения и тока. Приборы позволяют работать по двух, трех

или четырехэлектродной схемам подключения к электрохимической ячейке Э-1С (рисунок 2.11) [54].

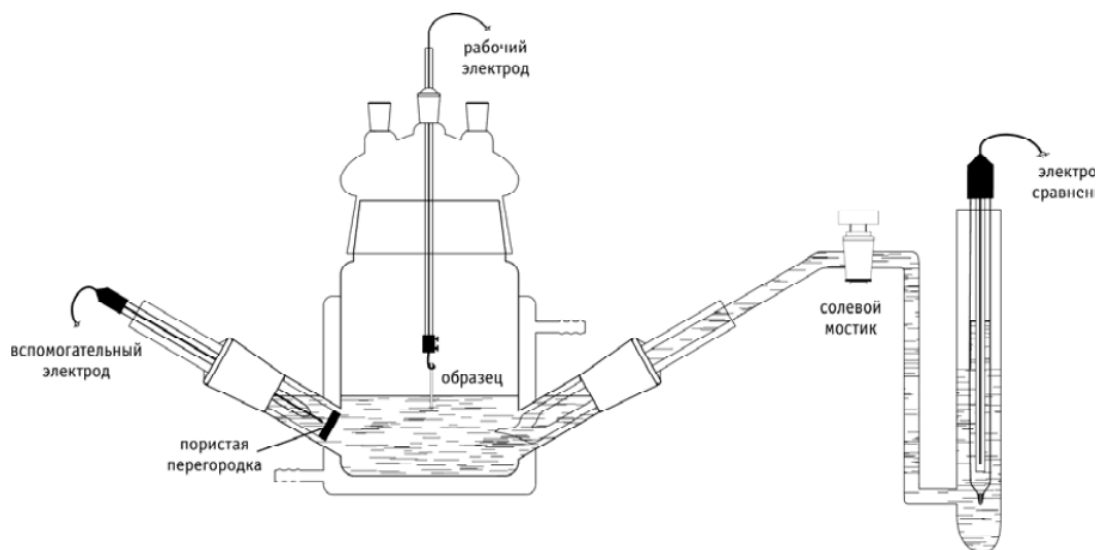


Рисунок 2.11 - Схема трехэлектродной ячейки Э-1С для вольт-амперометрических измерений

Перед выполнением экспериментов стеклянные части ячейки аккуратно промывают водопроводной водой и тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Собирают ячейку (рисунок 2.11) и заполняют ее наполовину исходным. Капилляр солевого мостика заполняют до крана рабочим раствором, а часть, примыкающую к емкости электрода сравнения — насыщенным раствором хлорида калия. В емкость солевого мостика помещают хлорсеребряный электрод сравнения. Электрод с исследуемым образцом закрепляют так, чтобы он был погружен в рабочий раствор на 2–5 мм. Важным условием является неизменность площади исследуемого образца.

Кроме потенциодинамических режимов для исследования поведения металлов и минералов в растворе используют потенциостатические режимы, в частности получают кривые спада потенциала. Изучение кривых спада потенциала позволяет определить характер соединений, образующихся на поверхности. Кривые спада пиритного электрода, исследованные Яшиной Г.М. [209] в частности позволили определить условия пассивации минерала продуктами окисления.



## 2.8. Методики технологических исследований

Лабораторные технологические исследования проводились на специальном оборудовании, предназначенном для исследований на обогатимость рудного сырья. Дробление руды проводили на дробилке КИД - 60, обеспечивающий уменьшение крупности руды с 20 до 1,8 мм в один прием. Полученная крупность руды приемлема для ее измельчения в лабораторных мельницах на рольганге.

При подготовке дробленной руды к флотации, а также для доизмельчения промпродукта использовали установку, включающую мелющий барабан, установленный на рольганге. Такие лабораторные мельницы применяются для сухого и мокрого помола проб материалов в условиях лаборатории или небольшого производства.

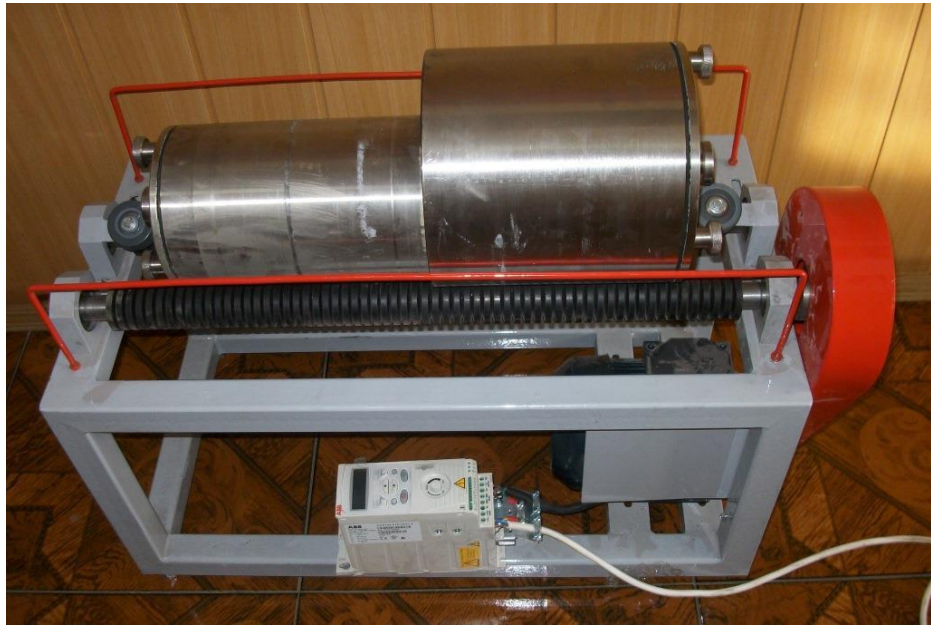
Данная установка предназначена для вращения измельчающих емкостей в горизонтальном состоянии, в том числе для измельчения проб сухого рудного материала (рисунок 2.12а). В качестве измельчающей среды использовались стержни диаметром 18 мм или шары диаметром 16-25 мм.

Лабораторные мельницы были использованы для размола руд, промпродуктов и коллективного концентрата. При подготовке мономинеральных проб использовали фарфоровую мельницу с фарфоровой измельчающей средой.

Конструктивно мельница представляет собой раму, сваренную из стального профиля, на которой установлены два покрытых специальной термостойкой резиной вала, один из которых является приводным (рисунок 2.12а). Приводной вал передает вращательное движение размольному барабану.

В зависимости от диаметра размольного барабана расстояние между валами подлежит регулировке. На одном из валов закреплены упорные ролики для предотвращения осевого смещения барабана во время вращения. Кроме того, до начала размола рекомендуется выставить привод лабораторной мельницы по уровню относительно поверхности пола. Для этой цели на приводе мельницы установлены регулируемые опоры.

А)



Б)

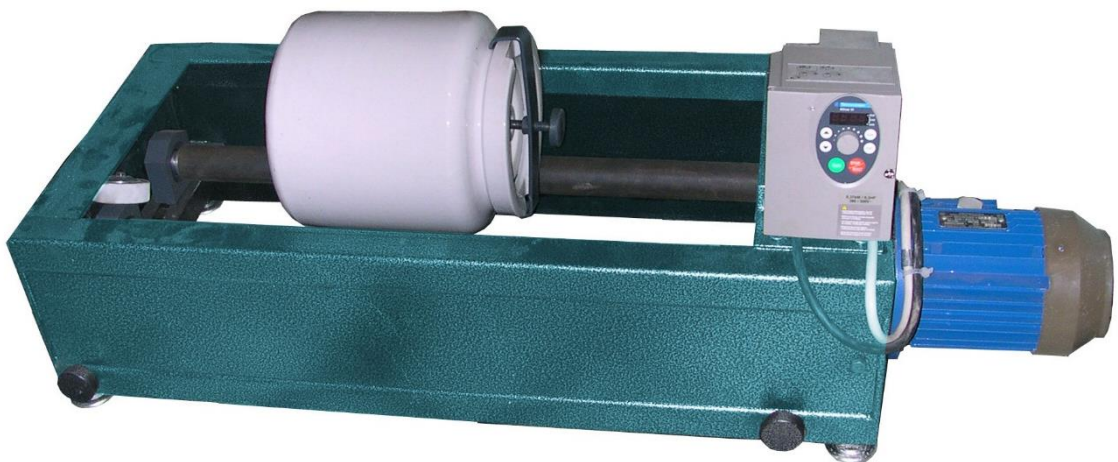


Рисунок 2.12 - Лабораторные мельницы на рольганге: а - с металлическим барабаном и измельчающей средой; б – с фарфоровым барабаном и измельчающей средой

Для помола материала в барабан закладываются мелющие тела в форме шаров из уралита или нержавеющей стали. Диаметр шаров и их количество рассчитываются исходя из объема барабана.

Заполнение барабана мелющими телами, измельчаемым продуктом и (или) жидкостью осуществляется непосредственно в зафиксированный в вертикальном положении барабан, после чего он закрывается крышкой через прокладку. Крышка

барабана имеет надежный и герметичный механизм запираания. Мельница лабораторная работает по тому же принципу, что и большие промышленные мельницы сухого или мокрого помола, используя ударно-истирающее воздействие мелющих тел и стенок размольного барабана на измельчаемый материал.

Для подготовки проб и контроля результатов измельчения использовали вибрационный рассеиватель сыпучих материалов на фракции ВР-300, представляющий собой набор сит с поддоном, который устанавливается на виброприводе. Исходный материал загружается в верхнее сито, закрывается крышкой. Комплект фиксируется при помощи устройства крепления. После включения комплект сит совершает возвратно-поступательные винтовые колебания; при которых материал перемещается по ситам. Частицы размером менее отверстий в поверхности сита просеиваются и попадают на расположенное ниже сито, где цикл повторяется. В результате рассеиваемый материал распределяется на классы заданной крупности.

Основным флотационным оборудованием являлись флотационные машины с различным объемом камер. Для мономинеральной флотации использовали флотомашину ФМЛ-1 с объемом камер от 100 до 500 мл.

Машина флотационная ФМЛ 1 (рисунок 2.13) предназначена для проведения исследований обогатимости различных руд методом пенной флотации при содержании твердого в пульпе до 40% по массе и крупностью менее 0,074 мм свыше 50% при рН от 2 до 12.

Флотационные исследования на медно-молибденовой руде проводились при использовании камер объемом 1 л и на навеске 300 г. Опыты по молибденовой флотации проводились на полученном медно-молибденовом концентрате в камере объемом 100 мл.

Разовый флотационный опыт проводился следующим образом. В мельницу загружали руду. При этом поддерживалось соотношение Т:Ш = 1:10. Измельченную руду в виде водной пульпы загружали в камеру флотационной машины. Количество загруженных реагентов вычисляли по нормам удельного расхода. Перед опытом измеряли значение рН и Eh. После подачи реагентов в соответствии с режимом осуществляли флотацию по схеме с определением времени флотации в каждой операции и значения рН. Все полученные продукты флотации собирали в отдельные приемники, высушивали, взвешивали, отбирали пробы на химический анализ.



Рисунок 2.13 - Машина флотационная ФМЛ 1

Элементный анализ руд и концентратов при лабораторных исследованиях проводился рентгенофлюоресцентным или химическими методами. Определение молибдена в минеральном сырье и оборотной воде в лабораторных и промышленных условиях проводилось фотоколориметрическим методом в виде роданидного комплекса.

Для проверки результатов расчетов была использована лабораторная установка, моделирующая процессы взаимодействия жидкой и твердой фаз в складированных хвостах и отвалах (рисунок 2.14). Установка обеспечивает поддержание необходимого режима фильтрации жидкой фазы через твердую фазу, имитирующую флотационные хвосты или породу. Крупность твердой фазы, ее минеральный состав подбирались в соответствии со значениями параметров, характерными для промышленных хвостов и отвалов. Скорость фильтрации регулировалась в интервале от 0 до 1 мм в мин.

Исходный промывной раствор содержал 0,5 г/л сульфата натрия и в качестве регулятора среды определенное количество серной кислоты или гидроксида натрия. Раствор может находиться в контакте с воздухом, или, напротив, может быть полностью изолирован от воздуха, чем обеспечивается поддержание в нем заданных концентраций кислорода и углекислоты.

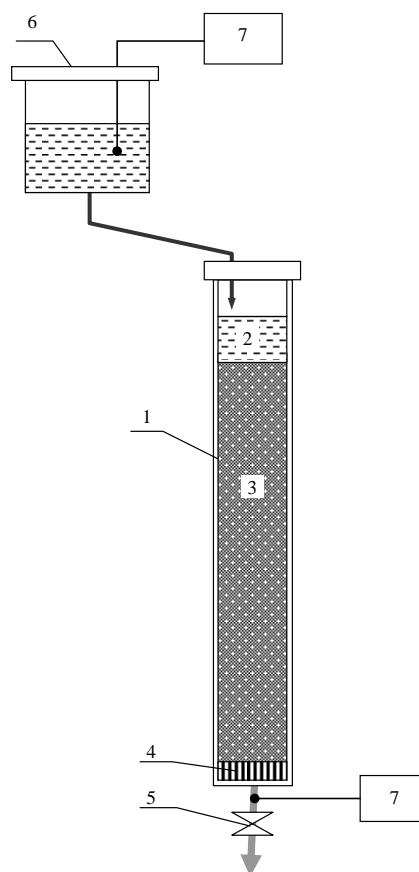


Рисунок 2.14 - Схема установки для исследования процесса выщелачивания хвостов и отвалов 1 – колонна; 2 - избыток промывного раствора; 3 – проба хвостов или породы; 4 – фильтр; 5 – клапан разгрузки фильтрата; 6 – бак для выщелачивающего реагента; 7 – датчик рН.

Контроль параметров выщелачивания, в том числе промывного раствора, проводился с использованием лабораторного кислородомера-иономера «Эксперт-001» и вольтамперометрического анализатора «Экотест ВА».

Лабораторные опыты по очистке оборотной воды в лабораторных условиях проводили в Экстракторе ЭЛ-1 в выбранном режиме перемешивания. Экстрактор лабораторный ЭЛ-1 предназначен для экстракционного концентрирования различных органических и неорганических веществ (нефтепродуктов, фенолов, хлорорганических соединений, тяжелых металлов и других загрязняющих веществ) из проб воды любыми органическими растворителями. Осадки отделяли от основного раствора и подвергали анализу. Одновременно контролировались изменения в составе водной фазы.



Рисунок 2.15 - Лабораторный экстрактор ЭЛ-1

Укрупненные исследования по влиянию параметров оборотной воды на показатели коллективного цикла флотации проводились на непрерывной обогатительной установке исследовательского отдела обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт». Непрерывная обогатительная установка включает щековую дробилку СМ-165 А, валковую дробилку, инерционный грохот ГИЛ-11, шаровую мельницу МШР 90\*90, гидроциклон ГЦ-50, десятикамерную флотомашину 94Б-ФЛ, мельницу доизмельчения МЛ-40. Схема установки принципиально соответствовала схеме рудоподготовки и коллективной флотации медно-молибденовых руд на 5 секции (рисунок 2.16).

Методика анализа продуктов обогащения при проведении укрупненных лабораторных исследований включала отбор представительной пробы твердой фазы исследуемой пульпы сливов классификации промпродуктового цикла.

Из исследуемого потока при помощи секторного пробоотборника отбирались разовые пробы массой от 100 до 200 г. Общее количество разовых проб составляет не менее 2. При проведении испытаний на обогатительной фабрике содержания меди, железа и молибдена в рудах, концентратах и промпродуктах проводили рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе MiniPAL.

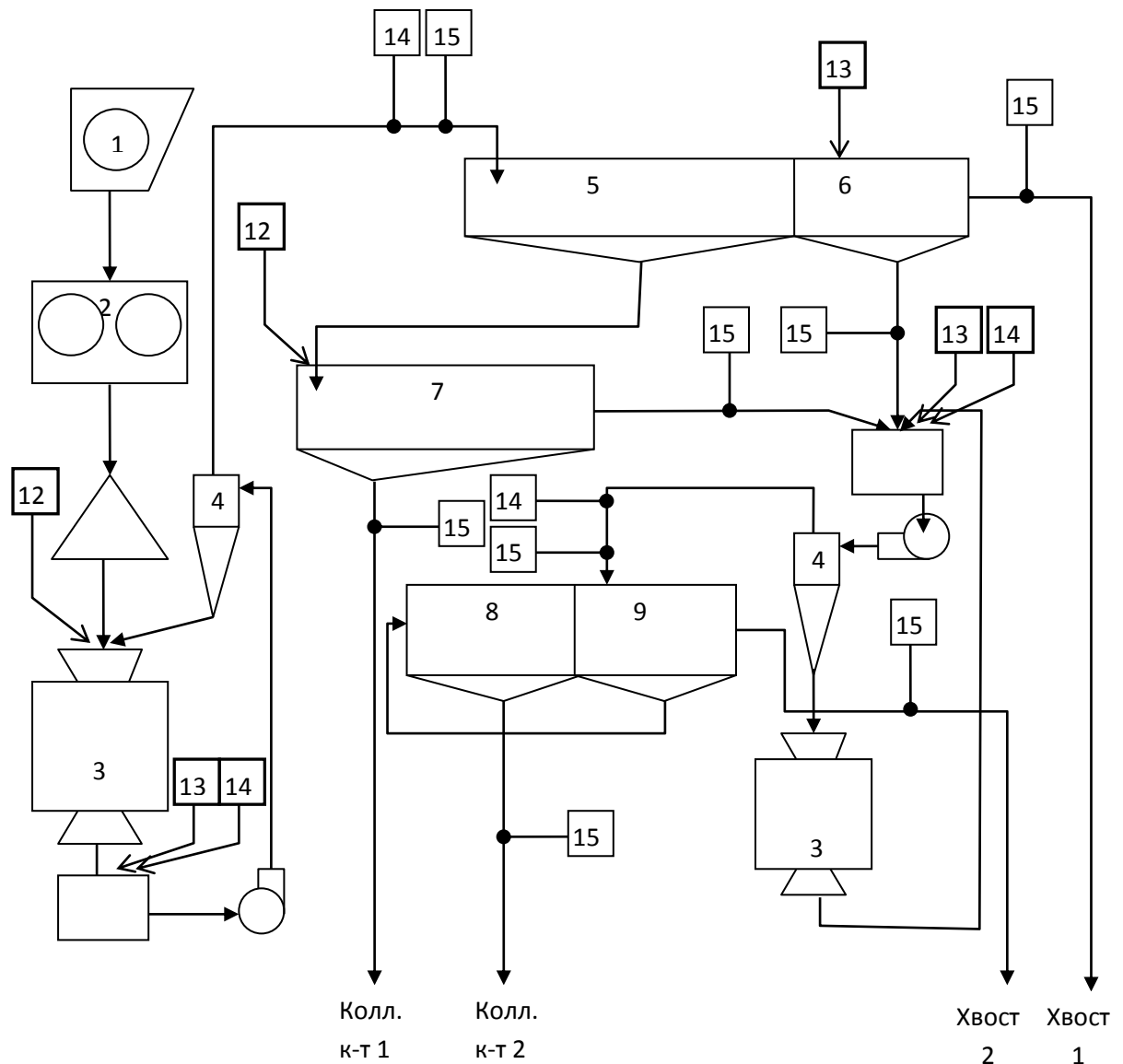


Рисунок 2.16 - Схема цепи аппаратов коллективной флотации: 1 – щековая дробилка; 2 – валковая дробилка; 3 – шаровая мельница; 4 – гидроциклон; 5-9 – флотомшины (5 – основная флотация; 6 – контрольная флотация; 7 – перечистная флотация; 8 – промпродуктовая флотация; 9 – контрольная промпродуктовая флотация); 11 – 13 – дозаторы (11 – извести; 12 – вспенивателя; 13 – собирателя); 14 – расходомер – плотномер пульпы; 15 – пробоотборник

Исследование процессов кондиционирования оборотных вод проводилось в специальных емкостях с перемешивающими устройствами с наличием или отсутствием доступа воздуха в реакционную зону. Установка оснащена дозаторами реагентов и анализаторами состава водной фазы в режиме он-лайн.

## Выводы к главе 2.

1. Моделирование процессов взаимодействия ионно-молекулярных компонентов жидкой фазы пульпы с поверхностью минералов основано на термодинамическом анализе возможных реакций и выборе наиболее вероятных с энергетической точки зрения. Термодинамическое моделирование применяется для изучения процессов активации минералов ионами тяжелых металлов, взаимодействия их с реагентами-собирателями и депрессорами, органическими веществами и для определения условий эффективного удаления ионов меди, железа и других компонентов из сточных и оборотных вод.

2. Измерение концентраций тяжелых металлов в оборотной воде проводили атомно-адсорбционным методом с использованием в качестве рабочей среды анализатора пламени легкогорючего соединения. Другим используемым методом, контроля концентраций катионов являлся фотометрический, который связан с регистрацией поглощения видимого и ультрафиолетового излучения.

3. Измерение содержания меди, железа и молибдена в рудах, концентратах и промпродуктах обогащения, осадках с достаточной точностью и высокой оперативностью проводили рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе MiniPal.

4. Для определения малых концентраций органических соединений в оборотной воде применяли ультрафиолетовую спектроскопия, позволяющую определять концентрацию на уровне 0,1-0,2 мг/л, а при предварительной экстракции – на уровне 0,02-0,04 мг/л. Для измерения концентраций неионогенных органических соединений в оборотных водах обогатительной фабрики применяли экстракционно-фотометрические методы, основанные на извлечении неполярными растворителями окрашенных ионных ассоциатов, образованных катионами ПАВ и анионами кислотных реагентов.

5. Для установления концентраций в жидкой фазе жиров и соединений жирных кислот использовалась экстракционная методика, включающая многократную экстракцию петролейным эфиром при  $pH = 7$  растительных и животных жиров и масел, а также нефтепродуктов. Ионы и соли жирных кислот (мыла) извлекаются



петролейным эфиром после прибавления серной кислоты и введения NaCl с последующим гравиметрическое определение выделенных веществ.

6. В случае совместного образования осадков неорганических и органических соединений применяется комплексная методика, предусматривающая первоначальную экстракцию органической фазы гексаном. После этого осадки фильтровались, промывались, высушивались под вакуумом. Затем высушенная твердая фаза истиралась в агатовой ступке и анализировалась. Из экстрактов испарением при температуре 30<sup>0</sup>С удалялся избыток экстрагента, и полученная фаза анализировалась в ИК-спектрофотометре.

7. Для качественного и количественного определения различных фаз на поверхности минералов и состава осадков применена рентгеновская порошковая дифрактометрия, рентгенофазовая электронная спектроскопия и ИК-спектрофотометрия. Данные методы весьма результативны при измерении составов порошковых материалов, в частности молибденита флотационной крупности (-40+0 мкм). Метод ИК-спектрофотометрии, включая ИК-Фурье-спектроскопию эффективен для качественного анализа выделенных из водных сред осадков или экстрагируемых органических веществ.

8. При исследовании коллоидных систем применяли турбидиметрический и нефелометрический методы анализа, которые позволяли определить количества веществ, находящихся во взвешенном состоянии, посредством измерения интенсивности прохождения (турбидиметрический) или рассеивания (нефелометрический) света в контролируемом растворе пробы. Для измерений турбидиметрическим методом применяют фотометры различных типов а также специальные приборы – мутномеры.

9. Измерение рН и концентрации ионов в водных растворах производилось потенциометрическим методом при помощи ионоселективных электродов, включающим измерение разности потенциалов (э.д.с.) индикаторного электрода и электрода сравнения в растворе и определение концентрации анализируемого раствора по измеренному в нем значению э.д.с. электродной системы с использованием градуировочного графика.

10. Для анализа окислительных процессов на минералах применен вольт-амперометрический метод, предполагающий определение тока самопроизвольной

коррозии, рассматриваемого как равенство анодного и катодного токов электрохимической реакции. Скорость окисления минералов по коррозионному механизму представлена в виде продолжительности окисления монослоя поверхности минерала.

11. Лабораторные технологические исследования проводились на специальном оборудовании, предназначенном для исследований на обогатимость рудного сырья. Подготовку руды проводили на дробилке КИД - 60, обеспечивающий уменьшение крупности руды с 20 до 1,8 мм в один прием и на лабораторных мельницах на рольганге. Основным флотационным оборудованием являлись флотационные машины с различным объемом камер. Для флотации использовали флотомашину ФМЛ-1 с объемом камер от 100 до 200 мл, для рудной - с объемом камер от 500 до 1000 мл.

12. Укрупненные исследования по влиянию параметров измельчения и классификации на гранулометрический и минеральный состав промпродуктов коллективного цикла флотации проводились на типовом лабораторном оборудовании непрерывной обогатительной установки на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт», которая включает щековую дробилку СМ-165 А, валковую дробилку, инерционный грохот ГИЛ-11, шаровую мельницу МШР 90х90 с гидроциклоном ГЦ-50, десятикамерную флотомашину 94Б-ФЛ, мельницу доизмельчения МЛ-40 с гидроциклоном ГЦ-50. Схема установки принципиально соответствовала схеме рудоподготовки и коллективной флотации медно-молибденовых руд на 5 секции.

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД И ВЫБОР ИСТОЧНИКОВ РАСШИРЕНИЯ РЕСУРСНОЙ БАЗЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ ВОДООБОРОТА**

Расширение источников технической воды возможно за счет включения в схему водооборота существенно загрязненных стоков промышленных и городских очистных сооружений, а также подотвальных и поддамбных вод самого ГОКа [8,25,34]. Необходимость исследования химического состава водных потоков с оценкой уровней колебаний содержащихся в оборотных водах и пульпах ионно-молекулярных компонентов обусловлена их негативным воздействием на технологические процессы обогащения [50,118]. Основное внимание уделялось концентрациям ионов тяжелых металлов, щелочности среды, концентрациям органических соединений.

#### **3.1. Анализ ионно-молекулярного состава оборотных вод ГОКа и других загрязненных стоков горнопромышленного региона**

Водный баланс обогатительной фабрики определяется потерями воды из схемы водооборота вследствие фильтрации и испарения. Для большинства обогатительных фабрик потеря водного потока составляет от 15 до 35% [25,196]. В прежние годы дисбаланс схемы оборотного водоснабжения компенсировался подачей свежей воды из природных источников. Изменение отношения к использованию природных источников вынудило использовать сильнозагрязненные стоки непосредственно рассматриваемого ГОКа (фильтраты отвалов, карьерные воды) стоки других промышленных предприятий, а также стоки городских очистных сооружений (рисунок 3.1). Количество и объем стоков на промышленной площадке горно-обогатительного комбината могут изменяться, например, там могут иметь место стоки тепловых электростанций (золоотвалов). На промплощадке ГОКа может находиться установка выщелачивания (рисунок 3.1), которая также является источником загрязненных вод, в первую очередь фильтратов складированных руд, прошедших стадию кислотного выщелачивания. Практически всегда вблизи промплощадки ГОКа находятся городские (поселковые) очистные сооружения, а также могут быть очистные сооружения других промышленных предприятий (рисунок 3.1).

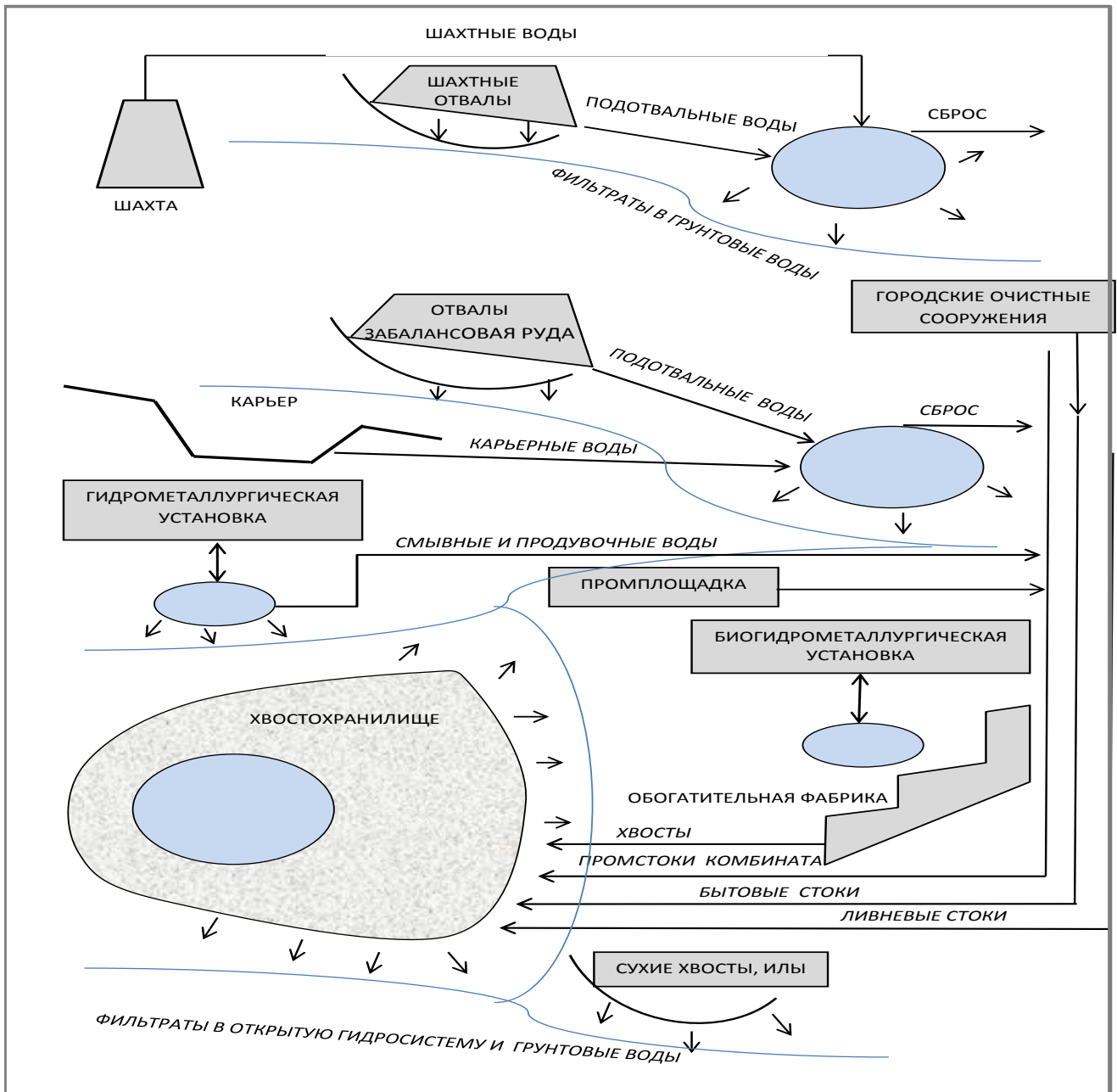


Рисунок 3.1 - Обобщенная схема водных потоков промышленного узла горно-обогатительного комбината

Главными источниками соединений меди и железа в природных водах являются процессы химического выветривания и растворения минералов горных пород [144,197,205]. Окисленные и сульфидные минералы меди и железа реагируют с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами, растворенными газами, образуя сложный комплекс соединений, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Значительные количества меди и железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий

металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками [154,164,189]

Содержание меди и железа в пресных поверхностных водах не превышает десятых долей миллиграмма. Основной формой нахождения трехвалентного железа в поверхностных водах являются его комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами, главным образом, в виде солей гуминовых кислот – гуматов. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах (единицы миллиграммов), где концентрация гуминовых веществ достаточно велика. При рН более 8,0 основной формой железа в воде является гидроксид железа -  $Fe(OH)_3$ , находящийся во взвешенной коллоидной форме [196].

Согласно литературным данным [9,190] большие концентрации железа (до нескольких десятков миллиграмм в 1  $дм^3$ ) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями рН и с низким содержанием растворенного кислорода, а в районах залегания сульфатных руд и зонах молодого вулканизма концентрации железа могут достигать даже сотен миллиграммов в 1 литре воды. В подземных водах железо присутствует в основном в растворенном двухвалентном виде.

В условиях ГОКа «Эрдэнэт» в прежние годы основными источниками воды являлись стоки хвостохранилища (66%) и свежая вода реки Селенга (40) [175]. В 2000-х годах в водооборот были вовлечены фильтраты дамбы хвостохранилища, половина из которых направлялась в прудок хвостохранилища. Полного использования фильтратов добиться не удалось из-за заметного снижения технологических показателей. Объектами, на которых проводились исследования с целью вовлечения дополнительных водных ресурсов в общую схему наряду с фильтратами хвостохранилища, были фильтраты складированных отвалов и отходов выщелачивания, а также стоки городских очистных сооружений и сливы золоотвала ТЭЦ.

Как видно из представленных данных в таблице 3.1 основной поток технологической воды на ГОКе (по дебиту), формируемый за счет стоков отстойного прудка хвостохранилища, характеризуется слабощелочной реакцией среды, высокой концентрацией карбонатных ионов, малыми концентрациями ионов тяжелых металлов и органических соединений.

Таблица 3.1. Усредненный ионно-молекулярный состав основных источников воды для обогатительной фабрики

№	Источник воды	Дебит млн. м <sup>3</sup> /год	рН	Концентрация ионов, мг/л					
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe	Орган соед.
1	Общие хвосты обогатительной фабрики	88,8	9,1- 10,1	314-420	86-105	<0,01	125-160	<0,01	12-14
2	Слив прудка хвостохранилища	67,4	7,8- 8,3	160- 200	69-95	<0,04	150-180	<0,02	7-8
3	Фильтрационные воды хвостохранилища	8,90	6,4- 7,0	145-234	55-84	1,8-4,5	165-340	0,3-1,5	6-7,5
4	Рудничные воды	0,8	4,1 - 5,1	140-237	47-85	8-24	160-324	4-12	<0,1
5	Рудничные воды после очистки	0,8	8,8 – 9,3	360-500	47-85	<0,4	160-324	<0,2	7-8
6	Подотвальные воды	0,4	3,6- 4,8	135-210	45-74	6-12	145-304	6-24	<0,1
7	Реабилитационные воды кучного выщелачивания	1,1	6,1-7,6	140-230	40-80	0,1-1,0	165-230	<0,2	-
8	Стоки городских очистных сооружений	6,84	7,1- 7,6	120-150	36-59	<0,01	178-230	0,03-0,04	25-50
9	Стоки золоотвала ТЭЦ	0,6	8,6- 8,9	280-420	35-62	<0,01	450-600	<0,01	0,9-1,5
10	Слив фильтроканала 1	3,9	6,8- 7,1	100- 130	34-48	1,0-2,5	150-330	0,02-0,04	5,0-6,5
11	Вода реки Селенга	25,0	8,0- 8,3	38-45	<10	0,0	150-170	<0,3	0,0

Рудничные (карьерные) и фильтрационные воды, собранные из водоносных слоев под основанием плотины дамбы хвостохранилища или отвалов рудника, имеют слабокислую реакцию среды, высокую концентрацию сульфат ионов и заметные концентрации ионов тяжелых металлов. Для хозяйственно-бытовых стоков характерны близкие к нейтральным значения рН среды, малые концентрации ионов меди, железа, но существенно более высокие концентрации органических соединений, которые на

30% представлены обладающими собирательными свойствами предельными и непредельными жирными кислотами ряда  $C_{17} - C_{21}$ .

Для более точной оценки варьированности параметров ионного состава водных потоков было проведено их продолжительное опробование (6 месяцев), при котором контролировалась расширенная номенклатура параметров ионного состава, включая непредельные жирные кислоты ряда  $C_{17}-C_{21}$ .

На ГОКе «Эрдэнэт» основной поток технологической воды формируется за счет стоков отстойного прудка хвостохранилища. Сток собирается при помощи специальных колодцев, в которые сливается верхний, хорошо осветленный слой воды [175]. Эти воды характеризуются  $pH = 7,7-8,4$ , высокой концентрацией карбонатных ионов (150-190 мг/л), малыми концентрациями ионов тяжелых металлов (до 0,15 мг/л) (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Ионный состав жидкой фазы слива прудка хвостохранилища

№	Параметр	Интервал варьир.	Средн. взвеш.	Коэфф. вариаци.,%
1	Показатель кислотности, ед. pH	7,7 - 8,4	8,0	5,7 (27,0*)
2	Концентрация ионов меди, мг/л	0- 0,15	0,03	21,7
3	Концентрация ионов железа, мг/л	0 - 0,1	0,03	20,8
4	Концентрация ионов молибдена, мг/л	0-0,15	0,04	34,0
5	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	150 - 190	171,5	6,5
6	Концентрация органических соединений, мг/л	6 - 9	7,35	7,5
7	В том числе непредельных жирных кислот ряда $C_{17}-C_{21}$	0,3 – 0,5	0,33	11,4
8	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	395-790	595	9,4
9	Концентрация ионов хлора, мг/л	25-32	27,9	7,2
10	Концентрация ионов кальция, мг/л	160-220	187,5	6,5
11	Нерастворимый осадок, мг/л	5-45	15,5	27,3

\* - по ионам водорода.

Наиболее стабильными характеристиками ионного состава слива прудка хвостохранилища являются концентрации кислотных остатков и щелочноземельных металлов (таблица 3.2).

Величина коэффициента вариации (КВ) составляет 6,5-21,7%. Концентрации меди и железа характеризуются наибольшей варьированностью (КВ =20 – 22%). Наиболее стабильными характеристиками верхнего сброса прудка хвостохранилища являются концентрация ионов кальция, хлора и органических соединений (КВ =5,2 – 7,5%).

Существенно отличаются по составу фильтрационные воды, собранные в фильтрационные каналы из водоносных слоев под основанием плотины дамбы хвостохранилища.

Ионный состав фильтрационных вод хвостохранилища характеризуется меньшей величиной рН (около 6,13) и повышенной концентрацией ионов тяжелых металлов, в первую очередь ионов меди (в среднем 2,45 мг/л, таблица 3.3).

Таблица 3.3. Ионный состав фильтрационных вод хвостохранилища  
(поддамбные воды)

№	Параметр	Интервал варьиров.	Средн. взвеш.	Коэфф. вариации, %
1	Показатель кислотности, ед. рН	5,5 - 6,5	6,13	5,2 (25,5*)
2	Концентрация ионов меди, мг/л	0,8 - 5,5	2,45	23,5
3	Концентрация ионов железа, мг/л	0,3 - 4,5	1,78	29,3
4	Концентрация ионов молибдена, мг/л	0,7 - 4,4	2,22	19,5
5	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	165 - 340	238,5	12,5
6	Концентрация органических соединений, мг/л	5 - 7,5	6,65	7,5
7	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	625-1000	799	9,3
8	Концентрация ионов хлора, мг/л	20-30	24,8	7,2
9	Концентрация ионов кальция, мг/л	145-234	172,2	10,4
10	Взвешенные вещества, мг/л	5-35	14,7	24,1

Наиболее стабильными характеристиками ионного состава фильтрационных вод хвостохранилища, как и в предыдущих случаях, являются концентрации кислотных остатков и щелочноземельных металлов (КВ = 7,2-12,5%).



Концентрации меди, молибдена и железа, аналогично верхним стокам хвостохранилища, характеризуются наибольшей варьированностью ( $KB = 23,5 - 29,3\%$ ). Стоки фильтрационного канала в целом несколько отличаются от продукта, поступающего в него с поддамбными водами (таблица 3.4). Это обусловлено частичным разбавлением высококонцентрированных поддамбных вод подземными водами, а также протеканием процессов окисления и естественного карбонатного осаждения.

Таблица 3.4. Ионный состав стоков фильтрационного канала хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт»

№	Параметр	Интервал варьиров.	Средн. взвешен.	Коэфф. вариаци.,%
1	Показатель кислотности, ед. рН	5,8 - 6,8	6,25	7,2 (35,4*)
2	Концентрация ионов меди, мг/л	1,0 - 2,5	1,70	17,5
3	Концентрация ионов железа, мг/л	0,2 - 1,4	0,78	29,3
4	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	150 - 330	238,5	9,5
5	Концентрация органических соединений, мг/л	5 - 6,5	5,6	6,2
6	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	600-950	778	8,2
7	Концентрация ионов хлора, мг/л	20-35	28,5	7,2
8	Концентрация ионов кальция, мг/л	140-330	232,0	9,5
9	Взвешенные вещества, мг/л	15-135	62,1	17,3

Как видно из таблицы 3.4 в фильтрационном канале происходит некоторое увеличение рН среды (на 0,13 ед.), снижение концентраций ионов меди и железа (на 30-50%) и органических соединений (на 20%).

Стоки фильтрационного канала, в который собираются фильтраты подотвальных вод установки выщелачивания, несколько отличаются от продукта, поступающего в него с поддамбными водами. Это обусловлено меньшим разбавлением высококонцентрированных исходных стоков (подотвальных вод) подземными водами, а также меньшим протеканием процессов окисления и естественного карбонатного осаждения. Как видно из таблицы 3.5 в подотвальных водах сохраняется кислая реакция среды ( $pH = 3,6-4,8$ ), высокая концентрация ионов меди и железа (до 24 мг/л), малая концентрация органических соединений (до 0,1 мг/л).

Таблица 3.5. Ионный состав подотвальных вод

№	Параметр	Интервал варьиров.	Средн. взвешен.	Коэфф. вариаци.,%
1	Показатель кислотности, ед. рН	3,6 - 4,8	4,15	9,2 (39,5*)
2	Концентрация ионов меди, мг/л	1,0 - 2,5	1,70	17,5
3	Концентрация ионов железа, мг/л	6 - 24	8,7	25,5
4	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	145 - 304	224,0	9,1
5	Концентрация органических соединений, мг/л	Менее 0,1	0,05	43,0
6	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	450-750	558	8,5
8	Концентрация ионов кальция, мг/л	135-210	177,1	8,2
11	Взвешенные вещества, мг/л	12-65	22,4	16,3

Неочищенные карьерные воды являются наиболее загрязненными по ионам тяжелых металлов и органическим веществам (таблица 3.6). Во многом их состав близок к составу подотвальных вод, но характеризуется существенно большими концентрациями ионов меди. Заметно выше и концентрация органических веществ.

Таблица 3.6. Ионный состав не очищенных карьерных вод

№	Параметр	Интервал варьиров.	Средн. взвешен.	Коэфф. вариаци.,%
1	Показатель кислотности, ед. рН	3,6 - 4,9	4,2	9,2 (39,5*)
2	Концентрация ионов меди, мг/л	8,0 - 22,5	13,5	15,4
3	Концентрация ионов железа, мг/л	1,5 – 11,4	5,4	26,4
4	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	95 - 145	114,3	9,2
5	Концентрация органических соединений, мг/л	1,5 – 10,0	6,0	28,0
6	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	470-770	569	8,6
8	Концентрация ионов кальция, мг/л	68-130	100,1	9,3
11	Взвешенные вещества, мг/л	25-125	71,1	16,3

Состав карьерных вод после очистки известкованием характеризуется существенным увеличением значения рН и концентрации ионов кальция 670 мг/л. Как видно из таблицы 3.7, после известковой очистки происходит существенное снижение концентраций ионов меди и железа (в 20-40 раз). Коэффициент вариации отдельных параметров существенен и связан в первую очередь с колебаниями рН среды.

Таблица 3.7. Ионный состав очищенных карьерных вод

№ №	Параметр	Интервал варьиров.	Средн. взвешен.	Коэфф. вариаци.,%
1	Показатель кислотности, ед. рН	9,8-11,5	10,4	7,2 (33,4*)
2	Концентрация ионов меди, мг/л	0,1 - 0,5	0,2	19,0
3	Концентрация ионов железа, мг/л	0,1-0,4	0,15	17,5
4	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	115 - 244	195,2	8,6
5	Концентрация органических соединений, мг/л	0,1 –0, 45	0,25	21,4
6	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	350-460	398,3	56,9
8	Концентрация ионов кальция, мг/л	540-670	623,0	8,2
11	Взвешенные вещества, мг/л	36-100	62,4	15,4

Стоки золоотвала ТЭЦ характеризуются более высокой щелочностью среды (до 8,9), низкой концентрацией органических соединений и значительной концентрацией взвешенных веществ (до 0,95 г/л, таблица 3.8). Характерна высокая концентрация ионов кальция (до 420 мг/л). Стоки золоотвала энергоцеха характеризуются довольно стабильным ионным составом относительно других исследованных стоков. Коэффициенты вариации отдельных параметров не превышают 17,2%.

Таблица 3.8. Ионный состав стоков золоотвала энергоцеха

№	Параметр	Интервал варьиров.	Средн. взвеш.	Коэфф. вариаци.,%
1	Показатель кислотности, ед. рН	8,6-8,9	8,73	3,9 (17,2*)
2	Концентрация ионов меди, мг/л	Н.о. <0,01	Н.о. <0,01	-
3	Концентрация ионов железа, мг/л	Н.о. <0,01	Н.о. <0,01	-
4	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	450-600	522,0	7,3
5	Концентрация органических соединений, мг/л	0,9-1,5	1,25	16,5
6	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	350-600	488,5	8,3
7	Концентрация ионов хлора, мг/л	40-65	51,3	7,5
8	Концентрация ионов кальция, мг/л	280-420	346,6	9,4
11	Взвешенные вещества, мг/л	375-950	650,0	11,1

Их характеризует более высокая щелочность среды (8,73) Концентрации кислотных остатков близки к наблюдаемым в верхних и нижних стоках хвостохранилища. Коэффициенты вариации других параметров не превышают 16,5%.

Ионно-молекулярный состав стоков городских очистных сооружений (таблица 3.9) существенно отличается от других стоков [177].

Таблица 3.9. Состав и параметры стоков городских очистных сооружений [177]

№	Параметр	Интервал варьиров.	Средневзвеш. значение	Коэфф. вариаци.,%
1	Показатель кислотности, ед. рН	7,1-7,6	7,33	5,9
2	Концентрация ионов меди, мг/л	0 – 0,1	0,03	30,5
3	Концентрация ионов железа, мг/л	0 – 0,07	0,03	28,3
4	Концентрация бикарбонатных ионов, мг/л	178-230	208,2	6,3
5	Концентрация органических соединений*, мг/л	25 - 60	40,5	15,5
6	В том числе жирных кислот ряда C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub> *	10 - 21	14,5	12,7
7	В том числе нефтепродуктов	0,5 – 2,1	1,2	18,5
8	В том числе анионных СПАВ	1,2 – 4,0	2,6	15,4
7	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	430-500	459	7,3
8	Концентрация ионов хлора, мг/л	40-65	48,8	7,2
9	Концентрация ионов кальция и магния мг/л	100-155	126,6	6,4
10	Взвешенные вещества, мг/л	95 - 210	140	13,7
11	БПК	140-250	190	11,2
12	ХПК	230 - 365	290	9,4

\* Включая пену и взвешенные вещества.

В городских сточных водах отмечается близкое к нейтральному рН среды (в среднем 7,33), малые концентрации ионов меди и железа, ионов кальция. Имеет место существенно более высокая, чем в промышленных стоках, концентрация органических соединений (до 60 мг/л). Результаты анализа показали, что органические вещества на 30-33% представлены непредельными жирными кислотами ряда C<sub>17</sub> – C<sub>21</sub> и на 20-25% жирами животного и растительного происхождения.

Стоки городских очистных сооружений характеризуются относительно высокой концентрацией тонкодисперсных продуктов, находящихся в виде пен и эмульсий,

состоящих на 80% из органических веществ. Доля таких взвешенных веществ в конечных стоках в среднем составляет 140 мг/л. Во многом эта составляющая обусловлена несовершенством применяемой технологии и может быть снижена при совершенствовании технологии водоочистки.

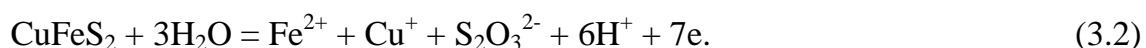
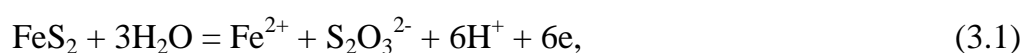
Анализ полученных данных позволяет выделить три группы источников технической воды. Первая группа – это промышленные сточные воды с высокой концентрацией металлов и кислой средой. К данной группе относятся фильтраты и подотвальные воды. Вторая группа - промышленные сточные воды с относительно высоким значением рН, концентрацией ионов кальция, взвесей. Это стоки шламоотвала ТЭЦ и очищенные карьерные воды. Третья группа – стоки очистных сооружений (городских и промышленных) с высокой концентрацией органических веществ. К этой группе в первую очередь относятся стоки городских очистных сооружений и стоки предприятий, перерабатывающих сельскохозяйственную продукцию.

Таким образом, дополнительные водные источники одновременно представляют собой источник ценных компонентов и источник загрязнения окружающей среды. Результаты проведенного анализа показывают, что в используемых схемах замкнутых циклов водооборота перед направлением таких вод непосредственно в обогатительный передел необходимо регулирование их состава путем кондиционирования или их очистки.

### **3.2. Анализ процессов естественного выщелачивания меди и железа из отвалов и хвостохранилищ**

Ионы меди и железа, согласно практике работы обогатительных фабрик, с замкнутым водооборотом, являются нежелательными веществами, чье повышенное содержание негативно сказывается на показателях флотации. Источником этих ионов являются процессы, протекающие в массиве добытых пород и складированных хвостов обогащения [74,96,101]. Перспективным путем регулирования ионно-молекулярного состава оборотных вод является изменение условий их формирования в техногенных минеральных образованиях – отвалах и складированных хвостах [63,79,133].

Рудничные и подотвальные воды характеризуются аномально высокими концентрациями ионов меди, железа, цинка и других элементов. Причиной увеличения концентраций ионов является существенное подкисление среды (до 3,6 ед. рН) и сдвиг ОВП водной фазы в область значений, в которых железо присутствует в форме иона  $\text{Fe}^{2+}$ . Проведенным обследованием отвалов карьера показано, что в глубине массива (рисунок 3.2), в кислой среде при низких концентрациях растворенного кислорода, окисление пирита и халькопирита в зоне 2 на рисунке 3.2 протекает с появлением ионов железа (+2):



Ионы железа (II) в нейтральной среде весьма устойчивы и при отсутствии длительного контакта с кислородом сохраняются в водной фазе оборотных вод.

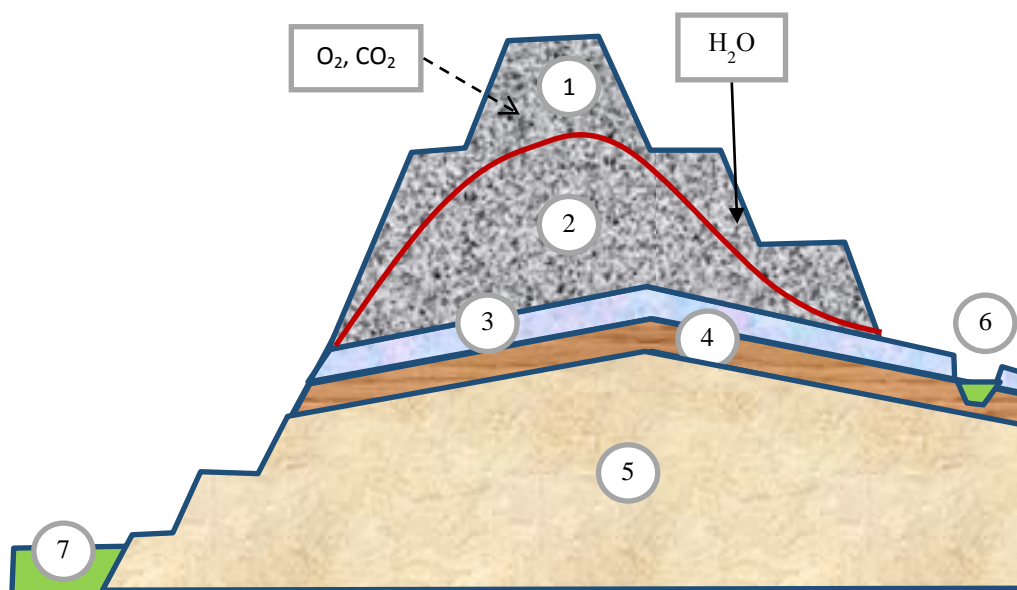


Рисунок 3.2 - Схема отвала и процессов с участием минеральной, водной и воздушной фаз: 1 – зона интенсивного окисления отвалов; 2 – зона медленного окисления отвала; 3 – водоносный слой; 4 – экран из водонепроницаемых пород; 5 – нерудные породы руды; 6 - канал сбора фильтрата; 7 – прудок рудничных вод

В подтовальных водах также накапливаются водорастворимые соединения молибдена, преимущественно в виде аниона молибденовой кислоты, образующегося в результате реакции окисления молибденита:

Модель процесса естественного выщелачивания складированных хвостов, представленная в работе [195], рассматривает процессы окисления минералов в верхних слоях атмосферным кислородом (рисунок 3.3). Однако предложенная модель не объясняет существенные обнаруживаемые концентрации ионов железа.

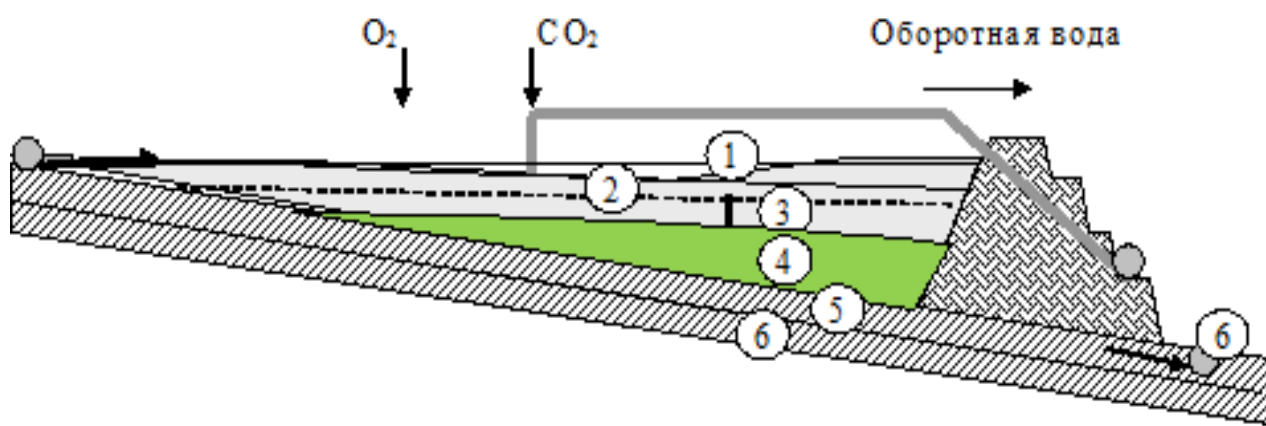
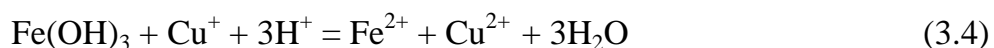
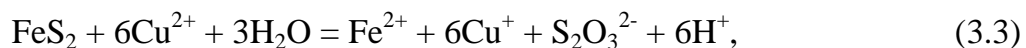


Рисунок 3.3 - Структура хвостохранилища: 1 - зона осветленной воды; 2 - зона свежих песков; 3 - зона окисленных песков; зона медленного окисления песков; 4 - зона фильтрации; 5 – зона медленного окисления; 6 - подпорные слои глины; 7 - дренажные воды (сборный колодец)

Зона осветленной воды (1) характеризуется слабощелочной величиной рН (10,2-10,4), высоким парциальным давлением (концентрацией) кислорода и углекислого газа (таблица 3.1.). Зона свежих песков (2) характеризуется стабильным слабощелочным рН (9,8-10,0) и высокими парциальными давлениями кислорода и углекислого газа. Зона окисленных песков (3) характеризуется нестабильными характеристиками. Так величина рН снижается от 10,0 до 5,6. При этом в зоне окисленных песков происходит существенное нарастание концентраций ионов металлов. Так концентрация иона меди возрастает до 10 мг/л, железа - до 1,5 мг/л. В зоне медленного окисления (5) возрастания концентрации ионов меди не происходит и наблюдается существенный рост концентрации ионов железа (до 6 мг/л).

Исходя из полученных данных опробования поровой воды массива хвостов по глубине можно сделать вывод, что в нижних глубинах вероятно протекают реакции окисления минералов железа двухвалентной медью с переходом последней в виде иона  $\text{Cu}^+$  в жидкую фазу реакция (3.3) и реакции восстановления соединений трехвалентного железа одновалентной медью (3.4):



Состав дренажных вод в зоне фильтрации значительно отличается от состава верхних стоков хвостохранилищ (таблица 3.1). Причиной таких отличий являются окислительные процессы, протекающие в массиве складированных хвостов [7,9,195].

Для определения причин накопления ионов в подотвальных водах были поставлены специальные эксперименты. Для проведения исследований была использована лабораторная установка, моделирующая процессы взаимодействия жидкой и твердой фаз в отвалах (рисунок 2.14).

Установка обеспечивала заданный режима проникновения (фильтрации) жидкой фазы через модельную фракцию. Крупность твердой фазы, ее минеральный состав подбирались близкими к параметрам, характерным для хвостов, отвалов рудника и установки выщелачивания «КОО Предприятие Эрдэнэт» (таблица 3.10).

Щелочность и ионно-молекулярный состав исходного промывного раствора варьировались следующим образом: при имитации атмосферных осадков - путем выдерживания исходного раствора в контакте с атмосферным воздухом; а при имитации грунтовых вод - путем добавления в дистиллят солей сульфата и бикарбоната натрия. Раствор также выдерживался в контакте с воздухом, что обеспечивало поддержание в нем равновесных или заранее заданных концентраций кислорода и углекислоты.

Ионный состав промывных растворов принципиально соответствовал фактическому ионному составу дождевой и подземной речной воды (таблица 3.11).



Таблица 3.10. Минеральный и фракционный состав проб

Минерал	Массовая доля, %		
	Отвалы рудника	Отвалы выщелачивания	Отвальные хвосты
Кварц	55,0	55,0	55,0
Мусковит	25,0	25,0	25,0
Полевые шпаты	7,5	7,5	7,5
Кальцит	3,0	3,0	3,0
Глина	1,5	1,5	1,5
Пирит	1,5	1,5	1,5
Доломит	1,0	1,0	1,0
Халькопирит	0,05	0,05	0,05
Ковеллин	0,05	0,05	0,05
Сидерит	0,2	0,2	0,2
Магнетит	0,5	0,5	0,5
Гидроксид меди	0,05	0,05	0,05
Гидрокарбонаты меди	0,05	0,05	0,05

Таблица 3.11. Состав промывных вод при исследовании процессов естественного выщелачивания хвостов

№	Параметр ионно-молекулярного состава	Естеств. дождевая вода	Модельная дождевая вода	Естеств. подземная вода	Модельная подземная вода
1	Концентрация карбонатных ионов общая, мг/л	40- 50	45,0	136-165	152,5
2	Концентрация ионов натрия, мг/л	-	-	36-57	46,0
3	Концентрация ионов кальция, мг/л	-	-	32-44	37,5
4	Концентрация сульфатных ионов, мг/л	1,5-3,5	1,5-2,0	65-85	75,0
6	Концентрация кислорода, мг/л	8-9	8-9	4,5-6	4- 7,5
5	рН среды	6,1-6,7	6,3-6,5	7,5-7,8	7,6-7,7

Контроль параметров промывного раствора осуществлялся при помощи лабораторного кислородомера-иономера «Эксперт-001» и вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА» (рисунок 2.8). Измерения показателя кислотности среды и концентрации металлов в фильтрате производились с дискретностью 1 раз в сутки.

С учетом высоты колонны (200 см) и линейной скорости движения раствора (0,1-0,2 мм/мин) расчетное время прохождения растворами твердой пробы составляло 10-20 часов.

Для исследования процесса закисления было произведено выдерживание пробы в экспериментальной установке в течение 60 суток в открытом виде, обеспечивающем свободный доступ кислорода к твердой фазе хвостовой пробы. Для имитации комплексного действия внешней среды производилось периодическое подсушивание пробы (через 2 суток). При этом колонна с пробой хвостов открывалась на некоторое время, необходимое для отбора пробы фильтрата через нижний клапан. После анализа проба возвращалась в колонну, а нижний клапан перекрывался, что не позволяло избытку влаги выйти из колонны.

Анализ полученных результатов опытов по закислению и выщелачиванию содержащихся в пробе минералов меди различными водными средами при различной продолжительности процесса показал, что значительное снижение щелочности (до 5,4) и рост концентрации ионов меди наблюдается в течение 35 суток эксперимента (рисунок 3.4).

Таким образом, результаты экспериментов, проведенных на имитирующей хвостохранилище лабораторной установке, подтвердили, что причинами резкого роста концентрации ионов меди в фильтратах складированных хвостов (до 5 мг/л) являются процессы закисления и автовыщелачивания медных минералов, протекающие в массе складированных хвостов, находящихся в контакте с атмосферным воздухом и природными водами (атмосферные осадки, подземные речные воды).

Для исследования процесса выщелачивания в бескислородных условиях было произведено выдерживание пробы в экспериментальной установке в течение 60 суток в закрытом виде, без доступа кислорода к твердой фазе.

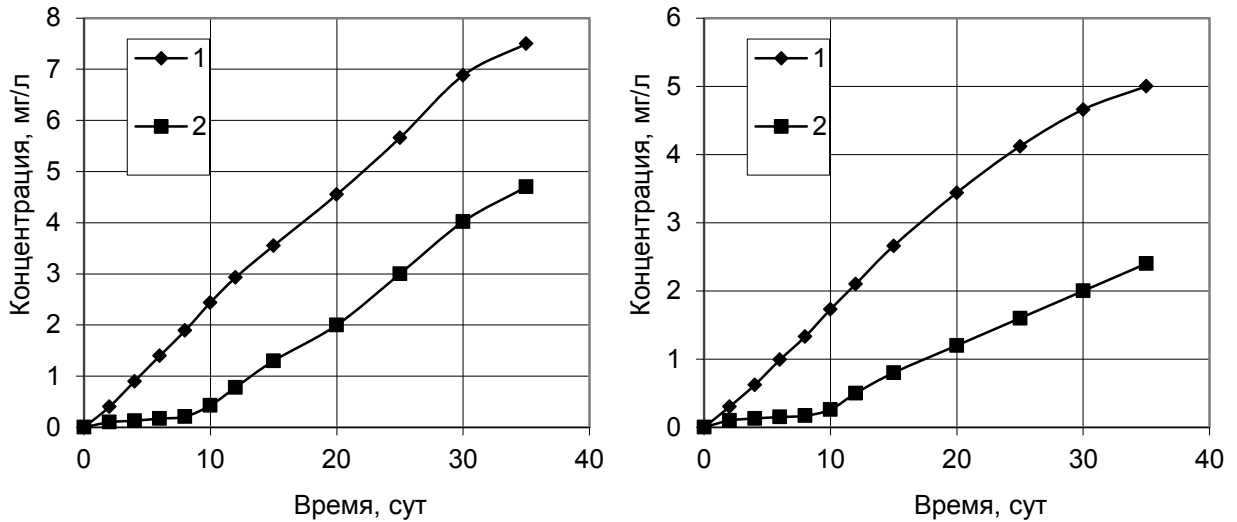


Рисунок 3.4 - Изменение концентрации меди (1) и железа (2) в поровых водах при обработке пробы отвалов рудника (а) и отвалов установки выщелачивания (б) водной среды в контакте с кислородом

Анализ полученных результатов опытов по бескислородному выщелачиванию содержащихся в пробе минералов и железа водными средами, содержащими двухвалентную медь, при различной продолжительности процесса показал, что рост концентрации ионов железа наблюдается в течение 10 суток эксперимента, после чего концентрация стабилизируется (рисунок 3.5).

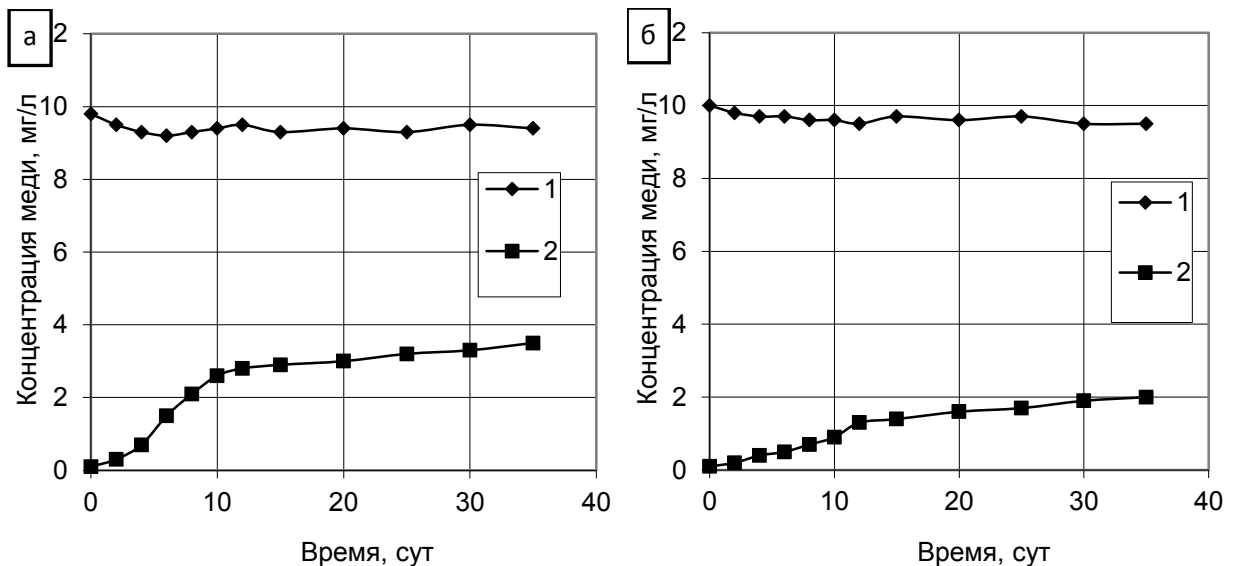


Рисунок 3.5 - Изменение концентрации меди (1) и железа в поровых водах при обработке пробы отвалов рудника (а) и отвалов установки выщелачивания (б) водной средой без контакта с воздухом при добавках медного купороса

При этом отмечается практически неизменная концентрация ионов меди, что подтверждает справедливость уравнений 3.3. и 3.4. Полученными результатами подтвержден факт насыщения поровых вод растворимыми солями меди (+1) и железа (+2).

Важную роль играет состав вмещающих пород [218,231]. Порфировые медные и медно-молибденовые месторождения характеризуются невысоким содержанием карбонатных минералов (менее 5%). Основная масса породообразующих минералов в порфиритах - кварц, алюмосиликаты кальция, магния и железа. Вышеперечисленные минералы характеризуются низкой растворимостью (менее  $10^{-20}$  моль/л) и мало влияют на равновесия в поровых водах.

В значительной мере на ионно-молекулярный состав поровых вод и фильтратов влияют относительно растворимые карбонатные и гидрокарбонатные минералы кальция и магния. Анализ влияния этих минералов подтверждает их способность смещать рН контактирующих растворов в слабощелочную среду [72,267]. В случае наличия значительных количеств карбонатных и гидрокарбонатных минералов в поровых водах создается слабощелочная среда, в которой происходит связывание ионов меди и железа в карбонаты и гидрокарбонаты.

### **3.3. Анализ влияния оборотного водоснабжения на показатели медно-молибденовой флотации**

Исследованиями российских и зарубежных ученых показано, что при флотации полиметаллических руд концентрация ионов меди, находящихся в равновесии с продуктами окисления сульфидных медных минералов, в 10-100 раз превышает необходимую для флотации сфалерита и в 2-4 раза – необходимую для флотации пирита [3,6,29,117,254].

Применение частично-замкнутого водооборота с использованием слива прудка хвостохранилища и насыщенных медью фильтратов (около 66% оборотной воды и около 34% свежей воды из р. Селенга) приводит к снижению содержания меди в коллективном концентрате на 1,6% за счет увеличения извлечения в него железа и цинка на 3-5%. Дальнейшее исключение свежей воды, достигаемое более полным вовлечением в схему фильтратов хвостохранилища, и направления в нее стоков

городских очистных сооружений, привело к дальнейшему снижению качества коллективного концентрата за счет высокого извлечения сульфидов цинка и железа (таблица 3.12).

Таблица 3.12. Показатели коллективной медно-молибденовой флотации при использовании свежей и оборотной воды

№	Условия флотации	Извлечение в коллективный концентрат, %				Содержание в коллективном концентрате, %			
		Cu	Fe	Mo	Zn	Cu	Fe	Mo	Zn
1	На свежей речной воде	87,7	32,5	42,5	34,3	15,3	28,6	0,22	0,34
2	При частичном водообороте (66% оборотной воды)	87,3	35,5	41,5	40,3	13,7	30,1	0,21	0,39
3	При замкнутом водообороте (85% оборотной воды), с использованием фильтратов хвостохранилища и стоков очистных сооружений	85,7	45,0	39,0	55,5	11,5	33,5	0,19	0,52

Негативное влияние фильтрационных вод может быть объяснено фактом значительного увеличения количества окисленных и относительно хорошо растворимых соединений меди, попадающих во флотационный процесс [16,54,114]. Количество меди, содержащееся в фильтрационных водах, значительно превышает количество растворенной меди, содержащееся в сливе отстойного прудка хвостохранилища.

Необходимо отметить, что способность ионов меди, содержащихся в стоках и оборотных водах, к активации минералов и связыванию флотационных реагентов значительно выше, чем у окисленных соединений меди, содержащейся в исходной руде. Это, по-видимому, обусловлено высокой дисперсностью соединений меди, образующихся при смешивании слабокислых фильтрационных вод и слабощелочных стоков отстойного прудка [147,206].

Кроме ионов меди, негативное воздействие на процесс флотации могут оказывать тонкие шламы, продукты разложения флотореагентов, нефтепродукты и другие органические соединения. В оборотных водах обогатительной фабрики ГОКа

Эрдэнэт массовая доля этих соединений в обычном состоянии технологического процесса незначительна и находится на грани обнаружения при использовании известных методик. Это обусловлено тем, что все эти компоненты концентрируются на границе раздела фаз твердое – жидкое и жидкое – газ. Поэтому остаточные концентрации органических соединений в жидкой фазе флотационной пульпы малы и используемыми методами приборного анализа практически не обнаруживаются, что делает невозможным проведение корреляционного анализа или других видов статистического анализа.

Поэтому при проведении дальнейших исследований в качестве возмущающих параметров рассматривались концентрации ионно-молекулярных компонентов в оборотной воде.

Для определения влияния на показатели флотации содержащихся в оборотной воде ионно-молекулярных компонентов были изучены данные регулярных опробований, проводимых на ГОКе «Эрдэнэт» в 2012 -2013 гг., в период тестирования схем подачи фильтратов хвостохранилища и стоков городских очистных сооружений в хвостохранилище. В этот период наблюдались заметные колебания концентраций ионно-молекулярных компонентов в водной фазе и вызванные этим колебания показателей технологического процесса. Анализ исходного массива данных опробования (таблица 3.13) показывает, что диапазон варьирования концентраций ионов меди, железа и технических жирных кислот (ТЖК) весьма широк и составляет 30-45% от среднего.

Анализ влияния концентраций ионно-молекулярных компонентов в водной фазе пульпы был проведен с использованием значений, рассчитанных при статистическом анализе данных таблицы 3.14, коэффициентов парной корреляции между выходными параметрами (извлечениями меди, молибдена, массовой долей меди в медном концентрате) и входными параметрами – концентрациями ионно-молекулярных компонентов в оборотной воде.

Анализ результатов статистического анализа, представленный в таблице 3.14, показывает, что в наибольшей мере извлечением меди в концентрат снижается при увеличении концентраций ионов меди ( $R = -0,407$ ), кальция ( $R = -0,691$ ) и жирных кислот ( $R = -0,762$ )

Таблица 3.13. Результаты опробования оборотной воды и технологические показатели флотационного обогащения медно-молибденовых руд на ГОКе Эрдэнэт

Извлеч. меди, %	Извлеч. молиб- дена, %	Масс. доля меди в медном к-те, %	Параметры оборотной воды								
			[Cu], мг/л, X <sub>1</sub>	[Fe] мг/л, X <sub>2</sub>	[Mo] мг/л, X <sub>3</sub>	[Ca] мг/л, X <sub>4</sub>	[SO <sub>4</sub> ] мг/л, X <sub>5</sub>	[CO <sub>2</sub> ] мг/л, X <sub>6</sub>	[Cl] мг/л, X <sub>7</sub>	pH мг/л, X <sub>8</sub>	ЖК мг/л, X <sub>9</sub>
86,1	42,4	19,6	0,03	0,038	0,06	170	505	253,5	26	8,18	1,45
85,4	37,7	18,4	0,65	0,14	0,033	205	533	241	54	7,93	0,72
85	39,1	17,1	0,24	0,053	0,054	213	545	252	48	7,96	4,2
86,2	42,3	19,63	0,031	0,037	0,064	284	524	240,2	48	8,34	0,14
85,1	37,4	18,3	0,63	0,13	0,054	209	514	263	26	7,52	0,54
84,4	36,3	17,5	0,53	0,074	0,053	280	523	237	37	7,61	2,55
85,1	37,5	18,1	0,68	0,13	0,0338	230	536	245	26	7,93	1,41
84	36	17,7	0,56	0,074	0,055	288	515	263	36	7,93	1,4
85,0	37,7	18,4	0,66	0,12	0,056	222	560	247	49	7,61	0,12
86,7	42,5	19,6	0,034	0,030	0,046	184	502	240,7	58	8,14	1,13
85,4	39,1	17,2	0,24	0,054	0,053	323	523	213	42	7,43	2,4
85,3	37,5	18,7	0,66	0,13	0,055	208	530	252	27	7,84	1,15
85,2	39,0	17,1	0,23	0,056	0,054	324	5115	210	43	7,92	4,5
86,1	42,6	19,62	0,032	0,039	0,063	180	505	220,9	48	8,08	2,36
85,5	39,4	17,2	0,26	0,059	0,057	333	548	216	44	7,93	2
86,2	42,3	19,46	0,033	0,036	0,04	187	508	246,4	27	8,1	0,16
84,2	36,4	17,7	0,54	0,075	0,053	254	524	236	23	8,12	1,5
85,0	37,3	18,8	0,69	0,15	0,050	205	533	230	38	7,55	0,52
84,2	36,6	17,6	0,5	0,072	0,05	288	525	225	54	7,94	2,6
85,0	39,2	17,0	0,24	0,058	0,055	320	526	215	45	7,71	4
86,1	42,4	19,63	0,031	0,035	0,05	189	515	243	38	7,85	1,14
84,1	36,5	17,7	0,52	0,071	0,052	270	511	230	35	7,92	3,7
85,1	39,2	17,2	0,28	0,054	0,055	310	540	230	36	7,88	3,2
84,5	36,1	17,2	0,57	0,07	0,056	286	525	287	35	7,53	2,3
86,8	42,4	19,56	0,037	0,033	0,066	262	568	234,3	24	8,12	1,14
85,6	39,5	17,4	0,27	0,084	0,055	363	553	218	39	7,94	3,4
85,2	37,4	18,3	0,69	0,10	0,052	228	570	268	25	7,89	1,35
85,3	39,6	16,5	0,44	0,050	0,058	254	545	218	49	7,98	4
86,6	42,7	19,6	0,03	0,033	0,042	172	533	235	25	8,38	0,52
85,5	39,2	17,1	0,26	0,054	0,054	351	520	251	48	7,93	3,1
86,0	42,0	19,6	0,034	0,037	0,042	182	515	246	37	7,84	0,86
84,0	36,1	17,0	0,55	0,074	0,053	394	520	233	35	7,95	2,9
85,0	37,7	18,9	0,29	0,14	0,04	200	539	249	27	7,69	0,38
84,4	36,7	17,7	0,5	0,073	0,051	268	520	235	38	7,52	4,2
85,2	39,0	17,4	0,21	0,056	0,056	312	547	212	66	7,75	2,3
85,3	37,9	18,9	0,67	0,12	0,032	206	561	242	29	7,81	0,54
85,0	39,0	17,0	0,24	0,058	0,040	221	556	213	41	7,90	4,7
86,5	42,8	19,6	0,030	0,031	0,045	283	541	276	39	8,25	1,16
85,7	39,7	17,3	0,24	0,053	0,053	313	525	269	42	7,95	3,2
84,6	36,2	17,5	0,52	0,07	0,036	270	562	244	34	7,45	2,2

Таблица 3.14. Матрица парных коэффициентов корреляции R между извлечением меди в концентрат ( $Y_1$ ) и концентрациями ионно-молекулярных компонентов в водной фазе оборотной воды ( $X_1 - X_9$ )

-	$Y_1$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$
$Y_1$	1	-0.407	-0.099	-0.132	-0.691	-0.172	0.289	-0.264	0.424	-0.762
$X_1$	-0.407	1	0.8186	-0.214	0.0847	-0.0726	0.176	-0.179	-0.541	-0.0228
$X_2$	-0.0996	0.818	1	-0.343	-0.149	-0.0641	0.147	-0.219	-0.492	-0.289
$X_3$	-0.132	-0.214	-0.343	1	0.348	0.0615	-0.115	0.1689	0.1117	0.233
$X_4$	-0.691	0.0847	-0.149	0.348	1	0.190	-0.248	0.2608	-0.145	0.527
$X_5$	-0.172	-0.072	-0.064	0.0615	0.190	1	-0.260	0.0685	0.0226	0.2958
$X_6$	0.289	0.176	0.147	-0.115	-0.248	-0.2605	1	-0.3677	0.0143	-0.415
$X_7$	-0.264	-0.179	-0.219	0.168	0.260	0.0685	-0.367	1	-0.026	0.308
$X_8$	0.424	-0.541	-0.492	0.1117	-0.145	0.0226	0.0143	-0.0266	1	-0.147
$X_9$	-0.762	-0.0228	-0.289	0.233	0.527	0.295	-0.415	0.308	-0.147	1

$X_1 - X_9$  концентрации, таблица 3.13.

Результаты проведенного статистического анализа, представленные в таблице 3.15, показывают, что в наибольшей мере извлечение молибдена в концентрат снижается при увеличении концентраций ионов меди ( $R = -0,89$ ), железа ( $R = -0,66$ ), кальция ( $R = -0,322$ ).

Таблица 3.15. Парные коэффициенты корреляции R между извлечением молибдена в концентрат ( $Y_1$ ) и концентрациями ионно-молекулярных компонентов в водной фазе оборотной воды ( $X_1 - X_9$ )

-	$Y_2$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$
$Y_2$	1	-0.893	-0.660	0.143	-0.322	-0.0056	-0.0669	0.1003	0.63	-0.224

Анализ результатов расчетов, представленный в таблице 3.16, показывает, что в наибольшей мере массовая доля меди в медном концентрате снижается при увеличении концентраций ионов меди ( $R = -0,74$ ), железа ( $R = -0,477$ ), кальция ( $R = -0,371$ ) и жирных кислот ( $R = -0,762$ ).



Таблица 3.16. Парные коэффициенты корреляции R между массовой долей меди в медном концентрате и концентрациями ионно-молекулярных компонентов в водной фазе оборотной воды ( $X_1$ – $X_9$ )

-	$Y_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$
$Y_3$	1	-0.740	-0.447	0.037	-0.371	-0.0197	0.0461	0.0252	0.543	-0.382

Таким образом, проведенный статистический анализ результатов опробования позволил выбрать компоненты ионно-молекулярного состава водной фазы пульпы (ионы меди, железа, кальция и жирных кислот) взаимодействие которых с минералами медно-молибденовых руд требует изучения и установления предельно допустимых концентраций.

Для подтверждения гипотезы о негативном влиянии на показатели флотационного обогащения ионов меди и жирных кислот были проведены специальные флотационные исследования. При проведении флотационных исследований в качестве оборотной воды использовался слив хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт». Схема опыта, представленная на рисунке 3.6, соответствовала используемой в промышленных условиях и включала одностадийное измельчение руды до содержания 67% класса – 74 мкм в замкнутом цикле с одностадийной классификацией [175].

Перед проведением процесса коллективной флотации в оборотную воду добавляли медный купорос в количестве, необходимом для достижения заданной концентрации ионов меди. Обратную воду подавали в процесс измельчения медно-молибденовой руды и в операцию классификации. Схема флотации включала основную, контрольную и две перечистные операции флотации. Промпродукт возвращался в голову процесса. Порядок подачи реагентов соответствовал режиму, принятому на фабрике.

Результаты проведенных флотационных опытов показали, что увеличение концентрации ионов меди при повышении расхода медного купороса вызывает повышение флотуемости минералов цинка и железа. При увеличении концентрации ионов меди в оборотной воде до 2 мг/л наблюдается снижение качества концентрата (таблица 3.17).

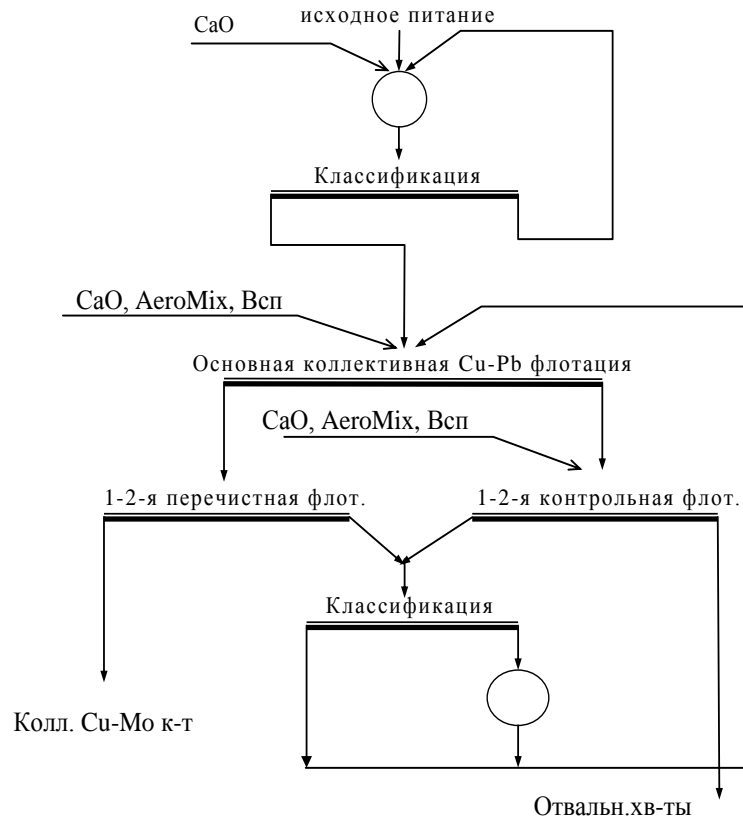


Рисунок 3.6 - Схема замкнутого опыта коллективной медно-молибденовой флотации

Таблица 3.17. Показатели селективной флотации при варьировании количества растворенной меди в оборотной воде, подаваемой в коллективный цикл

№	Условия опыта	Извлечение в концентрат, %		Содержание в концентрате, %	
		меди	молиб.	меди	молиб.
1	На сливе прудка хвостохранилища	84,4	35,3	21,5	49,5
2	С добавлением меди (2,0 мг/л)	84,5	35,0	20,8	49,0
3	С добавлением меди (4,0 мг/л)	84,5	34,3	20,3	49,0
4	С добавлением меди (4,0 мг/л)	83,9	33,8	21,5	47,0

Результаты опытов по селективной флотации показали, что извлеченные в коллективной флотации минералы цинка и железа концентрируются в медном концентрате, пропорционально снижая его качество (таблица 3.17). Попытки получить медный концентрат необходимого качества приводит к увеличению потерь меди на 0,6%, молибдена – на 1,5%, содержания молибдена в молибденовом концентрате – на 2,5%.

Другой причиной снижения показателей флотации является извлечение в коллективный концентрат кальцийсодержащих породообразующих минералов, в частности кальцита при попадании в оборотную воду и затем в пульпу технических жирных кислот [118]. Опыты по коллективной флотации проводилось по вышеописанной схеме и отличались концентрацией добавляемого в оборотную воду олеата натрия, взятого как наиболее весомый представитель жирных кислот в хозяйственно-бытовых стоках.

Результаты флотационных опытов показали, что при подаче олеат-иона происходит снижение качества коллективного концентрата за счет повышения извлечения в него породообразующих кальцийсодержащих минералов (таблица 3.18).

Таблица 3.18. Показатели селективной флотации при варьировании количества растворенной меди в оборотной воде, подаваемой в коллективный цикл

№	Условия опыта	Извлечение в концентрат, %		Содержание в концентрате, %	
		меди	молиб.	меди	молиб.
1	На сливе прудка хвостохранилища	84,4	35,3	21,5	49,5
2	С добавлением олеата натрия (3 мг/л ОI <sup>-</sup> )	84,0	35,0	21,4	49,3
3	С добавлением олеата натрия (6 мг/л ОI <sup>-</sup> )	83,7	34,8	21,4	49,3

Результаты опытов по селективной флотации показали, что извлеченные в коллективной флотации породообразующие минералы требуют проведения дополнительных перечистных операций для получения необходимого качества медного и молибденового концентратов. Введение дополнительных перечистных операций приводит к увеличению потерь меди на 0,7%, молибдена – на 0,5%.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что ионы меди и жирных кислот при попадании в оборотную воду приводят к снижению показателей медно-молибденовой флотации. Полученные результаты послужили основанием для проведения дальнейших исследований, направленных на обоснование предельно допустимых концентраций ионов в оборотной воде и разработке методов удаления нежелательных компонентов.

### Выводы к главе 3.

1. Ионный состав основного источника оборотной воды - стоков отстойного прудка хвостохранилища – характеризуется слабощелочной средой ( $\text{pH}=8$ ), низкой концентрацией ионов меди и железа (менее 0,15 мг/л), заметной концентрацией органических соединений (7-8 мг/л), преимущественно ПАВ и масел, при небольшой концентрации жирнокислотных компонентов (0,33 мг/л).

2. Ионный состав фильтрационных (поддамбных) вод хвостохранилища отличается от стоков отстойного прудка более кислой средой ( $\text{pH}$  около 6,13) и высокой концентрацией ионов меди (более 2,4 мг/л). Концентрации меди, молибдена и железа характеризуются наибольшей варьированностью ( $\text{KB} = 23,5 - 29,3\%$ ).

3. Фильтраты участков складирования забалансовой руды, и руды, прошедшей стадию выщелачивания, неочищенные карьерные воды характеризуются кислой средой ( $\text{pH} = 3,6-4,9$ ) являются наиболее загрязненными по ионам тяжелых металлов (до 24 мг/л). Шахтные воды содержат до 10 мг/л органических веществ. После известкования концентрация ионов тяжелых металлов снижается до 0,1-0,5 мг/л, но существенно возрастает концентрация ионов кальция (до 670 мг/л).

4. Состав стоков городских очистных сооружений характеризуется более низким  $\text{pH}$  среды (7,33) чем у оборотных вод, уменьшенными концентрациями ионов меди и железа, ионов кальция. Имеет место существенно более высокая концентрация органических веществ, которые на 30-33% представлены непредельными жирными кислотами ряда  $\text{C}_{17} - \text{C}_{21}$  и на 20-25% жирами животного и растительного происхождения. Стоки характеризуются высокой концентрацией (140 мг/л) тонкодисперсных продуктов, находящихся в виде пен и эмульсий органических веществ.

5. Стоки золоотвала ТЭЦ характеризуются относительно высокой щелочностью среды (до  $\text{pH} = 8,9$ ), низкой концентрацией органических соединений и значительной концентрацией взвешенных веществ (до 0,95 г/л). Для стоков золоотвала ТЭЦ характерна относительно высокая концентрация ионов кальция (до 420 мг/л).

6. Анализ полученных данных позволяет выделить три группы источников технической воды. Первая группа – это промышленные сточные воды с высокой концентрацией металлов и кислой средой. К данной группе относятся фильтраты,

неочищенные карьерные воды и подотвальные воды. Вторая группа - промышленные сточные воды с относительно высоким значением рН и концентрацией ионов кальция, взвесей. Это стоки шламоотвала ТЭЦ и очищенные карьерные воды. Третья группа – стоки очистных сооружений (городских и промышленных) с высокой концентрацией органических веществ. К этой группе в первую очередь относятся стоки городских очистных сооружений и стоки предприятий, перерабатывающих сельскохозяйственную продукцию.

7. Статистическим анализом данных опробования ионно-молекулярного состава оборотных вод и технологических показателей обогащения медно-молибденовых руд на ГОКе «Эрдэнэт» определены компоненты (ионы меди, железа, кальция и технических жирных кислот) взаимодействие которых с минералами медно-молибденовых руд требует изучения и установления предельно допустимых концентраций.

8. Показано, что включение потока фильтратов хвостохранилища в схему водооборота обогатительной фабрики сопровождается снижением технико-экономических показателей технологического процесса. Негативное влияние фильтрационных вод обусловлено увеличением концентрации ионов меди, попадающих во флотационный процесс и способствующих активации минералов и связыванию флотационных реагентов.

9. Показано, что включение в схему водооборота обогатительной фабрики стоков городских очистных сооружений сопровождается снижением технико-экономических показателей технологического процесса. Причиной снижения показателей флотации являются органические компоненты с собирательными свойствами, повышающие флотуемость и извлечение в коллективный концентрат кальцийсодержащих порообразующих минералов.

## **ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛОВ С КОМПОНЕНТАМИ ОБОРОТНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОЙ ФЛОТАЦИИ**

В работах Российских и зарубежных исследователей весьма подробно изучены реакции активации сульфидных минералов ионами тяжелых металлов, в первую очередь ионами меди, содержащимися в жидкой фазе пульпы различных флотационных систем [4,29,50,117,225,254]. Однако, недостаточно изученными являются процессы активации молибденита. Для уточнения условий взаимодействия ионов меди с молибденитом необходимо было построить диаграммы термодинамической устойчивости молибденита в присутствии соединений меди непосредственно для условий операций измельчения и коллективной флотации. Для адекватной оценки вероятности протекания процессов было необходимо скорректировать для условий медно-молибденовой флотации диаграмму устойчивости соединений меди. Аналогичным образом стояла задача изучения механизма взаимодействия породных минералов с компонентами оборотной воды, в первую очередь жирными кислотами, вызывающими их гидрофобизацию и флотацию.

### **4.1. Термодинамический анализ поверхностных процессов на молибдените в условиях измельчения и флотации**

Анализ результатов измерений ионного состава жидкой фазы в операции шарового измельчения на обогатительной фабрике ГОКа Эрдэнэт показал, что в ней присутствуют обнаружимые концентрации ионов меди, железа и молибдат ионов (таблица 4.1). Источником этих ионов являются как процессы измельчения, сопровождающиеся растворением окисленных минералов, так и оборотная вода.

Обнаружимые концентрации ионов меди и железа, как было показано в разделе 3.2, могут быть обусловлены замедленностью процессов гидролиза и осаждения, а также присутствием ионов меди (I) и железа (II), граничное рН осаждения которых существенно смещено в щелочную область [37,59].

Имеющиеся данные о ионном составе жидкой фазы пульпы позволяют оценить вероятность изменения состава поверхности молибденита вследствие протекания процессов активации ионами меди (таблица 4.2). Для проведения теоретического

исследования вероятности процессов активации была применена классическая методика расчетов на основе термодинамического анализа вероятных реакций на границе раздела твердое – жидкое [3]. Первым этапом исследования явился анализ устойчивых форм молибдена и меди, в которых они присутствуют в пульпе в операциях измельчения и флотации [3].

Таблица 4.1. Ионный состав пульпы в операции измельчения - классификации

Концентрация компонента	Единицы измерения	Интервал	Среднее значение	Коэффициент вариации
Ионов водорода	pH	6,4 - 8,7	7,65	0,11
Ионов меди	мг/л	0,1-2,5	0,23	0,27
Ионов железа	мг/л	1,9-10,1	4,15	0,33
Молибдатных ионов	мг/л	0,4- 2,9	1,66	0,31
Бикарбонатных ионов	мг/л	14 - 142	73,3	0,25
Сульфатных ионов	мг/л	112 - 295	175,4	0,16

В операции коллективной медно-молибденовой флотации вследствие добавок извести щелочность среды значительно выше, однако и в этих условиях присутствуют обнаружимые концентрации ионов меди и железа, а концентрация растворимого молибдена в форме преимущественно молибдатных ионов практически не изменяется [3].

Таблица 4.2. Ионный состав пульпы в операции основной медно-молибденовой флотации

Параметр ионного состава пульпы	Единицы измерения	Интервал	Среднее значение	Коэффициент вариации
Ионов водорода	pH	9,8 - 10,5	10,27	0,09
Ионов меди	мг/л	0,05-0,15	0,07	0,24
Ионов железа	мг/л	0,02-0,14	0,06	0,26
Молибдатных ионов	мг/л	0,9- 2,5	1,54	0,24
Бикарбонатных ионов	мг/л	22 - 140	78,3	0,22
Сульфатных ионов	мг/л	420 - 830	552,2	0,11

При проведении термодинамического анализа в изучались реакции, проходящие с участием соединений молибдена. Для проведения расчетов использовались значения энергий образования термодинамически стабильных форм соединений меди и молибдена [35,121,241] (таблица 4.3), по которым были рассчитаны значения энергий Гиббса реакций, электродных потенциалов и констант равновесия химических и электрохимических реакций (таблица 4.4).

Таблица 4.3. Термодинамические константы уравнений реакций на поверхности молибденита

№ п/п	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ КДж/моль	$E^0$
1	$2\text{MoS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{S}$	29,94	-0,154
2	$2\text{MoS}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{HS}^-$	69,916	-0,363
3	$2\text{MoS}_2 + 2\text{e} = \text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{S}^{2-}$	149,946	-0,776
4	$\text{MoS}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_2 + 2\text{HSO}_4^- + 18\text{H}^+ + 16\text{e}$	561,891	0,362
5	$\text{MoS}_2 + 12\text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ + 18\text{e}$	-751,85	0,433
6	$\text{MoO}_2^{2+} + 2\text{e} = \text{MoO}_2$	-124,07	0,639
7	$\text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	131,822	0,679
8	$\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	36,349	$\lg K = -6,36$
9	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-162,499	0,842

Таблица 4.4. Уравнения связи между параметрами ионно-молекулярного состава для реакций на поверхности молибденита

№ п/п	Уравнения связи
1	$E = -0,154 - 0,0295 \lg[\text{H}_2\text{S}] - 0,059 \text{pH}$
2	$E = -0,36 - 0,0295 \lg[\text{HS}^-] - 0,0295 \text{pH}$
3	$E = -0,772 - 0,0295 \lg[\text{S}^{2-}]$
4	$E = 0,362 - 0,0663 \text{pH} - 0,00738 \lg[\text{HSO}_4^-]$
5	$E = 0,43 - 0,0787 \text{pH} - 0,0066 \lg[\text{SO}_4^{2-}] + 0,0033 \lg[\text{MoO}_4^{2-}]$
6	$E = 0,639 + 0,0295 \lg[\text{MoO}_2^{2+}]$
7	$E = 0,679 - 0,059 \text{pH}$
8	$-6,36 = -2 \text{pH} + \lg[\text{MoO}_4^{2-}]$
9	$E = 0,6945 - 0,118 \text{pH}$



С использованием результатов термодинамических расчетов была построена диаграмма термодинамической стабильности молибденита в координатах рН – Е (рисунок 4.1), позволяющая оценить состав поверхности минерала в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации.

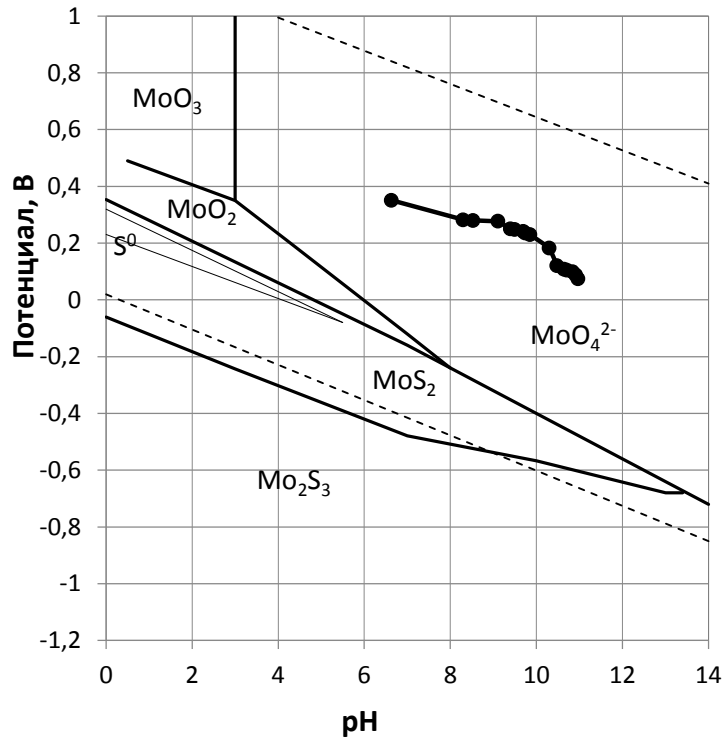


Рис.4.1 - Диаграмма термодинамической стабильности молибденита в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации, где — ● — измеренный электродный потенциал молибденита в операциях измельчения и коллективной флотации

Результаты расчетов показывают, что в рассматриваемых условиях измельчения и коллективной флотации конечным продуктом окисления молибденита является молибдат - ион. Последнее соответствует результатам анализа жидкой фазы, согласно которым в жидкой фазе пульпы в операциях измельчения и флотации присутствует заметное количество молибдена в растворенной форме (таблица 4.1, 4.2). Однако, скорость окисления молибденита весьма небольшая, что обуславливает наличие на поверхности минерала молибденита диоксида молибдена, являющегося относительно устойчивой в нейтральной и слабокислой среде промежуточной формой стадийной реакции окисления молибденита.

В работах Российских и зарубежных исследователей весьма подробно изучены реакции активации сульфидных минералов с участием ионов и других соединений

меди в жидкой фазе пульпы различных флотационных систем [2,49,115,148,219,262]. Анализ результатов расчетов для системы соединений меди показывает, что равновесная концентрация катионов меди в жидкой фазе в интервале рН 7-10 будет определяться реакцией ионного растворения гидрокарбоната меди, являющегося термодинамически - стабильной формой соединения меди. Смещение рН среды в кислую область ведет к росту концентрации ионов меди за счет растворения гидрокарбонатов меди. В более щелочной среде преобладающим соединением становится гидроксид меди. Однако, рядом исследователей показано, что концентрация ионов меди заметно отличается от равновесной, что объясняется замедленностью и стадийностью процесса кристаллизации [26,215,243] и присутствием меди в форме однозарядного катиона.

С использованием результатов термодинамических расчетов (таблица 4.5, 4.6) была построена диаграмма термодинамической стабильности соединений меди в координатах рН – Е (рисунок 4.2), позволяющая оценить состав поверхности медных минералов в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации.

Таблица 4.5. Термодинамические константы уравнений реакций с участием ионов меди

№ п/п	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ кДж/моль	$E^0$
1	2	3	4
1	$\text{CuCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-9,67	$\lg K=7,09$
2	$\text{CuCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-0,98	$\lg K=0,72$
3	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CuCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-11,57	$\lg K=8,48$
4	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CuCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-25,66	$\lg K=18,81$
5	$\text{HCuO}_2^- + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{CuCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-25,66	$\lg K=18,81$
6	$\text{CuCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	2,88	$\lg K=-2,11$
7	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CuCO}_3$	-13,11	$\lg K=9,62$
8	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CuCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,23	$\lg K=3,1$
9	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+$	14,88	$\lg K=-10,91$
10	$2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 3\text{H}^+$	6,19	$\lg K=-4,54$
11	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	33	$\lg K=-24,19$

1	2	3	4
12	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CuO}_2^{2-}$	41,8	$\lg K = -30,65$
13	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2 + 2\text{H}^+$	12,55	$\lg K = -9,2$
14	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	18,91	$\lg K = -13,87$
15	$2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	1,09	$\lg K = -0,8$
16	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$	3,53	$E_0 = 0,153$
17	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$	20,85	$E_0 = 0,453$
18	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ + 2e$	12,16	$E_0 = 0,264$
19	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2e$	-1,93	$E_0 = -0,042$
20	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2e + \text{H}_2\text{O}$	5,97	$E_0 = 0,129$
21	$\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	31,07	$E_0 = 0,675$
22	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+$	14,88	$\lg K = -10,91$

Таблица 4.6. Уравнения связи между параметрами ионно-молекулярного состава для реакций с участием соединений меди

№ п/п	Уравнения связи	№ п/п	Уравнения связи
1	$7,09 = \lg[\text{H}_2\text{CO}_3] + \lg[\text{Cu}^{2+}] + 2\text{pH}$	12	$-30,65 = -2\text{pH} + \lg[\text{CuO}_2^{2-}]$
2	$0,72 = \lg[\text{HCO}_3^-] + \lg[\text{Cu}^{2+}] + \text{pH}$	13	$-9,2 = -2\text{pH} - \lg[\text{Cu}^{2+}]$
3	$8,48 = \text{pH} - \lg[\text{HCO}_3^-]$	14	$-13,87 = -\text{pH} + \lg[\text{HCO}_3^-]$
4	$18,81 = 2\text{pH} - \lg[\text{CO}_3^{2-}]$	15	$-0,8 = -2\text{pH} - 2 \lg[\text{Cu}^+]$
5	$18,81 = 3\text{pH} - \lg[\text{CO}_3^{2-}] - \lg[\text{HCuO}_2^{2-}]$	16	$E = 0,153 + 0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}] - 0,059 \lg[\text{Cu}^+]$
6	$-2,11 = \lg[\text{H}_2\text{CO}_3]$	17	$E = 0,453 - 0,059\text{pH} - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3]$
7	$9,62 = - \lg[\text{Cu}^{2+}] - \lg[\text{CO}_3^{2-}]$	18	$E = 0,264 - 0,0295\text{pH} - 0,0295 \lg[\text{HCO}_3^-]$
8	$3,1 = \text{pH} - \lg[\text{HCO}_3^-]$	19	$E = -0,042 - 0,0295 \lg[\text{CO}_3^{2-}]$
9	$-10,91 = -4\text{pH} - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3] - 2 \lg[\text{Cu}^{2+}]$	20	$E = 0,129 + 0,059\text{pH} + 0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
10	$-4,54 = -3\text{pH} - \lg[\text{HCO}_3^-] - 2 \lg[\text{Cu}^{2+}]$	21	$E = 0,675 - 0,059\text{pH}$
11	$-24,19 = -2\text{pH} + \lg[\text{CO}_3^{2-}]$	22	$-10,91 = -4\text{pH} - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3] - 2 \lg[\text{Cu}^{2+}]$

Анализ диаграммы соединений меди, построенной для условий измельчения и коллективной флотации (рисунок 4.2), показывает, что устойчивым соединением в области рН 6-10,5 является гидроксокарбонат меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . Это соединение было принято в качестве продукта осаждения пришедших с оборотными водами ионов меди и окисления медных минералов во взаимодействии с воздухом.

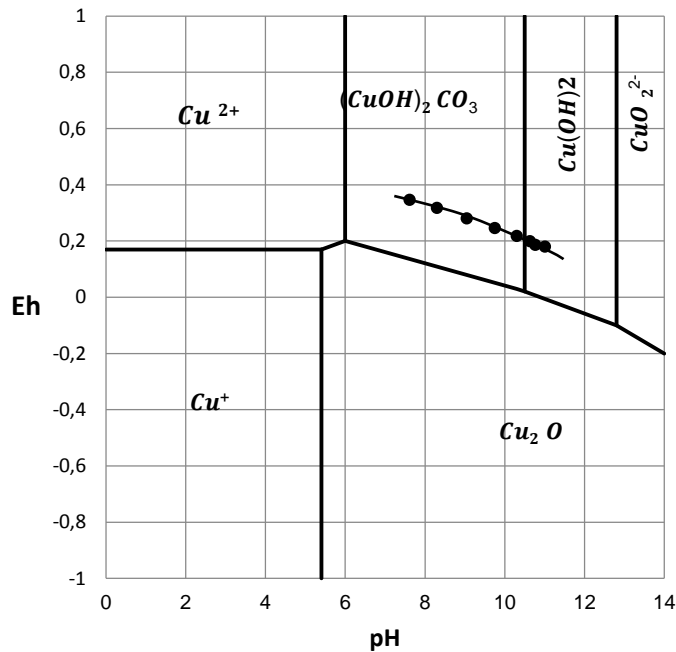


Рисунок 4.2 - Диаграмма термодинамической стабильности соединений меди в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации с результатами потенциометрических измерений

Реакции активации молибденита ионами меди сопровождаются протеканием окислительно-восстановительных процессов. Учитывая стадийное протекание реакций активации и несоответствие концентраций в объеме жидкой среды и на поверхности минерала, предполагается выделение трех групп реакций активации, представленных в таблице 4.7. Первая группа реакций (1-3) предполагает действие на молибденит ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и протекание окислительно – обменной реакции с образованием  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Вторая группа реакций предполагает действие на молибденит ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и образование  $\text{MoO}_2$  исключительно по обменной реакции (4). Третья группа реакций предполагает действие на молибденит ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , находящихся в равновесии с осажденной формой -  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  и протекание окислительно – обменной реакции с образованием  $\text{HMoO}_4^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  (реакции 5-7).

С использованием стандартной методики термодинамических расчетов получены уравнения связи между электродным потенциалом и концентрациями ионно-молекулярных компонентов водной фазе пульпы (таблица 4.7, 4.8), использованные далее при построении диаграмм, описывающих условия протекания реакции активации молибденита ионами меди.

Таблица 4.7. Реакции активации молибденита ионами меди и значения термодинамических параметров

№ п/п	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ КДж/моль	$E^0$
1	$\text{MoS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 2e$	83,571	0,433
2	$\text{MoS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{HMoO}_4^- + 7\text{H}^+ + 2e$	115,023	0,596
3	$\text{MoS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2e$	150,196	0,778
4	$\text{MoS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + \text{MoO}_2 + 4\text{H}^+$	-4,56	$\lg K=3,35$
5	$\text{MoS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + 3\text{H}^+ + \text{HMoO}_4^- + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2e$	102,245	0,529
6	$\text{MoS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + 4\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2e$	87,846	0,455
7	$\text{MoS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuS} + 5\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + 2e$	124,256	0,644

Таблица 4.8. Уравнения связи ионно-молекулярных компонентов в жидкой фазе в контакте с молибденитом при протекании реакций активации

№ п/п	Уравнения связи между параметрами жидкой фазы
1	$E = 0,216 - 0,177\text{pH} - 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$
2	$E = 0,596 - 0,2065 \text{pH} + 0,0295 \lg [\text{HMoO}_4^-] - 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$
3	$E = 0,389 - 0,236\text{pH} - 0,0295 \lg [\text{Cu}^{2+}] + 0,0295 \lg [\text{MoO}_4^{2-}]$
4	$\text{pH} = -0,8375 - 0,5 \lg [\text{Cu}^{2+}]$
5	$E = 0,529 - 0,0885\text{pH} + 0,0295 \lg [\text{H}_2\text{CO}_3] + 0,0295 \lg [\text{HMoO}_4^-]$
6	$E = 0,228 - 0,118\text{pH} + 0,0295 \lg [\text{H}_2\text{CO}_3] + 0,0295 \lg [\text{MoO}_4^{2-}]$
7	$E = 0,322 - 0,1475\text{pH} + 0,0295 \lg [\text{HCO}_3^-] + 0,0295 \lg [\text{MoO}_4^{2-}]$

Результаты анализа вероятности активации молибденита ионами меди представлены в виде диаграммы E-pH, на которой обозначены области вероятной и невозможной активации молибденита (рисунок 4.3). Результаты расчетов показывают, что молибденит может взаимодействовать с ионами меди как в условиях измельчения,

так и в условиях коллективной медно-молибденовой флотации. При этом в качестве вероятных механизмов активации рассматривались условия, когда концентрации ионов на поверхности молибденита принимались равными объемными (граничные линии 1-3); когда концентрация молибдат-ионов рассчитывалась как равновесная к фазе  $\text{MoO}_2$  (линия 4); и когда концентрация ионов меди рассчитывалась как равновесная к гидроксокарбонату меди (линии 5-7).

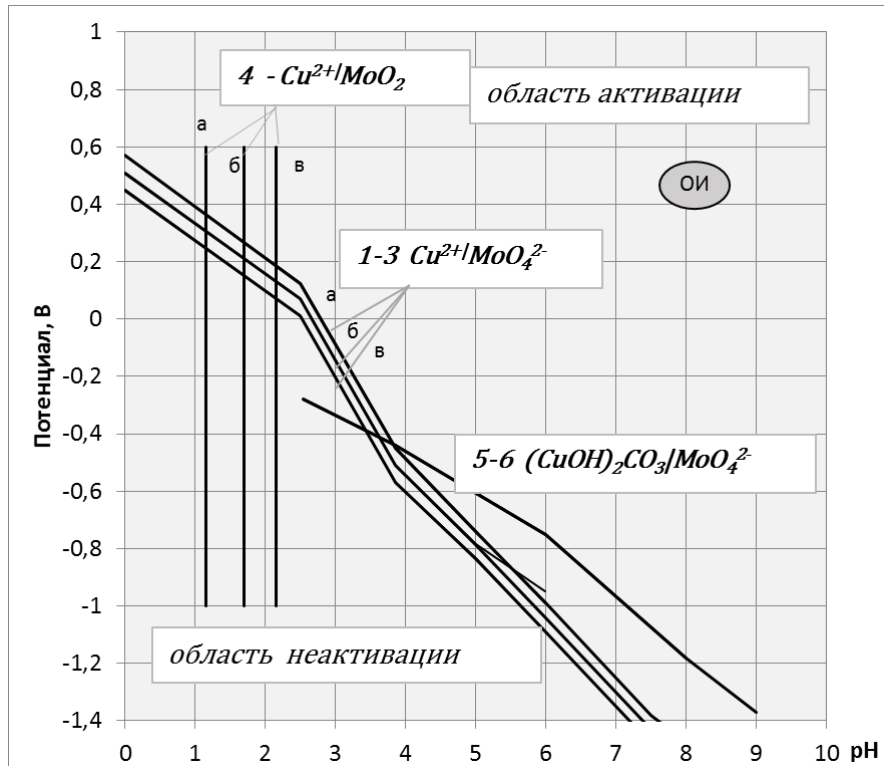


Рисунок 4.3 - Границы области активации молибденита ионами меди в различных условиях: 1-3 - по данным о соотношениях средних концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 4- по данным о средних концентрациях ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в области устойчивости  $\text{MoO}_2$ ; 5-7 - по средней концентрации ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  в области устойчивости  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . **ОИ** - области потенциалов молибденита и pH среды, соответствующие условиям измельчения

#### 4.2. Термодинамический анализ реакций на поверхности пирита в условиях измельчения и медно-молибденовой флотации

Несмотря на то, что процессам активации пирита посвящено значительное количество исследований, необходимо отметить, что выводы авторов несколько отличаются. Так, согласно данным исследований, представленных в работах [117,219],

в реальных условиях процессы активации пирита протекают в нейтральной и слабокислой среде при невысокой скорости окисления минерала. По данным других исследователей активация пирита и марматита ионами меди является термодинамически маловероятным процессом [247]. Поэтому в настоящей работе были рассмотрены процессы активации пирита ионами меди с учетом фактических концентраций в жидкой фазе пульпы.

Реакции активации пирита ионами меди (I) и (II) описываются совокупностью уравнений, представленных в таблице 4.9 и 4.10. Конечные результаты расчетов в виде уравнений связи между концентрациями ионно-молекулярных компонентов жидкой фазы пульпы представлены в таблице 4.10 и на диаграмме на рисунке 4.4 а, б.

Таблица 4.9. Реакции активации пирита ионами меди в условиях измельчения и медно-молибденовой флотации

№	Реакции активации пирита	$\Delta G^0$ кДж/моль	$E^0$ , лгК
1	2	3	4
1	$2\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{FeCO}_3 + 10\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	40,95	0,444
2	$2\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{FeCO}_3 + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	23,49	0,255
3	$2\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{FeCO}_3 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-4,69	-0,0509
4	$2\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{FeCO}_3 + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	68,1	0,493
5	$2\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{FeCO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	22,54	0,163
6	$2\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	87,84	0,6357
7	$2\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	60,61	0,658
8	$2\text{FeS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + 7\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	54,42	0,5908
9	$3\text{FeS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuS} + 2\text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	90,52	0,655
10	$2\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{FeCO}_3 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	50,72	0,367
11	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 12\text{H}^+ + 7\text{e}^-$	91,42	0,567
12	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{FeCO}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	66,6	0,482
13	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{S}^0 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	48,55	0,703
14	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{FeCO}_3 + 2\text{S}^0 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	23,73	0,515
15	$2\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 15\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	133,78	0,581
16	$2\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 14\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	116,39	$E_0 = 0,505$
17	$\text{FeS}_2 + 4\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+$	-62,97	1,367
18	$\text{FeS}_2 + 4\text{Cu}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$	-71,66	1,556
19	$\text{FeS}_2 + 4\text{Cu}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeCO}_3$	-85,75	1,862
20	$\text{FeS}_2 + 4\text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-53,13	1,153

1	2	3	4
21	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}(\text{OH})_2$	-55,31	1,201
22	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{e} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$	-36,92	0,802
23	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{FeCO}_3$	-51,01	1,107
24	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-18,39	0,399
25	$\text{FeS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^-$	-24,58	0,534
26	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+$	-28,23	0,613
27	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{Fe}^{3+}$	-36,47	1,58
28	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{FeCO}_3 + 12\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	55,13	0,299
29	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{FeCO}_3 + 11\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	33,36	0,181
30	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{FeCO}_3 + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	27,27	0,148
31	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{FeCO}_3 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	13,18	0,0715
32	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{FeCO}_3 + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	-25,0	-0,136
33	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 12\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	64,82	0,352
34	$\text{FeS}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-12,1	0,525
35	$4\text{FeS}_2 + 6\text{Cu}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CuS} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 12\text{H}^+ + 2\text{S}$	6,06	lgK=-4,44
36	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{Fe}^{2+}$	-9,24	lgK=6,77
37	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+$	-1,0	lgK=0,73
38	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$	-9,69	lgK=7,1
39	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{FeCO}_3$	-23,78	lgK=17,43
40	$\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS} + \text{S} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	8,84	lgK=-6,48
41	$2\text{FeS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuS} \cdot \text{S} + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	11,49	lgK=-8,43
42	$2\text{FeS}_2 + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CuS} \cdot \text{S} + 2\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-25,57	lgK=18,76

Таблица 4.10. Реакции связи между компонентами реакции активации пирита ионами меди

№	Уравнение связи
1	2
1	$E=0,444-0,1475\text{pH}+0,01475\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0295\lg[\text{H}_2\text{CO}_3]-0,0295\lg[\text{Cu}^{2+}]$
2	$E=0,255-0,118\text{pH}+0,01475\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0295\lg[\text{HCO}_3^-]-0,0295\lg[\text{Cu}^{2+}]$
3	$E=-0,0509-0,0885\text{pH}+0,01475\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0295\lg[\text{CO}_3^{2-}]-0,0295\lg[\text{Cu}^{2+}]$
4	$E=0,493-0,0983\text{pH}+0,0098\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0197\lg[\text{H}_2\text{CO}_3]-0,0098\lg[\text{Cu}^{2+}]$
5	$E=0,163-0,059\text{pH}+0,0098\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0197\lg[\text{CO}_3^{2-}]-0,0098\lg[\text{Cu}^{2+}]$
6	$E=0,6357-0,098\text{pH}+0,0098\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0098\lg[\text{Cu}^{2+}]$
7	$E=0,658-0,1475\text{pH}+0,01475\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0295\lg[\text{Cu}^{2+}]$
8	$E=0,5908-0,103\text{pH}+0,01475\lg[\text{HCO}_3^-]+0,01475\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$
9	$E=0,655-0,0885\text{pH}+0,0098\lg[\text{HCO}_3^-]+0,0098\lg[\text{Cu}^{2+}]$
10	$E=0,367-0,0787\text{pH}+0,0098\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0197\lg[\text{HCO}_3^-]-0,0098\lg[\text{Cu}^{2+}]$
11	$E=0,567-0,1011\text{pH}+0,0084\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0084\lg[\text{HCO}_3^-]-0,0169\lg[\text{Cu}^{2+}]$
12	$E=0,482-0,0983\text{pH}+0,0098\lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0197\lg[\text{HCO}_3^-]-0,0197\lg[\text{Cu}^{2+}]$
13	$E=0,703-0,118\text{pH}-0,0197\lg[\text{HCO}_3^-]-0,0393\lg[\text{Cu}^{2+}]$
14	$E=0,515-0,118\text{pH}-0,059\lg[\text{HCO}_3^-]-0,059\lg[\text{Cu}^{2+}]$



1	2
15	$E=0,581-0,0885\text{pH}+0,0059 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0059 \lg[\text{HCO}_3^-]-0,0118 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
16	$E=0,505-0,0826\text{pH}+0,0059 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,0059 \lg[\text{HCO}_3^-]-0,0118 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
17	$E=1,367+0,059\text{pH}+0,0295 \lg[\text{H}_2\text{CO}_3]+0,0118 \lg[\text{Cu}^+]$
18	$E=1,556+0,0295\text{pH}+0,0295 \lg[\text{HCO}_3^-]+0,0118 \lg[\text{Cu}^+]$
19	$E=1,862+0,0295 \lg[\text{CO}_3^{2-}]+0,0118 \lg[\text{Cu}^+]$
20	$E=1,153+0,059\text{pH}+0,0118 \lg[\text{Cu}^+]$
21	$E=1,201-0,059\text{pH}$
22	$E=0,802+0,0295\text{pH}+0,0295 \lg[\text{HCO}_3^-]+0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
23	$E=1,107+0,0295 \lg[\text{CO}_3^{2-}]+0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
24	$E=0,399+0,059\text{pH}+0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
25	$E=0,534-0,0295\text{pH}-0,0295 \lg[\text{HCO}_3^-]$
26	$E=0,613+0,059\text{pH}+0,0295 \lg[\text{HCO}_3^-]+0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
27	$E=1,58-0,059 \lg[\text{Fe}^{3+}]+0,118 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
28	$E=0,299-0,0885\text{pH}+0,00738 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,01475 \lg[\text{H}_2\text{S}]-0,00738 \lg[\text{H}_2\text{CO}_3]-0,00738 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
29	$E=0,181-0,0811\text{pH}+0,00738 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,01475 \lg[\text{H}_2\text{S}]-0,00738 \lg[\text{HCO}_3^-]-0,00738 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
30	$E=0,148-0,0664\text{pH}+0,00738 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,01475 \lg[\text{HS}^-]-0,00738 \lg[\text{HCO}_3^-]-0,00738 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
31	$E=0,0715-0,059\text{pH}+0,00738 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,01475 \lg[\text{HS}^-]-0,00738 \lg[\text{CO}_3^{2-}]-0,00738 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
32	$E=-0,136-0,044\text{pH}+0,00738 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,01475 \lg[\text{S}^{2-}]-0,00738 \lg[\text{CO}_3^{2-}]-0,00738 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
33	$E=0,352-0,0885\text{pH}+0,00738 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]-0,01475 \lg[\text{H}_2\text{S}]-0,00738 \lg[\text{CO}_3^{2-}]-0,00738 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
34	$E=0,525+0,177\text{pH}+0,0118 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
35	$-4,44=-12\text{pH}-6 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
36	$6,77=\lg[\text{Fe}^{2+}]-\lg[\text{Cu}^{2+}]$
37	$0,73=-2\text{pH}-\lg[\text{H}_2\text{CO}_3]-\lg[\text{Cu}^{2+}]$
38	$7,1=-\text{pH}-\lg[\text{HCO}_3^-]-\lg[\text{Cu}^{2+}]$
39	$17,43=-\lg[\text{CO}_3^{2-}]-\lg[\text{Cu}^{2+}]$
40	$-6,48=-2\text{pH}-\lg[\text{Cu}^{2+}]$
41	$-8,43=-\text{pH}+\lg[\text{HCO}_3^-]$
42	$18,76=\text{pH}-\lg[\text{HCO}_3^-]$

При выборе продуктов окисления пирита были использованы результаты работы в которой изучались процессы окисления минерала в соответствующих условиях измельчения и флотации медно-молибденовых руд.

Анализ результатов расчетов, представленных в виде диаграмм 4.4 а, б, на которых нанесены границы областей активации и неактивации пирита ионами меди показал, что практически для всех условий, как в условиях операции измельчения, так и операции флотации активация пирита термодинамически вполне вероятна.

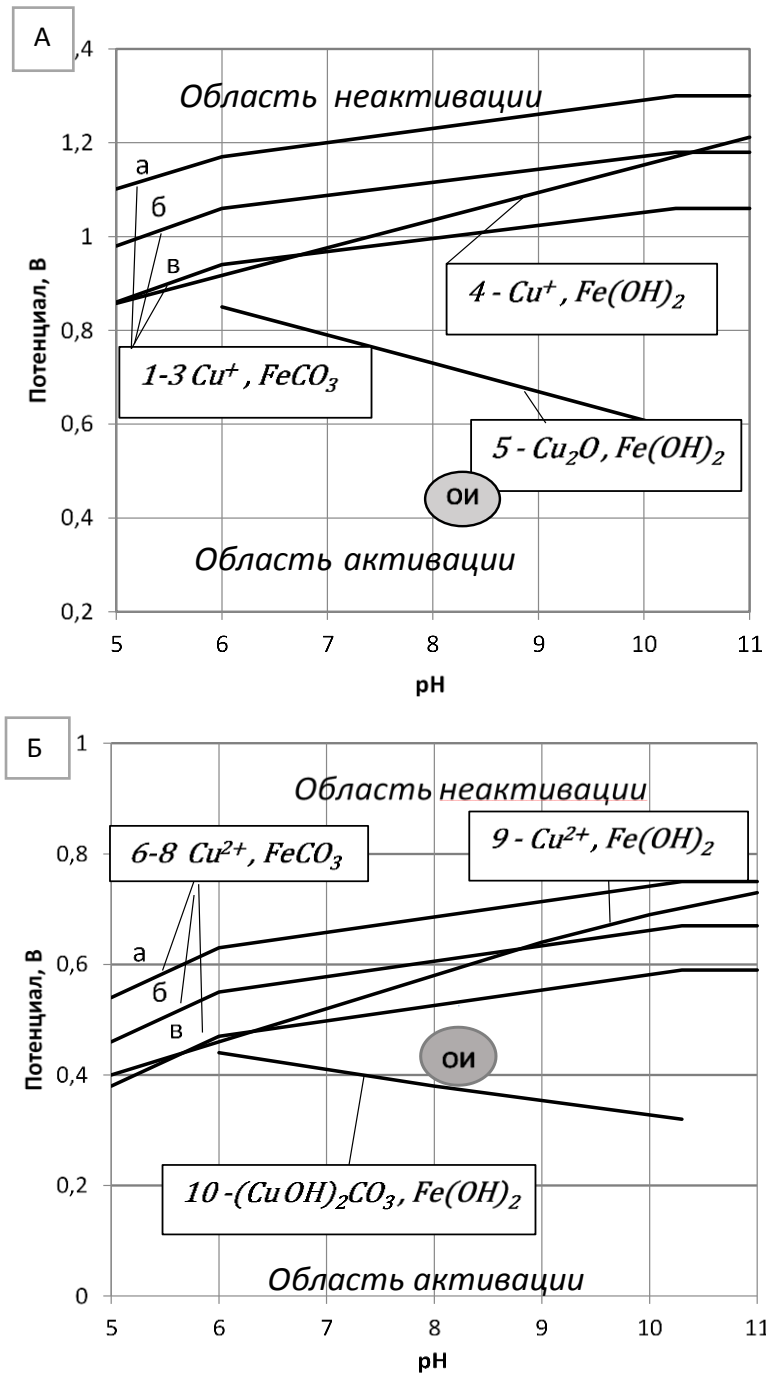


Рисунок 4.4 - Границы области активации пирита ионами одновалентной меди (А) и двухвалентной меди (Б) в различных условиях: а, б, в - границы области активации пирита ионами меди при концентрации  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  моль/л

Исключением являются условия медно-молибденовой флотации при  $pH=10,3$  в случае, если ионы меди связываются в гидрокарбонаты, а концентрация ионов железа определяется растворимостью гидроксида железа (II). Такой вариант возможен при использовании в реагентном режиме добавок железного купороса в качестве депрессора минералов цинка и железа.

Однако этот вариант для медно-молибденовой флотации является неприемлемым вследствие существенной депрессии молибденита ионами и соединениями железа.

#### **4.3. Экспериментальное исследование процессов активации сульфидных минералов ионами меди**

Результаты термодинамических расчетов справедливы для систем, находящихся в равновесии, достигаемом при относительно долгом течении реакций в рассматриваемой системе. Для перенесения результатов термодинамических расчетов на реальные системы была проведена экспериментальная проверка протекающих реакций.

Для экспериментальной проверки были поставлены опыты по взаимодействию шламовой фракции молибденита (- 5 мкм) с растворами, содержащими ионы меди (в виде ацетата меди). Продолжительность взаимодействия минерала с ионами меди составляла 20 мин, что сопоставимо со временем измельчения руды или флотации.

Количественные характеристики изменения концентраций ионов меди, ионов и молекул молибденовой кислоты ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) в процессах окисления и активации молибденита, представленные на рисунке 4.5 а, б, показывают следующее. Остаточная концентрация ионов меди после процесса активации характеризуется снижением в области  $\text{pH} = 3 - 6$ . В нейтральной и слабощелочной среде оценить изменение остаточной концентрации ионов меди вследствие протекания процесса активации не представляется возможным вследствие гидролиза и связывания ионов меди в нерастворимые соединения (рисунок 4.5а). Отмечается устойчивая идентификация остаточной концентрации ионов меди, указывающая на возможность существования растворимых соединений меди в нейтральной и слабощелочной среде.

При активации молибденита происходит увеличение концентрации молибдат-ионов (относительно тех же концентраций без добавок соли меди).

По убыли концентрации ионов меди и молибдат-ионов в слабокислой водной среде можно определить количество меди, поглощаемое навеской молибденита и количество молибдена, перешедшего в жидкую фазу. В проведенных экспериментах количество молибдена в мольном выражении превышало количество поглощенной меди (таблица 4.11).

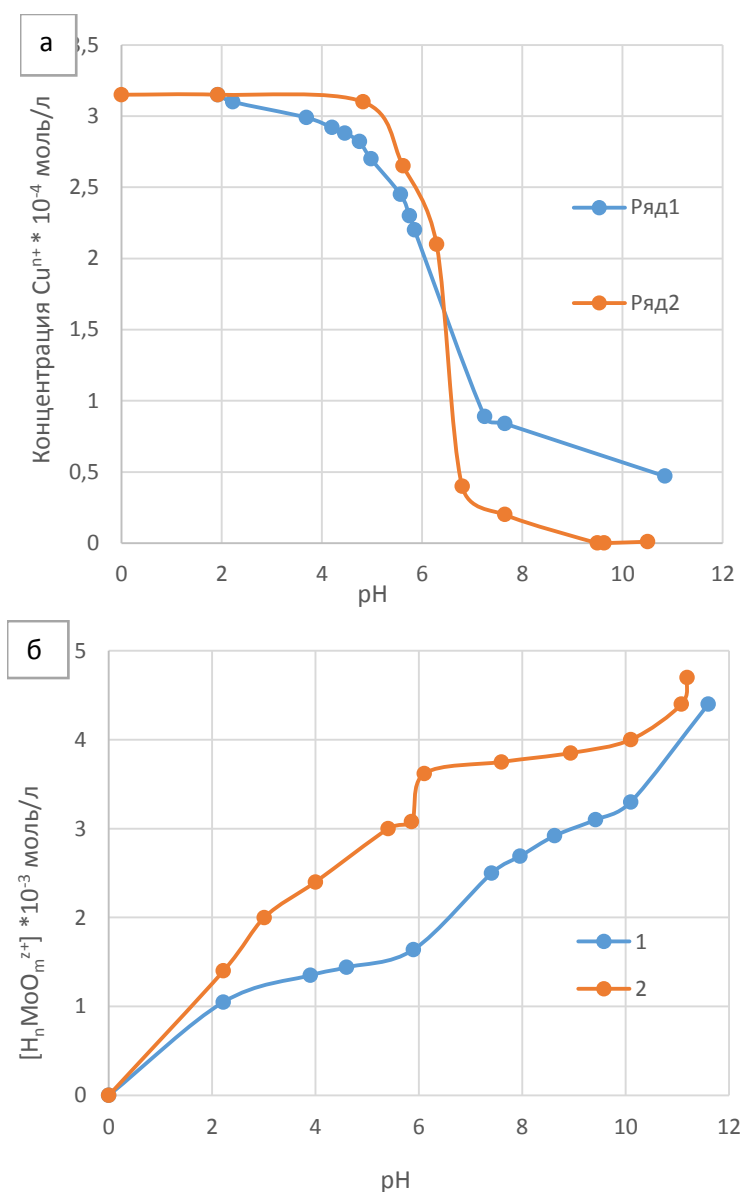


Рисунок 4.5 - Зависимости концентрации катионов меди (а) и молибдена (б) в водной фазе молибденита крупностью -74 мкм от рН среды: 1 – исходной фракции молибденита, без активации; 2 - после активации фракции молибденита ионами меди

Таблица 4.11. Изменение содержания ионов меди и молибдена в жидкой фазе до и после активации

Условия опыта	рН среды	Концентрация, мг/л		Изменение концентрации, мг/л		Изменение концентрации, моль/л	
		Cu <sup>2+</sup>	Mo	Cu <sup>2+</sup>	Mo	Cu <sup>2+</sup>	Mo
В исходном растворе	4,6	20,0	16,4	-	-	-	-
После активации	4,6	18,0	24,9	-2,0	+8,5	-2,84*10 <sup>-4</sup>	+2,6*10 <sup>-4</sup>
В исходном растворе	5,9	20,0	19,2	-	-	-	-
После активации	5,9	14,0	29,8	-6,0	+10,6	-2,2*10 <sup>-4</sup>	+3,1*10 <sup>-4</sup>

По соотношению количеств поглощенной меди и выделившегося молибдена в мольном исчислении можно сделать вывод об обменно - окислительном характере протекающей реакции. Анализ соотношения поглощенных и выделенных молей растворенной меди и молибдена (в виде молибдат –иона), с учетом естественного окисления минералов, показывает на вероятность протекания реакций 1-4 в таблице 4.7, протекающих с образованием на поверхности молибденита ковеллина  $\text{CuS}$ .

Подтверждение активации молибденита ионами меди проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI5500VersaProbeII. При этом определяли элементный состав, химическое состояние меди на молибдените. Образцы: порошок  $\text{MoS}_2$ , обработанный  $\text{CuSO}_4$ , вдавливали сплошным слоем в In пластину (рисунок 4.6).

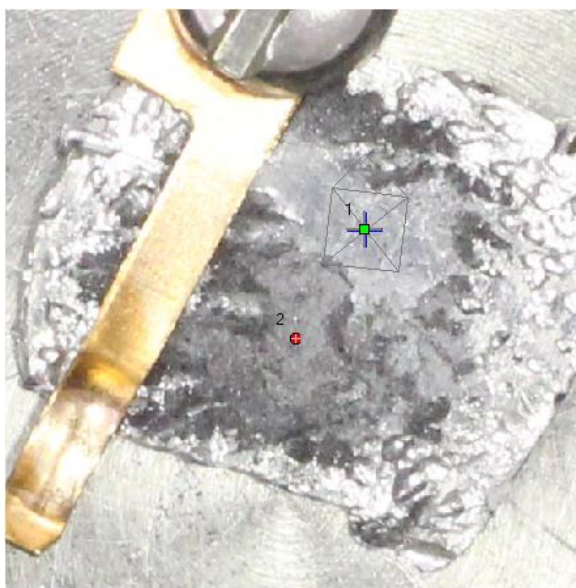


Рисунок 4.6 - Фото образца на держателе спектрометра

Источник возбуждения – монохроматизированное  $\text{Al K}\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ) мощность –50 Вт, диаметр 200 мкм. Область анализа –  $800*200$  мкм<sup>2</sup>, глубина анализа – 1-3 нм. Атомные концентрации на поверхности порошка определяли по интегральным интенсивностям линий  $\text{C1s}$ ,  $\text{Mo3d}$ ,  $\text{S2p}$ ,  $\text{Cu2p3}$ ,  $\text{Si2p}$  обзорного спектра методом факторов относительной элементной чувствительности (рисунок 4.7).

Энергии связи,  $E_{\text{св}}$ , фотоэлектронных линий ( $\text{C1s}$ ,  $\text{Mo3d}$ ,  $\text{S2p}$ ) определяли по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 23,5 эВ

и плотности сбора данных 0,2 эВ/шаг. Спектры Cu2p и Cu LMM снимали при энергии пропускания анализатора 46,95 эВ и плотности сбора данных 0,4 эВ/шаг. Калибровка шкалы энергии связи,  $E_{св}$ , проведена по Au4f – 84,0 эВ и Cu2p3 – 932,6 эВ.

Основным элементом на поверхности образца является углерод. В пересчете на атомные проценты получим результаты, представленные ниже (C - 12 и MoS<sub>2</sub> – 128 г/моль), кроме того углерод, скорее всего распределен не равномерно – то есть преимущественно на поверхности (таблица 4.12).

Таблица 4.12. Результаты анализа поверхности порошка методом РФЭС

Концентрации, ат %	C	O	S	Mo	Cu	Si
1	88,9	4,1	3,8	2,4	0,1	0,7
2	79,9	10,8	3,9	2,9	0,2	2,3
	Cliftonite (графит)	MoO <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> +адс.	MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> +MoO <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>

Спектр ВР углерода C1s показан на рисунке 4.8. – форма спектра (асимметрия, наличие пи-сателлита) и его положение 284,5 эВ соответствуют углероду графита. Спектры молибдена Mo3d и серы S2p, рисунке 4.9, характерны для MoS<sub>2</sub> с небольшой долей поверхностного оксида MoO<sub>3</sub>, что типично для MoS<sub>2</sub> (таблица 4.13).

Таблица 4.13. Энергии связи, эВ, относительная интенсивность % пиков

Спектр	Mo3d			S2p	Cu2p3	Cu α'
		1-1'	2-2'			
$E_{св}$ , эВ	226,7	229,5	232,7	162,4	933,0	1848,8
Интенсивность, %	14,5	71,5	14,0	100	100	100
Интерпретация	S2s	MoS2	MoO3	MoS2		?

Химическое состояние меди определить сложно, так как, во-первых, концентрация невелика, во-вторых, химическое состояние меди определяют по ОЖЕ-параметру. Спектры меди Cu2p и Cu LMM, позволяют различить различные состояния меди по ОЖЕ-параметру α' ( $\alpha' = h\nu - E_{св}(Cu \text{ LMM}) + E_{св}(Cu2p3)$ ). Если отношение сигнал/шум для спектра Cu2p3 приемлемо для оценки  $E_{св}(Cu2p3)$ , то качество менее интенсивного спектра Cu LMM не позволяет корректно оценить положение его максимума, рис. 4.10. Если брать  $E_{св}$  (Cu LMM) по центру спектра, то получим  $\alpha' = 1848,8$  эВ. Это значение отличается от справочных данных для сульфидов меди по базе

NIST (<https://srdata.nist.gov/xps>): Cu<sub>2</sub>S 1849,6; 1849,9;1849,9 эВ; CuS 1850,1;1850,2; 1850,5 эВ

Было использовано кратковременное травление ионной пушкой с целью удаления поверхностных адсорбированных примесей и увеличения сигнала от меди, но при этом концентрация углерода не уменьшилась, (рисунок 4.7) лишь немного снизилась концентрация кислорода – до 7,6 ат. %. Качество спектра Cu LMM осталось прежним.

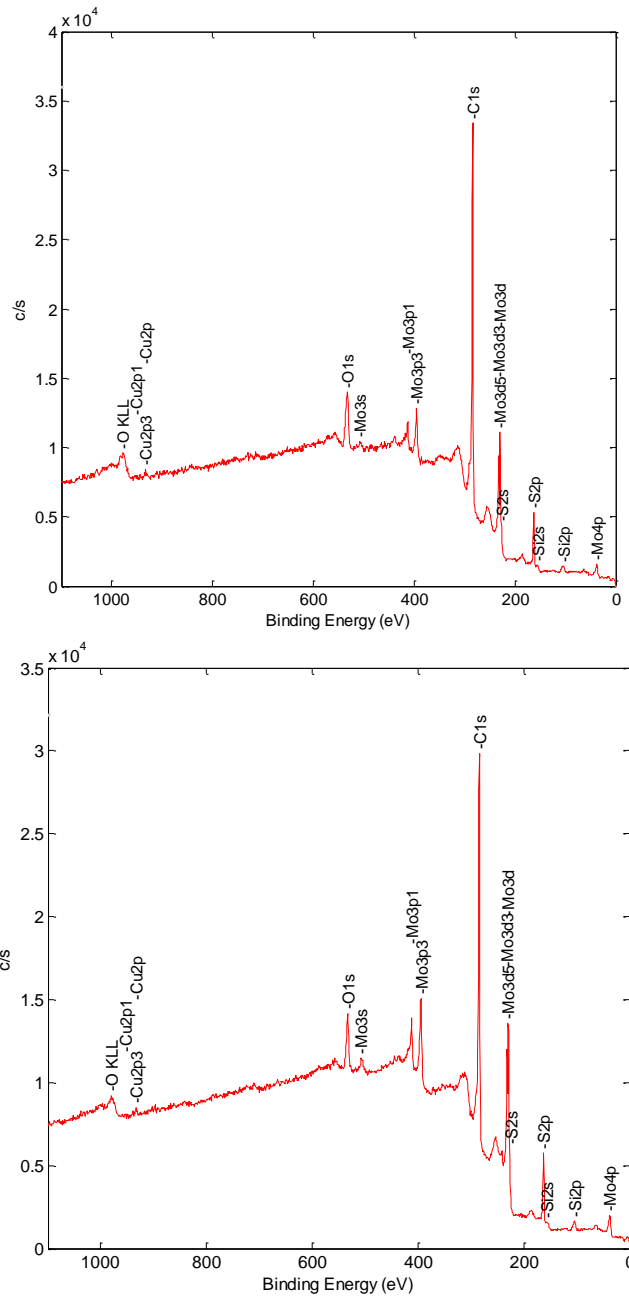


Рисунок 4.7 - Обзорные спектры в области 2 до и после травления 1 мин

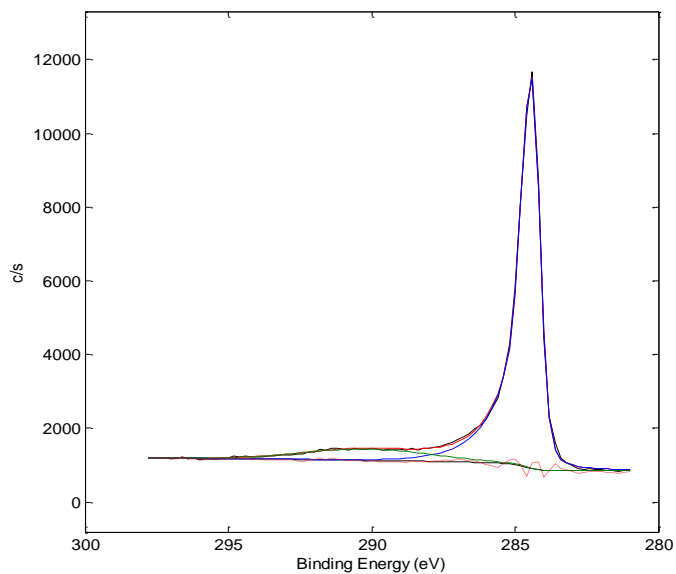


Рисунок 4.8 - Спектр C1s в области 2 на исходной поверхности

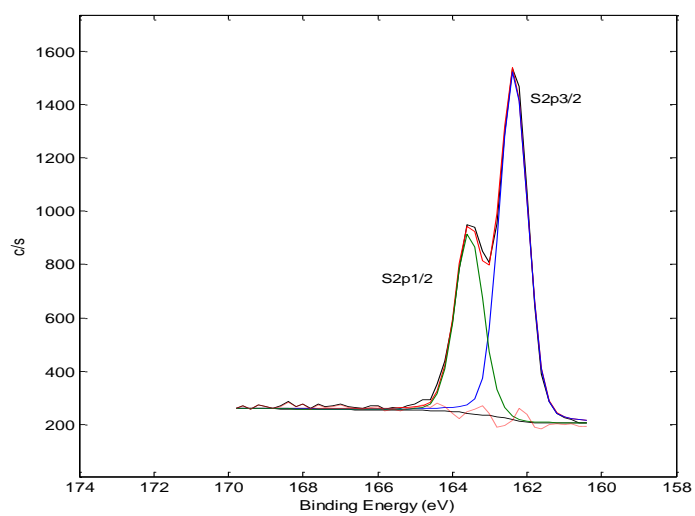
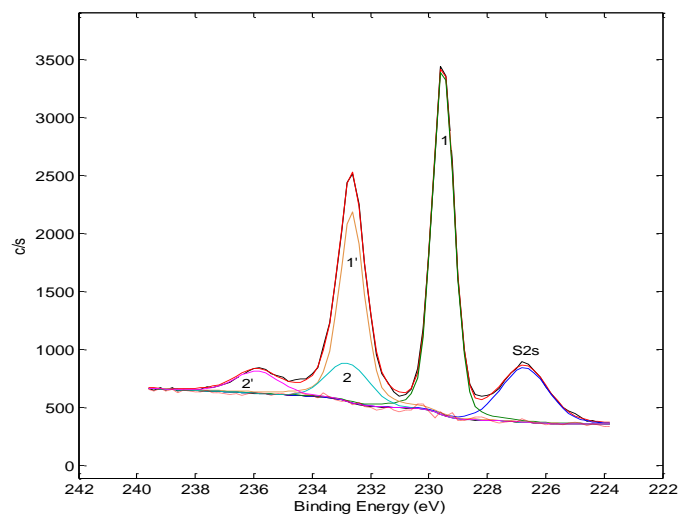


Рисунок 4.9 - Спектры Mo3d (пики 1 и 2 – Mo3d5/2 и пики 1' и 2' – Mo3d3/2) и S2p в области 2 на исходной поверхности



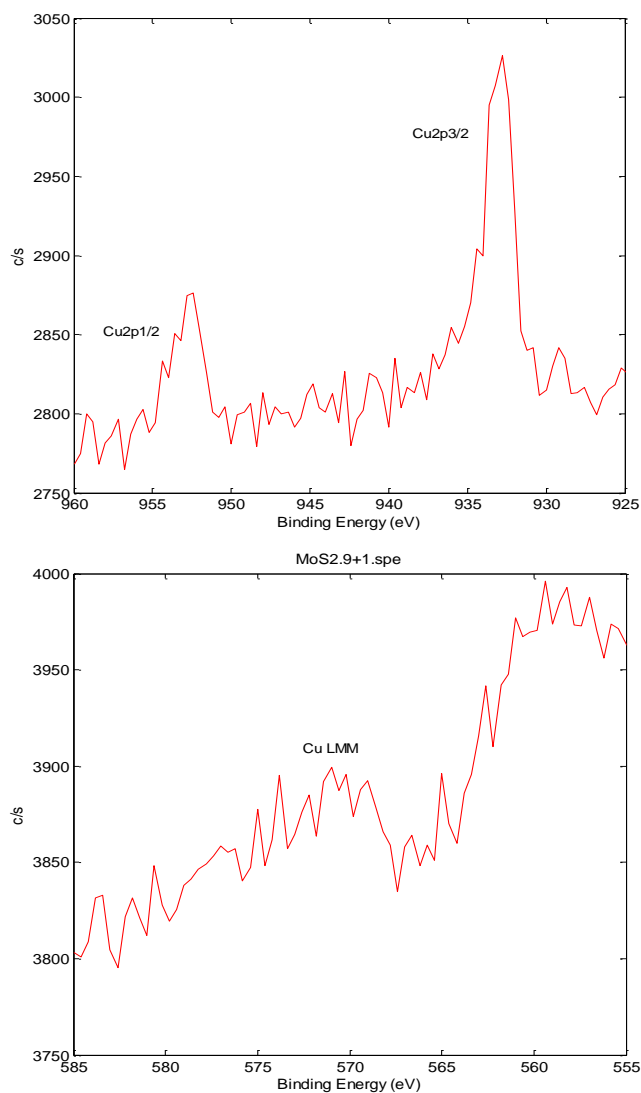


Рисунок 4.10 - Спектры Cu2p и Cu LMM в области 2 на исходной поверхности

Обработку образцов молибденита проводили раствором сульфата меди с содержанием  $\text{Cu}^{2+}$ , равным  $10^{-5}$  моль/л. Результаты, полученные методом РФЭС подтверждают наличие меди на поверхности молибденита даже при таком незначительном его содержании в водной фазе. Можно предположить очаговое поверхностное распределение меди по поверхности минерала.

Для подтверждения предполагаемого механизма активации молибденита ионами меди проводился также качественно-количественный анализ соединений меди на молибдените методом рентгенофазового анализа на компьютеризированном аппарате ADP2 – 01 с использованием Fe K $\alpha$  излучения. Рентгенограммы обрабатывались в автоматическом режиме при помощи программы PDWin, входящей в комплект программного обеспечения ADP2 – 01.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что ушедшая из раствора медь закрепляется на поверхности молибденита с образованием сульфидного соединения, близкого по параметрам кристаллической решетки к ковеллину, что определялось по совокупности полос на рентгенограммах обработанного молибденита, обработанных программой PDWin (рисунок 4.11 а, б, в).

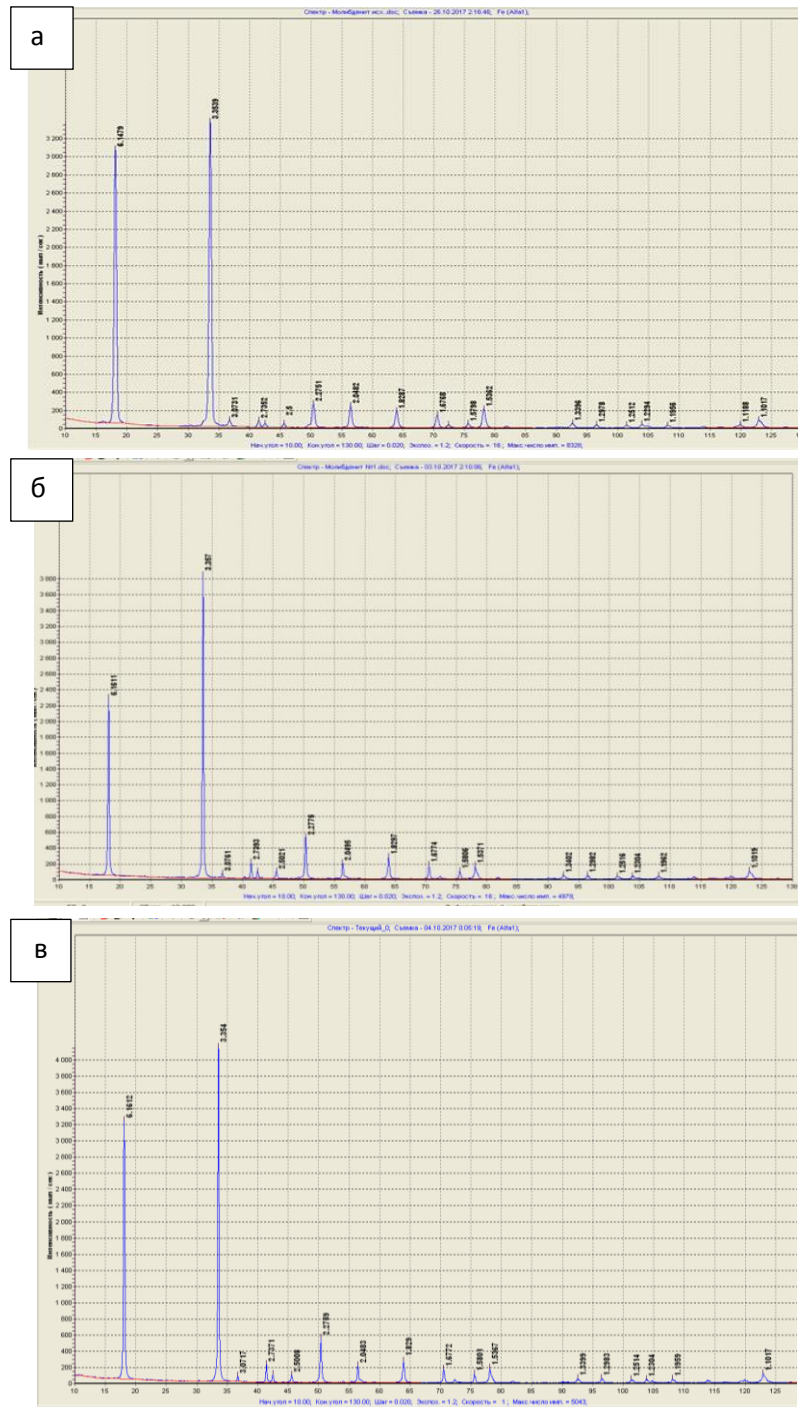


Рисунок 4.11 - Рентгенограммы порошка молибденита до (а) и после взаимодействия с раствором с содержанием ионов меди 20 мг/л при рН=8 (б) и рН=10 (в).

Результаты обработки полученных спектров показали, что доля поверхности, представленная сульфидами меди, достигает 9,6 - 28,3% (при pH = 8,0 и 10,0). Доля молибденита в поверхностном слое при этом снижается до 89,1-71,7 %, соответственно.

Закрепившиеся на поверхности молибденита соединения меди (сульфиды меди, вероятно ковеллин) высоко адсорбционно активны к собирателю, что подтверждается ИК-спектрами шламового класса молибденита, прошедшего последовательную обработку ионами меди и аллиловым эфиром амилксантогеновой кислоты. На ИК спектрах обработанного молибденита отчетливо заметно возросшее поглощение ИК излучения в области волновых чисел 1020 - 1150  $\text{см}^{-1}$ , 2916  $\text{см}^{-1}$  характерных данному соединению (рисунок 4.12).

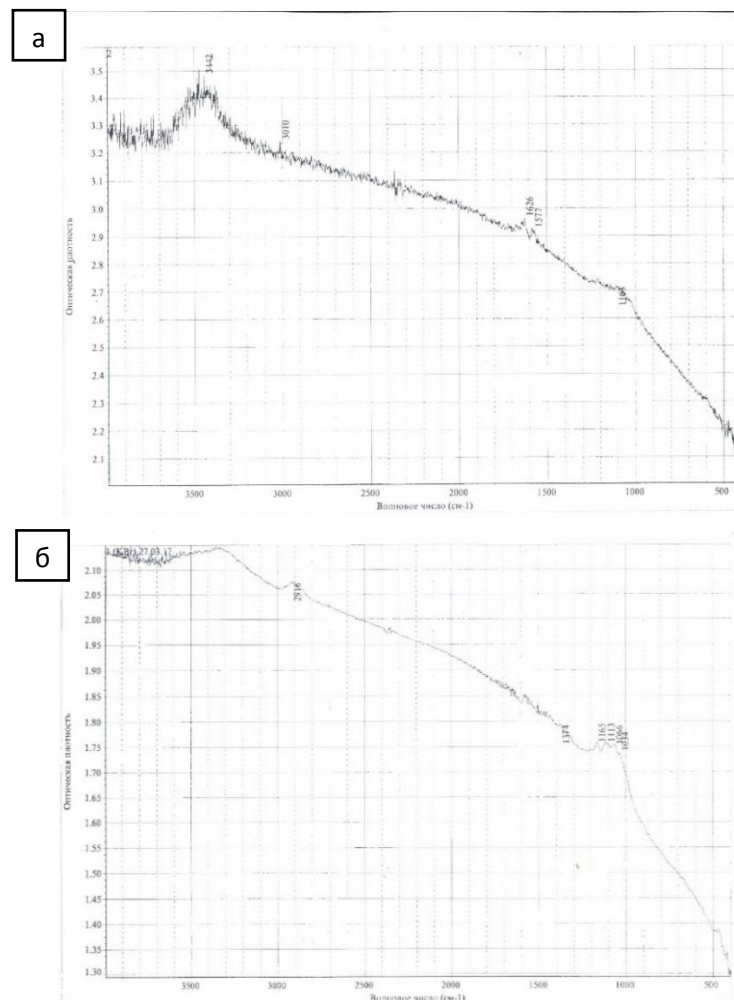


Рисунок 4.12 - ИК-спектры шламовой пробы молибденита после выдерживания в водной среде при pH = 8,3 после обработки аллиловым эфиром амилксантогеновой кислоты: а – без активации солями меди; б – после активации солями меди

Результаты спектрального анализа подтверждают факт более интенсивного закрепления аллиловым эфиром алкилксантогеновой кислоты на активированном молибдените, о чем свидетельствует большая интенсивность линий поглощения.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают протекание процесса активации молибденита ионами меди в условиях измельчения и флотации медно-молибденовых руд, а также увеличение адсорбционной способности молибденита по отношению к собирателю.

#### **4.4. Кинетический анализ возможности протекания реакций активации молибденита и пирита ионами меди**

Поскольку условием протекания реакции активации является наличие не окисленной поверхности исходного сульфидного минерала, была проведена сравнение кинетических параметров реакций окисления и активации минералов. Для оценки было проведено сравнение продолжительности окисления монослоя поверхности молибденита и процесса его активации ионами меди.

Для получения исходных данных были измерены параметры окислительных процессов на сульфидных минералах и рассчитаны продолжительности окисления их монослоя. Расчетная зависимость продолжительности окисления монослоя поверхности минерала ( $T_{ок}$ ) имеет вид:

$$T_{ок} = C / V = (N_a^{-1} p / M)^{2/3} / V, \quad (4.1)$$

где:  $C$  – поверхностная концентрация соединения, моль/м<sup>2</sup>;  $V$  - поверхностная скорость окисления, моль/м<sup>2</sup> с;  $N_a$  - число Авогадро моль<sup>-1</sup>;  $p$  - плотность минерала, кг/м<sup>3</sup>;  $M$  - молекулярная масса минерала г/моль.

Скорость окисления монослоя поверхности по электрохимическому механизму ( $T_{эx}$ ) рассчитывалась по величинам токов коррозии

$$T_{эx} = g n c / J_k = (g n / J_k) (N_a p / M)^{2/3} \quad (4.2)$$

где:  $g$  - количество электричества, протекающее через систему, в которой по одноэлектронной реакции выделяется 1 моль вещества;  $n$  - число электронов, участвующих в реакции;  $J_k$  - плотность тока коррозии,  $\text{а/м}^2$ ;  $C$  - поверхностная концентрация соединения,  $\text{моль/м}^2$ ;  $V$  - поверхностная скорость окисления,  $\text{моль/м}^2 \text{ сек}$ ;  $N_a$  - число Авогадро;  $\rho$  - плотность минерала,  $\text{кг/м}^3$ ;  $M$  - молярная плотность минерала,  $\text{кг / моль}$ .

Число электронов, принимающих участие в реакции окисления, составляет 2 - 4 для нейтральных и слабощелочных сред, что связано с окислением серы минерала преимущественно до  $S^0$  и  $S_2O_3^{2-}$ , и 6 - 9 для сильнощелочных сред - окисление серы до  $SO_3^{2-}$  ионов.

Потенциодинамические кривые получали на потенциостате-гальваностате Р40-Х по трехэлектродной схеме в 0,1М растворе сульфата натрия. Измерения проводили в циклическом режиме развертки в диапазоне потенциалов -800 - +800 мВ относительно Х.С.Э (рисунки 4.13 и 4.14). Перед измерениями электроды зачищались, и в течение 5 мин достигалось установление стационарного потенциала непосредственно в растворе. При постановке электрохимических экспериментов использовались природные халькопиритовый, пиритовый и молибденитовый электроды.

Общий вид поляризационных кривых показывает, что в условиях эксперимента зависимость плотности тока ( $i$ ) от перенапряжения ( $\eta$ ) на электроде вблизи равновесного потенциала ( $i = 0$ ) близки к полурогарифмическим, отвечающим уравнению Тафеля [72,97,98]:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (4.3)$$

где  $a$  и  $b$  - эмпирические постоянные.

Это означает, что в рассматриваемых условиях не происходит существенной пассивации сульфидных минералов нерастворимыми продуктами реакции. Данный вывод обосновывает возможность применения потенциодинамических кривых для оценки скорости окисления (самопроизвольной коррозии) минералов. Методика измерений представлена в разделе 2.6 диссертации.

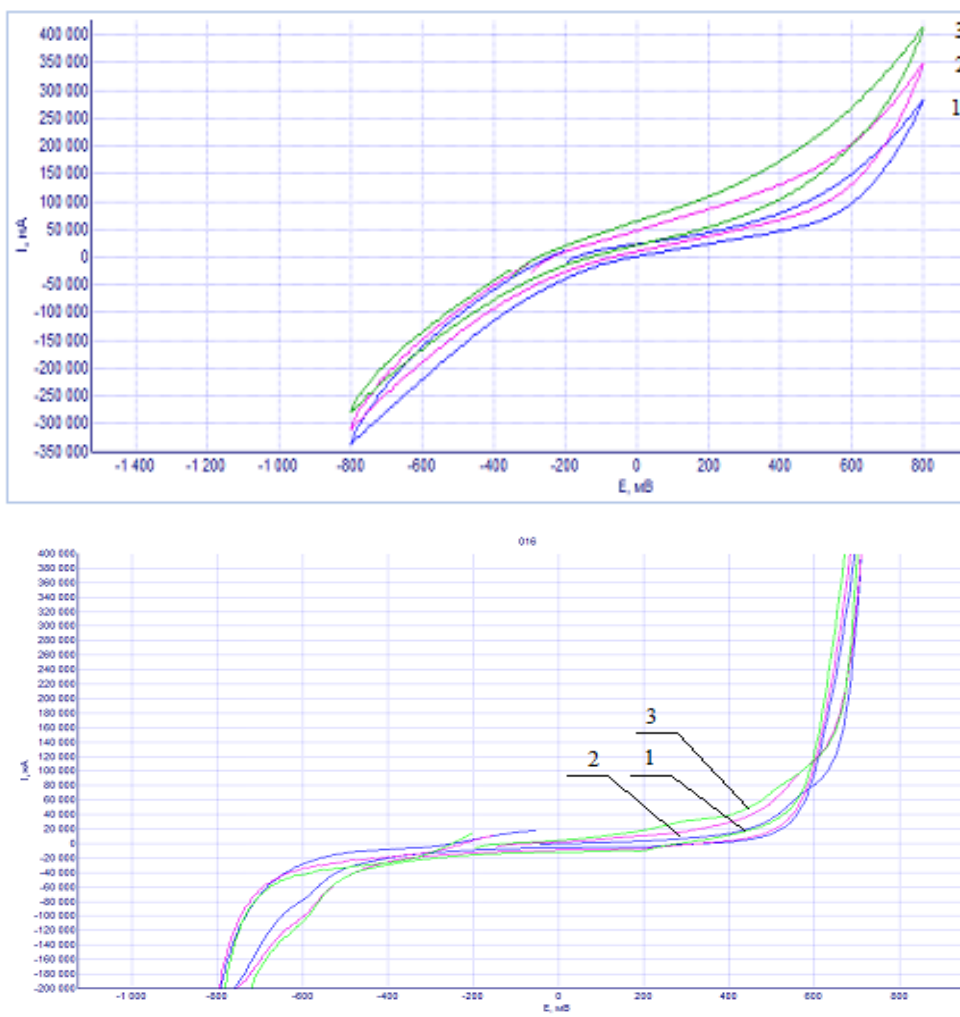


Рисунок 4.13 - Циклические потенциодинамические поляризационные кривые молибденита (а) и пирита (б) при различных рН среды: 1 – рН = 7,3; 2 – рН = 8,5; 3 – рН = 10,1

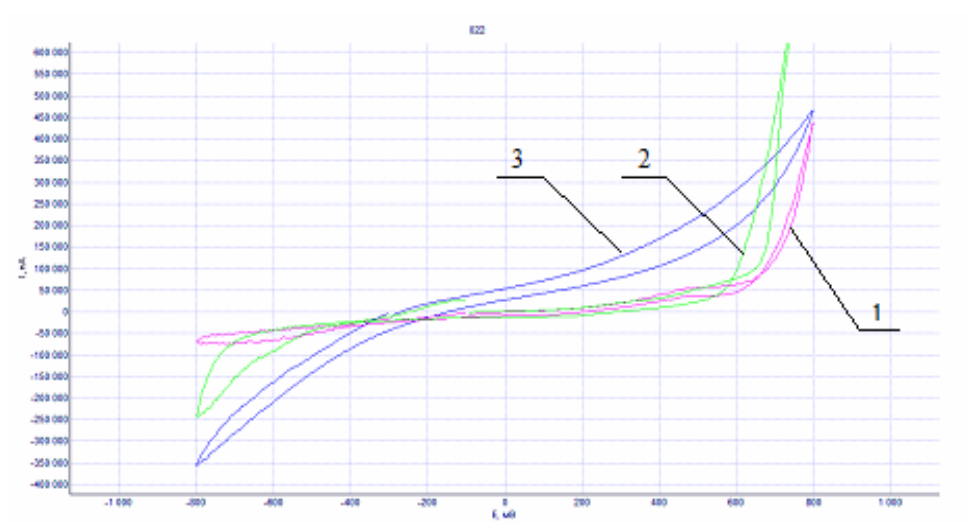


Рисунок 4.14 - Потенциодинамические кривые минералов: 1 – пирит; 2 – халькопирит; 3 – молибденит (рН = 8,6)

Согласно принятой методике, расчет скорости окисления минеральных электродов проводился по стандартной методике измерения скоростей коррозионных процессов. Суть метода заключается в определении скорости окисления как величины коррозионного тока, равного току анодного окисления электрода и току восстановления окислителя (кислорода).

Искомая величина определялась после выделения Тафелевских участков анодного и катодного участков вблизи равновесного потенциала на поляризационных кривых (рисунок 4.15, 4.16).

Коррозионный ток и потенциал определяли, как координаты точки пересечения анодного и катодного Тафелевских участков поляризационной кривой.

Константа окисления монослоя поверхности представляет собой плотность тока, при которой скорость окисления составит 1 монослой в секунду. Время окисления монослоя рассчитывалось как частное от деления константы окисления на приведенную плотность тока коррозии. Результаты расчетов (таблица 4.14) показали, что поверхность молибденита характеризуется продолжительностью окисления монослоя от 4,1 до 6,9 с при pH от 7,3 до 10,1. Для пирита характерно более резкое уменьшение продолжительности окисления монослоя при росте pH: с 21,5 с при pH 7,3 до 5,33 с при pH 10,1.

Таблица 4.14. Параметры процессов окисления и активации молибденита и пирита

рН среды	Плотность тока коррозии; мкА/см <sup>2</sup>	Константа окисления монослоя, мкА/см <sup>2</sup>	Продолжительность окисления монослоя, с	Продолжительность активации, с
Молибденит				
7,3	7,02	42,8	6,1	4,1
8,6	9,1	54,7	6,0	5,0
10,3	13,54	66,7	4,9	6,9
Пирит				
7,3	3,76	81,0	21,5	7,5
8,6	8,07	81,0	10,0	9,6
10,3	15,19	81,0	5,33	13,7

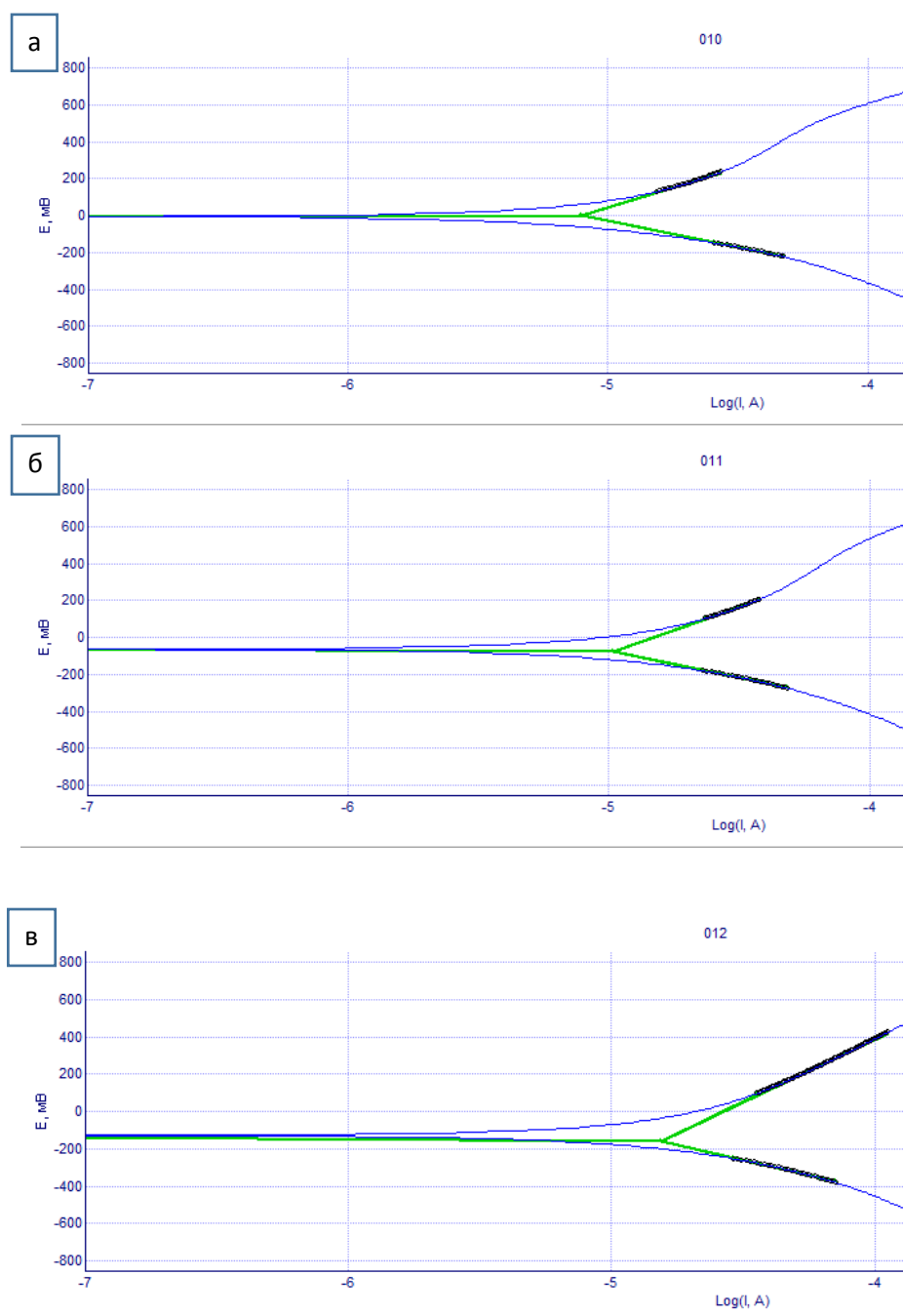


Рисунок 4.15 - Потенциодинамические поляризационные кривые молибденита (в логарифмических координатах) при различных рН среды: 1 – рН = 7,3; 2 – рН = 8,6; 3 – рН = 10,3



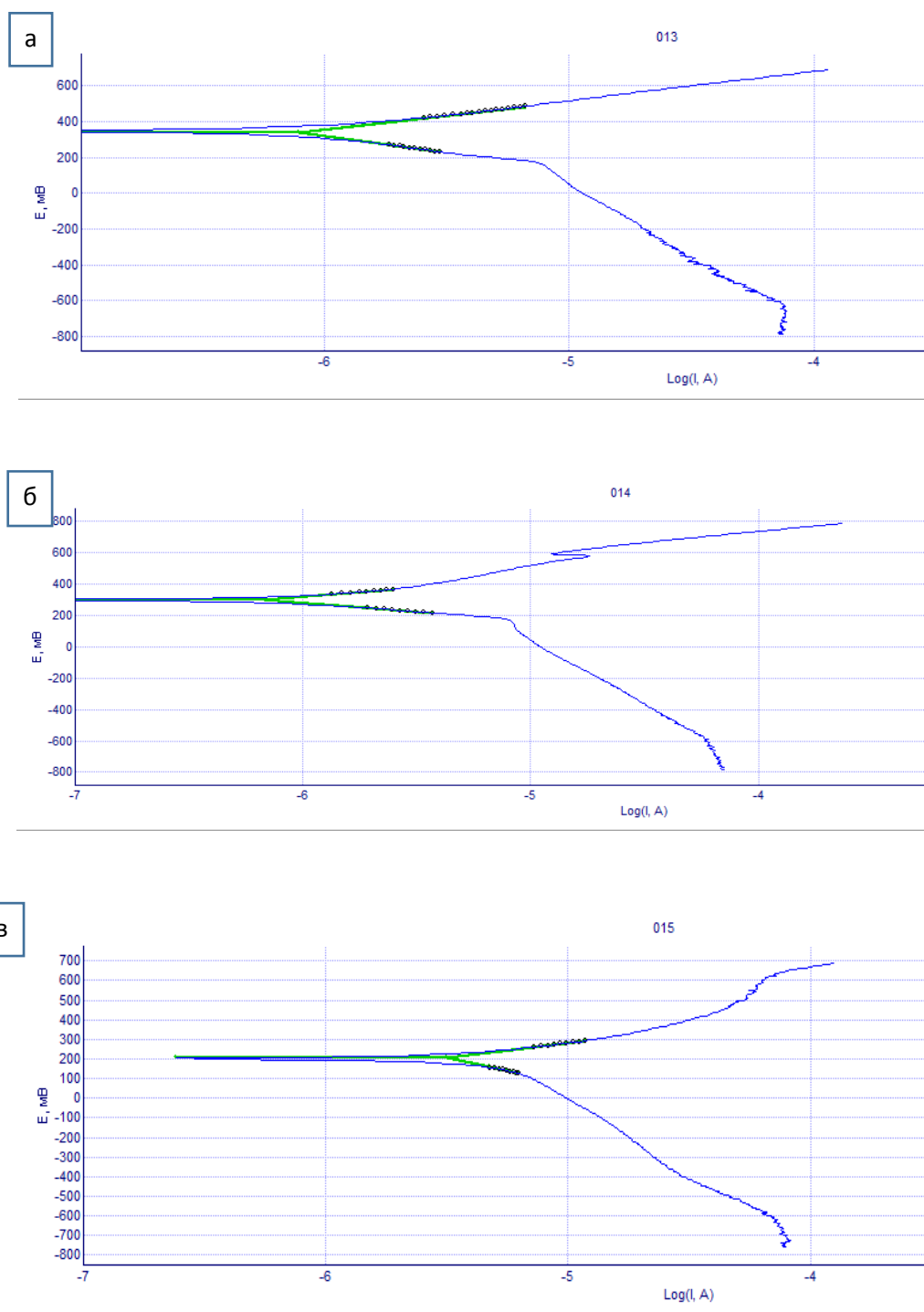


Рисунок 4.16 - Потенциодинамические поляризационные кривые пирита в логарифмических координатах при различных рН среды: а) 7,3; б) 8,5; в) 10,3

Для оценки кинетической вероятности процессов активации молибденита предлагается проводить сравнение времени окисления монослоя минерала с продолжительностью процесса активации, которую принимали равной времени переходного процесса изменения потенциала минерального электрода при подаче в

раствор ионов меди [209]. По сути, при такой методике происходит сравнение кинетической вероятности протекания этих процессов, поскольку при меньшей продолжительности одного из процессов повышается вероятность того, что на поверхности минерала будет протекать именно этот процесс.

Продолжительность переходного процесса изменения потенциала минерального электрода при подаче в раствор ионов меди измеряли методом скачка потенциала по методике, описанной в работе [209] и представленной в разделе 2.7. Измерение проводилось в амперстатическом режиме ( $I=0$ ), создаваемом потенциостатом-гальваностатом Р40-Х с трехэлектродной ячейкой. Продолжительность процесса активации принималась равной полупериоду «скачка потенциала», наблюдаемому при подаче соли меди (рисунок 4.17).

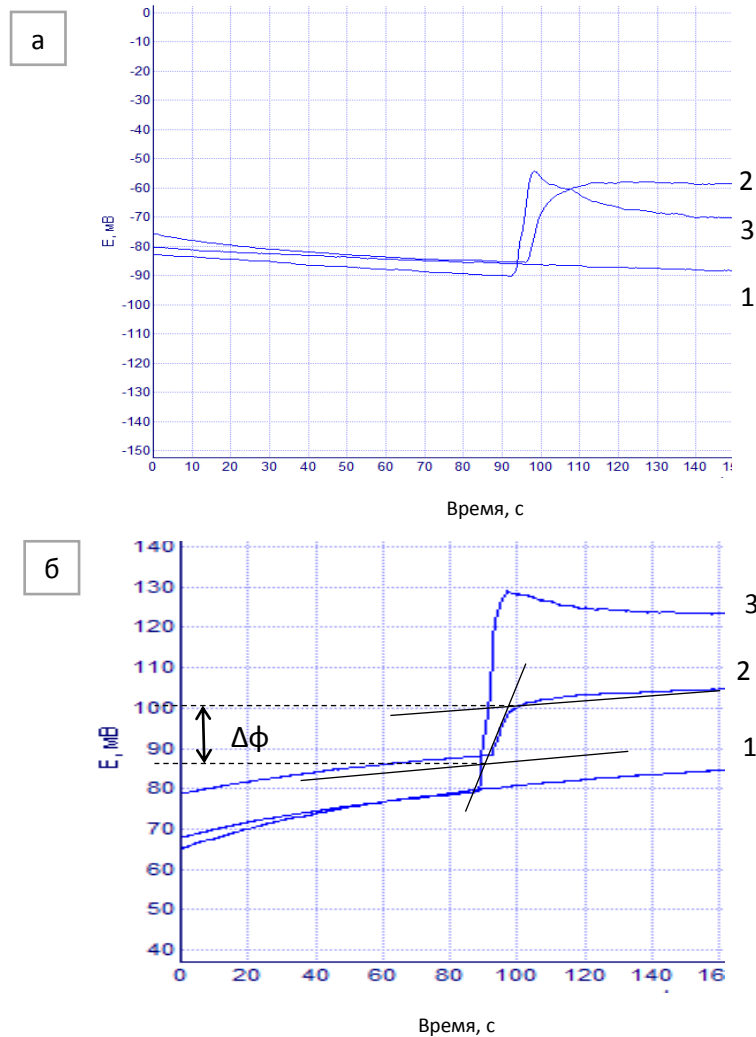


Рисунок 4.17 - Амперстатические кривые ( $i=0$ ) молибденита (а) и пирита (б) при добавлении катионов меди ( $pH = 8,6$ ): 1- спад потенциала минерала, 2 и 3 – спад потенциала минералов до и после активации ионами меди с концентрацией 1,2 и 2.4 мг/л ( $1,9 \cdot 10^{-4}$  и  $3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л), соответственно.

При подаче соли меди в щелочной среде ( $pH=8,5=10,3$ ) измерить фактическую концентрацию меди не представлялось возможным. Поэтому при построении зависимостей в расчет принималась концентрация, которая имела бы место, если бы осаждения ионов меди в осадки не происходило. Необходимо отметить, что в момент подачи соли меди не наблюдалось изменения прозрачности раствора, что говорит о замедленности процесса осадкообразования.

Результаты измерений при различных  $pH$  приведены выше в таблице 4.14. Полученные результаты показывают, что продолжительность процесса активации молибденита при близких к средним концентрациях ионов меди (2 мг/л) составляет 4,1-6,9 с.

Сравнение продолжительности окисления молибденита и времени его активации ионами меди (таблица 4.14) показывает, что эти величины близки и активация молибденита ионами меди кинетически вполне достижима.

Активация пирита в нейтральной среде кинетически также возможна, о чем говорит превышение времени окисления монослоя минерала (21,5 с) над временем его активации (7,5с, таблица 4.14). Скорость процесса активации пирита и молибденита ионами меди уменьшается с ростом  $pH$  (увеличивается время активации). Если для обоих минералов при  $pH$  8,6 продолжительности окисления и активации близки между собой, то при  $pH=10,1$  продолжительность активации пирита в 1,5 – 2,5 раза больше, чем продолжительность окисления монослоя, что говорит о кинетической затрудненности активации пирита в щелочной среде коллективной медно-молибденовой флотации.

Результаты измерений скачка потенциала минералов при активации были использованы для определения необходимой (граничной) для активации молибденита и пирита концентрации ионов меди в условиях измельчения ( $pH=8,5$ ). Для этого была построена зависимость величины скачка потенциала молибденитового и пиритового электродов от концентрации меди.

Полученные результаты показали, что зависимость, построенная в полулогарифмических координатах ( $\Delta E = f(\lg[Cu^{2+}])$ ), близка к прямолинейной (рисунок 4.18 а, линия 1) и отсекает на кривой абсцисс концентрацию меди, равную 0,175 мг/л для молибденита (рисунок 4.18 а, точка 2).

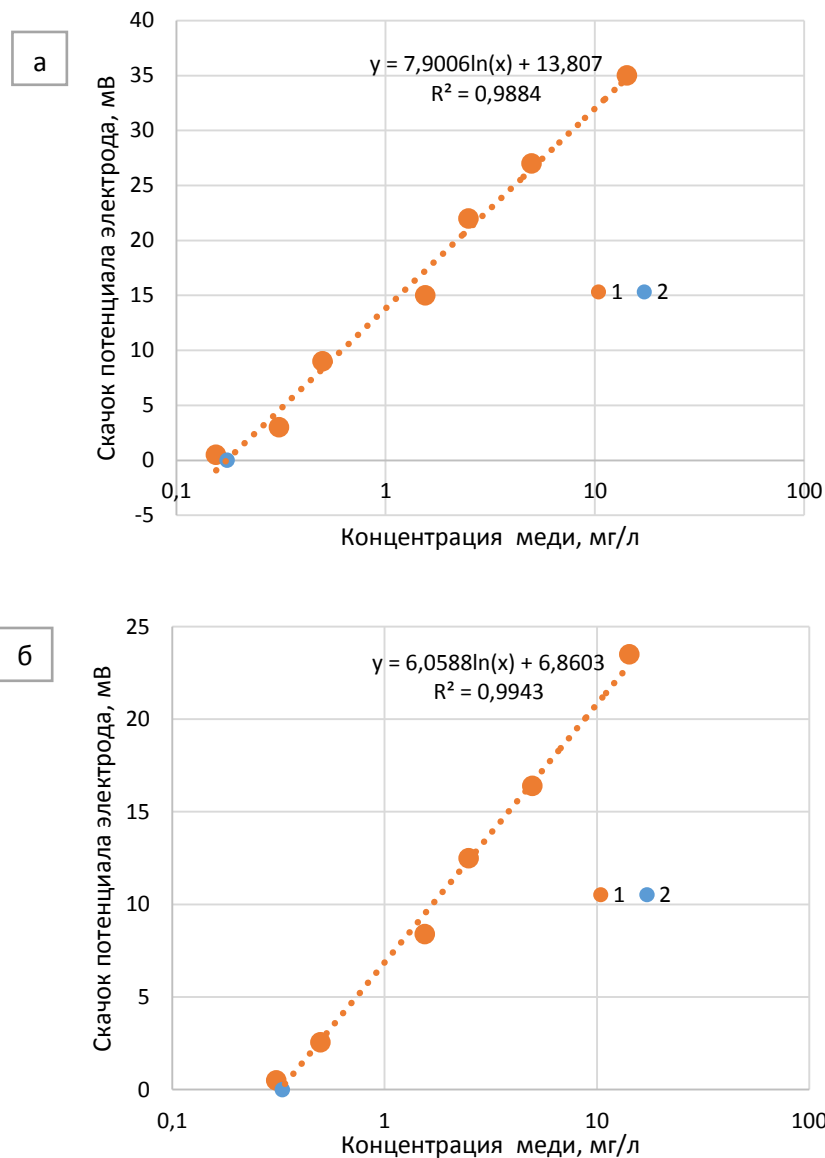


Рисунок 4.18 - Зависимость скачка потенциала молибденитового (а) и пиритового (б) электродов при подаче раствора соли меди от расчетной концентрации ионов меди

Зависимость скачка потенциала для пирита от концентрации ионов меди, построенная в полулогарифмических координатах ( $\Delta E = f \lg[\text{Cu}^{2+}]$ ), также близка к прямолинейной (рисунок 4.18 б, линия 1) и отсекает на кривой абсцисс концентрацию меди равную 0,35 мг/л (рисунок 4.18 б, точка 2).

Полученные результаты показывают, что для активации молибденита необходима меньшая концентрация меди, чем для активации пирита. Это означает, что для медно-молибденовых руд требования по концентрации меди в пульпе и оборотной воде будут более жесткими, чем для других типов руд, например, медно-цинковых.

Таким образом, в результате проведенных электрохимических и спектральных исследований установлен вероятный механизм активации молибденита ионами меди и показана кинетическая вероятность активации минерала как в условиях измельчения, так и в коллективной флотации.

#### 4.5. Моделирование и исследование взаимодействия породообразующих минералов с жирнокислотными соединениями в условиях измельчения и коллективной медно–молибденовой флотации

При попадании в оборотные воды стоков очистных сооружений существенной причиной снижения качества медно-молибденового концентрата является гидрофобизация и извлечение в него породообразующих минералов [118,146].

Анализ возможности гидрофобизации поверхности породообразующих минералов органическими соединениями был проведен с использованием термодинамического метода расчета вероятности образования соединений высших карбоновых кислот с использованием модельных уравнений, представленных в таблицах 4.15 и 4.16 и уравнений связи, представленных в таблицах 4.17 и 4.18. При моделировании взаимодействия породообразующих минералов с жирнокислотными соединениями ионными и молекулярными формами карбоновых кислот и их производных учитывались фактически имеющиеся концентрации ионно-молекулярных компонентов в стоках. Вероятность гидрофобизации породообразующих минералов оценивалась по вероятности образования нормальных олеатов кальция и магния.

Таблица 4.15. Термодинамические параметры реакций взаимодействия ионов кальция и кальцита с ионами и молекулами олеиновой кислоты

№	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ , кДж/моль	lgK
1	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Ol}^- = \text{Ca}(\text{Ol})_2$	-83,75	14,7
2	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HOl} = \text{Ca}(\text{Ol})_2 + 2\text{H}^+$	-15,38	2,7
3	$\text{Ca}(\text{Ol})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{Ol}^- + 2\text{H}^+$	131,47	-23,06
4	$\text{Ca}(\text{Ol})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Ol}^- + 2\text{H}^+$	214,22	-37,6
5	$\text{Ca}(\text{Ol})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + 2\text{Ol}^- + \text{H}^+$	95,09	-16,69
6	$\text{Ca}(\text{Ol})_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 + 2\text{Ol}^-$	36,12	-6,34
7	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$	11,33	-1,99
8	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	177,98	-31,24
9	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	119,99	-21,06

Таблица 4.16. Уравнения связи ионно-молекулярных компонентов в жидкой фазе в контакте с кальцитом при протекании реакций гидрофобизации

1	$\lg[\text{Ca}^{2+}] = -14,7 - 2 \lg [\text{OI}^-]$	6	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 6,34 + 2 \lg [\text{OI}^-]$
2	$\lg[\text{Ca}^{2+}] = -2,7 - 2 \lg [\text{HOI}] - 2\text{pH}$	7	$\lg[\text{Ca}^{2+}] = 1,99 - \lg [\text{HCO}_3^-] - \text{pH}$
3	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 23,06 + 2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH}$	8	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -31,24 + 2\text{pH}$
4	$2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH} = -37,6$	9	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -21,06 + \text{pH} - \lg[\text{CaOH}^+]$
5	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 16,69 + 2 \lg [\text{OI}^-] - \text{pH}$		

Таблица 4.17. Термодинамические реакции взаимодействия ионов и минералов магния с ионами и молекулами олеиновой кислоты

№	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ , кДж/моль	lgK
1	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OI}^- = \text{Mg}(\text{OI})_2$	-66,13	11,59
2	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HOI} = \text{Mg}(\text{OI})_2 + 2\text{H}^+$	2,26	-0,4
3	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	115,41	-20,26
4	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	162,02	-28,44
5	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 + 2\text{OI}^- + \text{H}^+$	80,63	-14,15
6	$2\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{OI}^- + 3\text{H}^+$	234,54	-41,17
7	$(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-73,28	12,86
8	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	142,33	-24,96
9	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3 + 2\text{OI}^-$	21,74	-3,82
10	$2\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + 3\text{H}^+$	102,28	-17,95
11	$2\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+$	43,39	-7,62
12	$(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	153,32	-26,91
13	$2\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	175,6	-30,83

Таблица 4.18. Уравнения связи ионно-молекулярных компонентов в жидкой фазе в контакте с магниевыми минералами при протекании реакций гидрофобизации

1	$\lg[\text{Mg}^{2+}] = -11,59 - 2 \lg [\text{OI}^-]$	8	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -24,96 + 2\text{pH}$
2	$\lg[\text{Mg}^{2+}] = -0,4 - 2 \lg [\text{HOI}] - 2\text{pH}$	9	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 3,82 + 2\lg[\text{OI}^-]$
3	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 20,26 + 2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH}$	10	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 17,95 - 3\text{pH} - 2 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
4	$2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH} = -28,44$	11	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 7,62 - 2\text{pH} - \lg[\text{Mg}^{2+}]$
5	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 14,15 + 2 \lg [\text{OI}^-] - \text{pH}$	12	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -26,91 + 2\text{pH}$
6	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 41,17 + 4 \lg [\text{OI}^-] - 3\text{pH}$	13	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 30,83 - 2\text{pH} - 4 \lg [\text{OI}^-]$
7	$\lg[\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 12,86$		

Построенные в координатах  $\lg[Ol^-]$  – pH и представленные на рисунке 4.19, 4.20 диаграммы термодинамической устойчивости соединений кальция и магния рассчитаны для следующих граничных условий:  $[H_nCO_3^{m-}] = [H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-}] = 10^{-3}$  моль/л, при расчетной концентрации ионов меди  $10^{-5}$  моль/л, кальция –  $3,5 \times 10^{-3}$  моль/л, магния –  $10^{-5}$  моль/л, железа (II и III) –  $10^{-5}$  моль/л. Учитывая противоречивые данные об энергии образования олеата магния, был произведен расчет этой величины сравнительным методом.

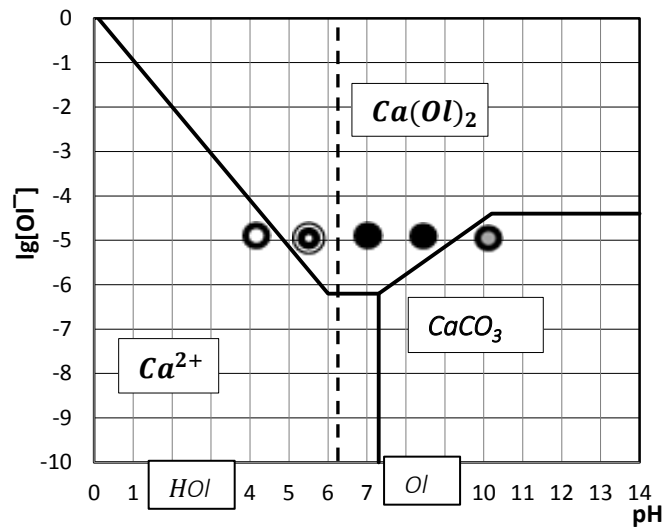


Рисунок 4.19 - Диаграммы термодинамической стабильности соединений кальция с результатами спектральной проверки состава образующихся соединений:  
 ○ - олеиновая кислота; ◐ - олеат кальция и олеиновая кислота; ● - олеат кальция; ● - карбонат кальция;

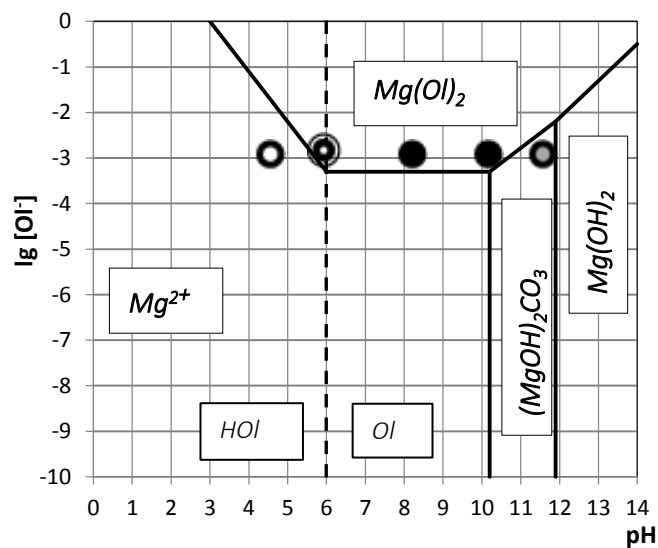


Рисунок 4.20 - Диаграммы термодинамической стабильности соединений магния в с результатами спектральной проверки состава образующихся соединений: ○ - олеиновая кислота; ◐ - олеат магния и олеиновая кислота; ● - олеат магния; ● - олеат кальция

Рассчитанные диаграммы соединений подтверждены результатами спектральных исследований осадков и коллоидно-дисперсных фаз, образующихся в рассматриваемых системах при варьировании исходного ионно-молекулярного состава. Полученные в лаборатории спектры олеата кальция и магния приведены на рисунке 4.21.

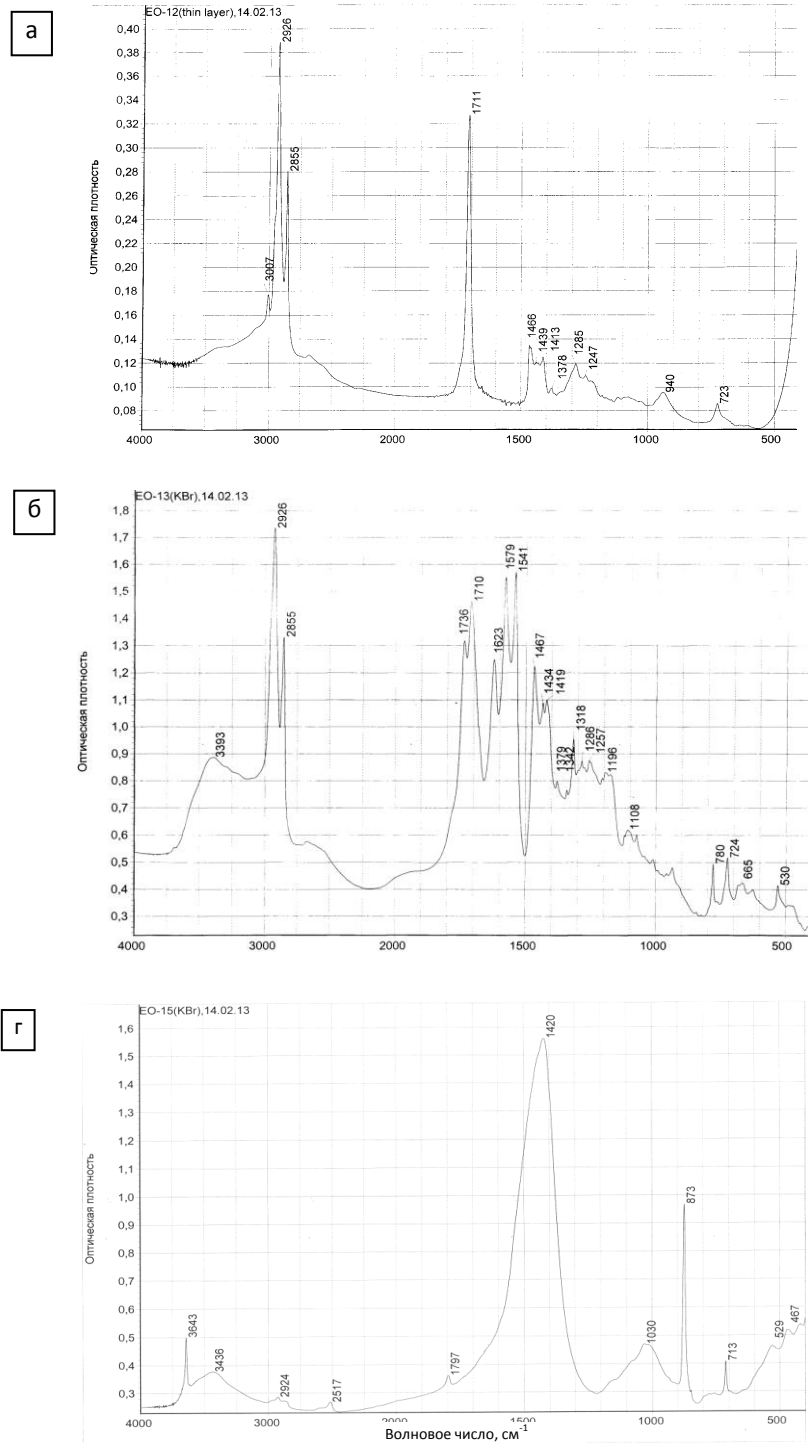


Рисунок 4.21 - Спектры продуктов взаимодействия олеиновой кислоты (олеата натрия) с хлоридом кальция при pH: (а) – 4,5; (б) – 6, (в) – 8,3; (г) – 10,1



Результаты проверки состава осадков и коллоидов, образующихся при взаимодействии солей кальция и олеиновой кислоты, приведены на диаграмме на рисунке 4.22.

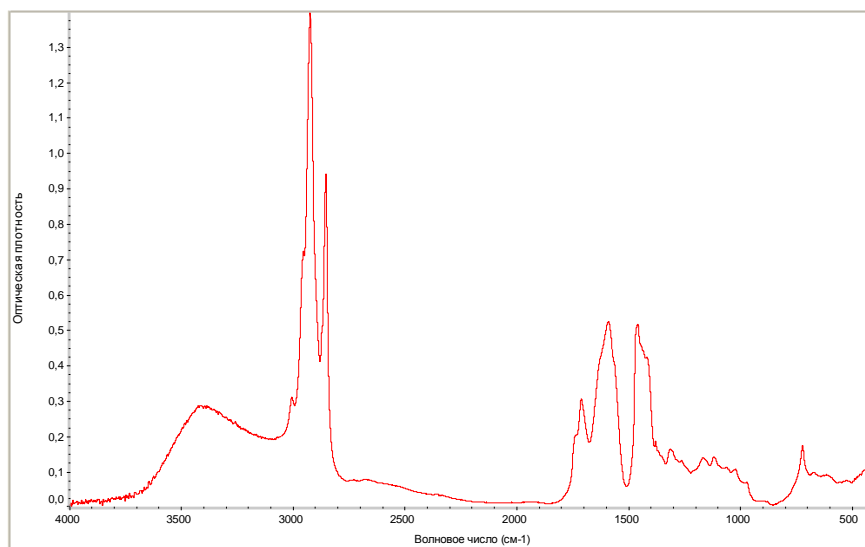


Рисунок 4.22 - Спектр продукта взаимодействия олеиновой кислоты (олеата натрия) с хлоридом магния (б) при рН 8,3

Произведенные расчеты и результаты спектральной проверки осадков показали, что на поверхности кальциевых и кальциево-магниевых породообразующих минералов может возможно взаимодействие олеат-ионов с ионами кальция и, при высоких концентрациях, магния, сопровождающееся образованием нерастворимых олеатов этих металлов. Олеат кальция устойчив в диапазоне рН от 5 до 9. Олеат магния - в интервале рН от 5 до 12 (при концентрации олеат ионов –  $10^{-3}$  моль/л).

В медно-молибденовых рудах основными карбонатными породообразующими минералами являются кальцит и доломит, силикат-содержащими – кварц, мусковит, магнийсодержащий - серицит. Анализ породообразующих минералов, попадающих в медно-молибденовый концентрат, показал, что в него преимущественно извлекаются кальцит, серицит и мусковит. Извлечение магнийсодержащих минералов определило включение в рассматриваемые процессы взаимодействия жирнокислотных компонентов оборотных вод ионы и соединения магния. Учитывая значительное извлечение в концентрат магнийсодержащего серицита, было проведено исследование состояние поверхности минерала после его обработки олеиновой кислотой и ее производными.

Для подтверждения гипотезы образования олеатов на поверхности породообразующих минералов были получены ИК-спектры шламовых классов кальцита и магнийсодержащего серицита после их обработки раствором с концентрацией олеат-ионов  $10^{-4}$  моль/л (10 мг/л).

Результаты полученных исследований показывают, что на поверхности кальцита обнаруживаются заметные количества производных олеиновой кислоты. Эти результаты вполне соответствуют результатам исследований, ранее проведенных в похожих условиях [118].

Для не содержащих кальций породообразующих минералов похожих исследований не проводилось. В качестве модельного минерала был выбран магнийсодержащий минерал - серицит состава  $K(Fe,Mg)Al[(Al,Si)Si_3O_{10}](OH,F)_2$ , хорошо извлекающийся в медно-молибденовый концентрат. Результаты анализа показали, что извлекаемый в концентрат минерал содержит повышенную массовую долю магния – 2,5%.

Результаты полученных исследований показывают, что при имеющихся концентрациях карбоновых кислот в оборотных водах вполне вероятны и происходят процессы закрепления жирнокислотных соединений натрия, кальция или магния с ионными формами кислот на поверхности серицита. Как видно из спектров на рисунке 4.23 жирнокислотный компонент закрепляется на сериците преимущественно в виде олеиновой кислоты, олеатов натрия или кальция, что вытекает из появляющихся или усиливающихся полос поглощения при волновых числах 1419 -1434 (олеиновая кислота); 1541 – 1549 (олеаты натрия и кальция), 1710 -1736 (олеиновая кислота), 2855, 2926  $см^{-1}$  (все углеводороды).

Отличить олеат натрия от олеата кальция невозможно из-за высокого собственного поглощения ИК-излучения серицитом в области волновых чисел 800 – 1200  $см^{-1}$ , где находятся характеристические пики олеатов кальция и натрия.

Необходимо отметить, что количество олеата кальция, закрепившегося на поверхности серицита заметно меньше, чем на поверхности кальцита. Учитывая, что в состав серицита не входит кальций, можно предположить, что олеатные соединения кальция образуются в водной фазе и затем закрепляются на поверхности минерала.

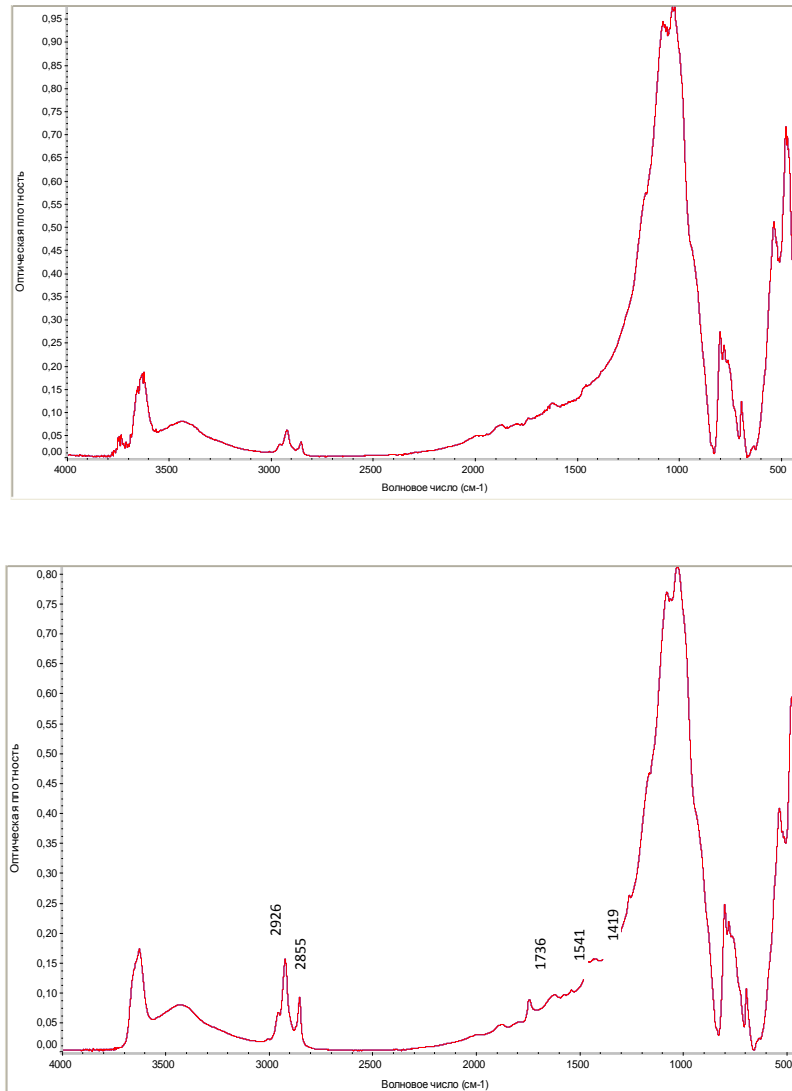


Рисунок 4.23 - ИК-спектры серицита до (а) и после (б) обработки олеатом натрия при рН = 8,5

Используя уравнения для произведений растворимости олеата кальция можно получить уравнения для расчета предельно допустимой концентрации олеат-ионов в жидкой фазе пульпы, выше которой происходит образование олеата кальция в водной фазе (таблица 4.16, уравнение 1).

$$\lg [OI^-] = -7,35 - 0,5 \lg [Ca^{2+}] \quad (4.4)$$

Используя уравнения для произведений растворимости олеата магния можно аналогичным образом получить уравнения для расчета предельно допустимой концентрации олеат-ионов в жидкой фазе пульпы (таблица 4.18, уравнение 1).

$$\lg [\text{OI}^-] = -5,8 - 0,5 \lg[\text{Mg}^{2+}] \quad (4.5)$$

Для условий образования олеата кальция непосредственно на поверхности кальцита, с участием ионов кальция кристаллической решетки минерала граничная концентрация олеат-ионов может быть рассчитана преобразованием уравнения для реакции 5 (таблица 4.16, уравнение 5):

$$\lg [\text{OI}^-] = -8,35 + 0,5 \lg[\text{HCO}_3^-] + 0,5 \text{pH} \quad (4.6)$$

Для условий разрушения олеата кальция образовавшегося на поверхности кальцита, с участием под действием карбонатных ионов может быть рассчитана преобразованием уравнения для реакции 6 (таблица 4.16, уравнение 6):

$$\lg [\text{OI}^-] = -3,17 + 0,5 \lg[\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.7)$$

Для условий образования олеата магния на поверхности магниевое минерала, представленного гидрокарбонатом магния, граничная концентрация олеат-ионов может быть рассчитана преобразованием уравнения для реакции 6 (таблица 4.18, уравнение 6):

$$\lg [\text{OI}^-] = -10,29 + 0,25 \lg[\text{HCO}_3^-] + 0,75 \text{pH} \quad (4.8)$$

Для условий разрушения олеата магния на поверхности магниевое минерала, под действием карбонатных ионов, граничная концентрация олеат-ионов может быть рассчитана преобразованием уравнения (таблица 4.18, уравнение 13):

$$\lg [\text{OI}^-] = -7,71 + 0,25 \lg[\text{CO}_3^{2-}] + 0,5 \text{pH} \quad (4.9)$$

Исходя из известного среднего значения pH в операциях измельчения (8,5) и флотации (10,3) рассчитаны граничные значения концентрации олеат-ионов в водной фазе, представленные в таблице 4.19.

Анализ полученных результатов показывает, что образование олеатов на кальций-магниевых минералах вероятнее с катионом кальция или на поверхности кальцита. Диапазон граничных концентраций олеат-ионов для образования олеата

кальция в условиях измельчения составляет от  $10^{-6,3}$  до  $10^{-6,1}$  моль /л или 0,14 – 0,22 мг/л. Характерно, что образование олеата кальция более вероятно на поверхности кальцита, нежели в объеме водной фазы.

Таблица 4.19. Граничные концентрации олеат-ионов (моль/л) для реакций образования или разрушения олеатов кальция и магния в объеме пульпы и на поверхности минералов

Операции	Граничная концентрация олеат-ионов, $\frac{\text{моль/л}}{\text{мг/л}}$					
	при образовании в водной фазе		при образовании на поверхности минералов		при разрушении на поверхности минералов	
	CaOl <sub>2</sub>	MgOl <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> / CaOl <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> / MgOl <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> / CaOl <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> / MgOl <sub>2</sub>
Измельчения (pH=8,5; [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = $10^{-4}$ моль/л; [Ca <sup>2+</sup> ] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [Mg <sup>2+</sup> ] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л;)	$\frac{10^{-6,2}}{0,18}$	$\frac{10^{-4,45}}{10,0}$	$\frac{10^{-6,1}}{0,22}$	$\frac{10^{-4,67}}{6,02}$	$\frac{10^{-5,17}}{1,9}$	$\frac{10^{-4,21}}{17,4}$
Флотации (pH = 10,3; [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = $10^{-4}$ моль/л; [Ca <sup>2+</sup> ] = $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [Mg <sup>2+</sup> ] = $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л;)	$\frac{10^{-6,3}}{0,12}$	$\frac{10^{-4,55}}{7,94}$	$\frac{10^{-5,2}}{1,8}$	$\frac{10^{-3,17}}{190,6}$	$\frac{10^{-5,17}}{1,9}$	$\frac{10^{-3,21}}{173,9}$

В условиях флотации (pH=10,3) для образования олеата кальция на поверхности кальцита требуется существенно большая концентрация олеатных ионов – до 1,8 мг/л.

Образование же олеата кальция в конкуренции с образованием карбоната кальция в, как наиболее устойчивой фазы кальциевых соединений в области устойчивости карбонат ионов, требует заметно больших концентраций олеат-ионов. Так в условиях измельчения граничная концентрация составляет 0,22 мг/л, в условиях флотации – 1.8 мг/л.

Полученные результаты позволяют предположить, что наибольшее гидрофобизирующее действие жирнокислотных компонентов органической фазы оборотных вод наиболее сильно проявляется в операции измельчения, где в силу меньшего значения pH более устойчивыми являются олеаты кальция.

Сопоставление граничных концентраций для условий образования олеатов кальция и магния показывает, что для образования последних требуются существенно большие концентрации олеат ионов. На практике достижение таких концентраций маловероятно.

#### 4.6. Исследования влияния других ионов на состояние поверхности молибденита

Кроме ионов активаторов и собирателей в растворе содержатся катионы металлов и кислотные остатки, влияние которых на флотацию молибденита и сульфидов меди отмечается многими исследователями. К таким ионам относятся катионы кальция и анионы молибденовой кислоты. Влияние катионов кальция на флотацию пирита хорошо изучено и сводится к депрессии минерала вследствие образования смешанных сульфоксидо-кальциевых поверхностных соединений. Для определения характера влияния указанных ионов на состояние поверхности молибденита были построены диаграммы термодинамической устойчивости молибдата кальция в объеме жидкой фазы пульпы и на поверхности молибденита.

Для оценки термодинамической вероятности такого процесса были рассмотрены реакции взаимодействия молибденовых продуктов с ионами кальция (таблица 4.20).

Таблица 4.20. Реакции взаимодействия молибдатных и карбонатных ионов с ионами кальция

№	Уравнение реакции	$\Delta G^0$ ккал/ моль	lgK
1	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{CaMoO}_4 + 2\text{H}^+$	5,859	-4,285
2.	$\text{Ca}^{2+} + \text{HMoO}_4^- \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{H}^+$	-5,356	3,92
3	$\text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaMoO}_4$	-10,639	7,78
5	$\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	20,951	-15,36
4	$\text{CaMoO}_4 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+$	13,734	-10,045
6	$\text{CaMoO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MoO}_4^{2-}$	-0,389	0,285
7	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-11,403	8,36
8.	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-2,714	1,99
9	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$	11,376	-8,34
10	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	42,611	-31,24
11	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-31,236	22,9
12	$\text{CaMoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	41,844	-30,63
13.	$2\text{MoO}_2 + \text{Ca}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{HMoO}_4^- + 7\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	65,722	$E^0 = 0,712$
14	$2\text{MoO}_2 + \text{Ca}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	71,079	$E^0 = 0,77$

Уравнения связи между параметрами ионного состава для реакций взаимодействия молибдатных и карбонатных ионов с ионами кальция представлены в таблице 4.21.

Таблица 4.21. Уравнения связи между параметрами ионного состава для реакций взаимодействия молибдатных и карбонатных ионов с ионами кальция

№	Уравнение связи	lgK
1	$-4,285 = -2\text{pH} - \lg[\text{H}_2\text{MoO}_4] - \lg[\text{Ca}^{2+}]$	-4,285
2.	$3,92 = -\text{pH} - \lg[\text{HMoO}_4^-] - \lg[\text{Ca}^{2+}]$	3,92
3	$7,78 = -\lg[\text{MoO}_4^{2-}] - \lg[\text{Ca}^{2+}]$	7,78
5	$-15,36 = -2\text{pH} + \lg[\text{MoO}_4^{2-}] - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3]$	-15,36
4	$-10,045 = -\text{pH} + \lg[\text{MoO}_4^{2-}] - \lg[\text{HCO}_3^-]$	-10,045
6	$0,285 = \lg[\text{MoO}_4^{2-}] - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3]$	0,285
7	$8,36 = \lg[\text{H}_2\text{CO}_3] + \lg[\text{Ca}^{2+}] + \text{pH}$	8,36
8.	$1,99 = \lg[\text{HCO}_3^-] + \lg[\text{Ca}^{2+}] + \text{pH}$	1,99
9	$-8,34 = \lg[\text{CO}_3^{2-}] + \lg[\text{Ca}^{2+}]$	-8,34
10	$-31,24 = \lg[\text{CO}_3^{2-}] - 2\text{pH}$	-31,24
11	$22,9 = \lg[\text{Ca}^{2+}] + 2\text{pH}$	22,9
12	$-30,63 = -2\text{pH} + \lg[\text{MoO}_4^{2-}]$	-30,63
13.	$E = 0,712 - 0,1\text{pH} + 0,01475 \lg[\text{HMoO}_4^-] - 0,01475 \lg[\text{Ca}^{2+}]$	$E^0 = 0,712$
14	$E = 0,77 - 0,118\text{pH} + 0,01475 \lg[\text{MoO}_4^{2-}] - 0,01475 \lg[\text{Ca}^{2+}]$	$E^0 = 0,77$

При построении диаграмм термодинамической стабильности были приняты следующие концентрации компонентов реакций:  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{H}_n\text{MoO}_m] = 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{HnCO}_3] = 10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л.

Результаты расчетов представлены в форме диаграммы E – pH (рисунок 4.24), на которой представлены границы области устойчивости продуктов реакции окисления молибденита, рассчитанные в рассматриваемых процессах измельчения и флотации.

Для проверки результатов расчетов был проведен ИК-спектральный анализ продуктов взаимодействия молибдата натрия с ацетатом кальция и бикарбонатом натрия. Для регулировки pH использовали гидроксид натрия. Для получения ИК-спектров использовалась стандартная методика, включающая истирание высушенной пробы с KBr и спектрофотометрирование смеси на приборе Specord M40. Результаты анализа, представленные на диаграммах, показывают, что образование молибдата кальция происходит в области pH 6,5-9,3, а карбоната кальция в области pH 9,3 – 10,3.

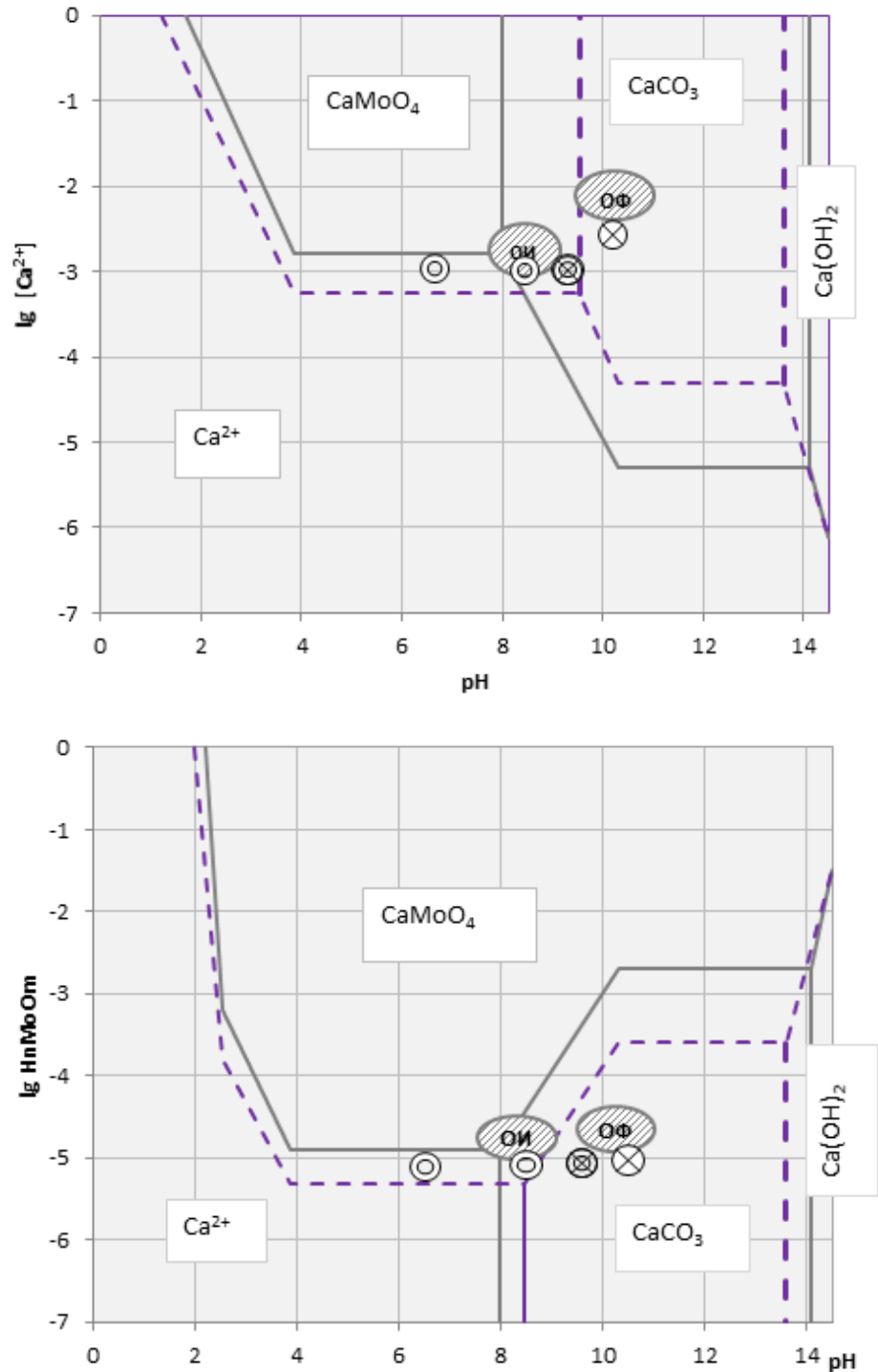


Рисунок 4.24 - Диаграммы термодинамической устойчивости соединений кальция в присутствии молибдат-ионов в координатах  $\lg [Ca^{2+}] - pH$  (а) и  $\lg [MoO_4] - pH$  (б).  $\text{ОИ}$  - область pH и концентраций молибдат-ионов в условиях измельчения;  $\text{ОФ}$  - область pH и и концентраций молибдат-ионов в условиях операции флотации; Сплошная линия –  $[Ca^{2+}] = 10^{-3}$  моль/л,  $[H_n Mo O_m] = 10^{-5}$  моль/л,  $[H_n CO_3] = 10^{-3}$  моль/л; пунктирная линия –  $[Ca^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[H_n Mo O_m] = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[H_n CO_3] = 10^{-4}$  моль/л. Результаты спектральной проверки:  $\odot$  - молибдат кальция;  $\otimes$  - карбонат кальция



Анализ результатов расчетов, представленный на диаграммах устойчивости соединений кальция на рисунке 4.24, показывает, что в условиях измельчения концентрации катионов кальция и анионов молибденовой кислоты достаточны для образования молибдата кальция в объеме водной фазы пульпы. С еще большей вероятностью возможно образование молибдата кальция на поверхности молибденита. Вероятность образования молибдата кальция на молибдените возрастает при увеличенных концентрациях ионов кальция и молибдат-ионов. Необходимо отметить, что вероятность образования молибдата кальция на молибдените будет выше в менее щелочной среде, что обусловлено смещением равновесия между карбонатом и молибдатом кальция в сторону образования молибдата кальция (реакция 4 таблице 4.20).

В процессе коллективной флотации наблюдается как смещение pH, так и концентрации ионов кальция вследствие дозирования в качестве регулятора среды извести. Кроме закономерного увеличения концентрации ионов кальция происходит увеличение концентрации молибдат-ионов, что свидетельствует о разрушении молибдата кальция.

Анализ диаграмм показывает, что вероятность образования молибдата кальция на поверхности молибденита в условиях флотации (pH=10,3) мала. Молибдат кальция согласно полученным данным будет переходить в карбонат кальция. Однако, если молибдат кальция образовался ранее и закрепился на поверхности молибденита, то на поверхности минерала вполне возможно сохранение гидрофилизующих покрытий в форме карбоната кальция.

Для выяснения возможности сохранения карбоната кальция на поверхности молибденита были проведены рентгеноспектральные исследования на классе молибденита -5 +0 мкм. Молибденит первоначально обрабатывался раствором, соответствующим по составу жидкой фазе операции измельчения, а затем обрабатывался раствором гидроокиси кальция до pH =10,3. Измерения проводились на компьютеризированном аппарате ADP2 – 01 с использованием Fe K $\alpha$  излучения. Рентгенограммы обрабатывались в автоматическом режиме при помощи программы PDWin, входящей в комплект программного обеспечения ADP2 – 01.

На рисунке 4.25 представлены табличные диаграммы определяемых соединений, использованные при автоматизированном определении состава поверхности.

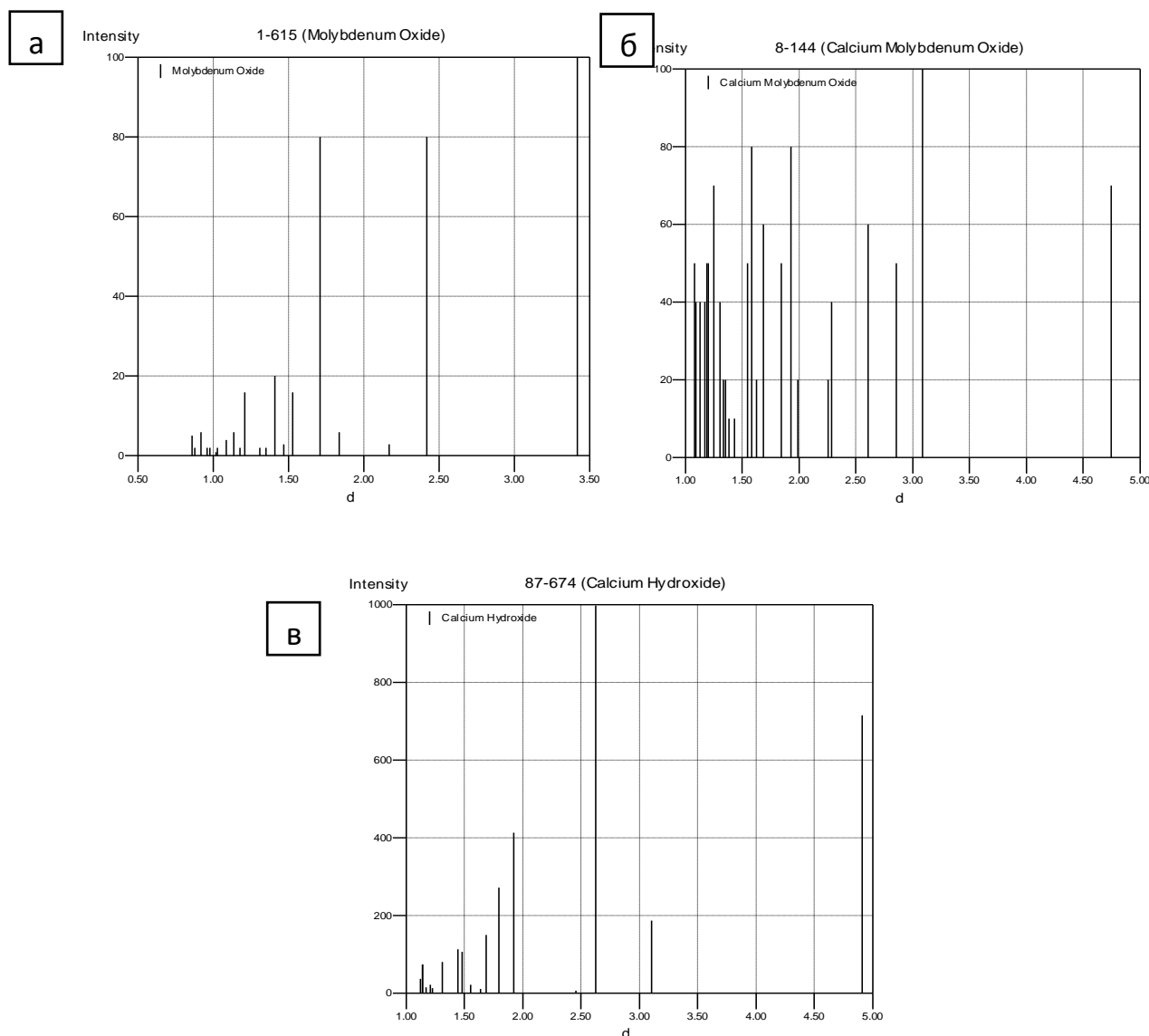


Рисунок 4.25 - Рентгеновские карточки соединений молибдена и кальция: молибденита  $\text{MoS}_2$  (а) и повеллита  $\text{CaMoO}_4$  и (б), гидроксида кальция (в), карбоната кальция (г)

Результаты рентгеноспектральных исследований (рисунок 4.26) показали, что в области  $\text{pH} = 6,7 - 8,5$  на поверхности молибденита диагностируется молибдат кальция, при  $\text{pH} = 9,2$  – смесь молибдата и карбоната кальция, при  $\text{pH} = 10,3$  – карбонат кальция (таблица 4.22).

Полученные результаты подтвердили, что в условиях измельчения при невысоких значениях  $\text{pH}$  (6,7-8,3) на поверхности молибденита образуется молибдат кальция, который при добавках извести и повышения  $\text{pH}$  переходит в карбонат кальция, что может быть причиной снижения флотировемости молибденита.



Рисунок 4.26 - Спектр образца молибденита при обработке после обработки в растворе, содержащем  $[Ca^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[H_nMoO_m] = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[HnCO_3] = 10^{-4}$  моль/л при pH = 8,5 (а) и сравнение полученного спектра образца молибденита с эталонной рентгенограммой повеллита (б)

Таблица 4.22. Результаты рентгеноспектрального анализа поверхности молибденита

Номер образца	Условия обработки (pH)	Поверхностная доля, %		
		MoS <sub>2</sub>	CaMoO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>
1	7,8	79,9	20,1	-
2	8,5	61,2	13,3	25,5
3	9,2	61,2	1,3	37,5
4	10,3	67,2	-	32,8

Влияние ионов кальция и молибденовой кислоты на свойства поверхности молибденита было исследовано методом потенциодинамических кривых. Потенциодинамические кривые получали на потенциостате-гальваностате Р40-Х по трехэлектродной схеме в 0,1М растворе сульфата натрия. Измерения проводили в циклическом режиме развертки в диапазоне потенциалов -800 - +800 мВ относительно Х.С.Э. Перед измерениями электроды зачищались, и в течение 5 мин достигалось установление стационарного потенциала непосредственно в растворе. Расчет скорости окисления минеральных электродов проводился методом поляризационных кривых по стандартной методике измерения скоростей коррозионных процессов [61]. Суть метода заключается в определении скорости окисления как величины коррозионного тока, равного току анодного окисления электрода и тока восстановления окислителя (кислорода).

Искомая величина определялась после выделения Тафельских участков анодного и катодного участков вблизи равновесного потенциала на поляризационных кривых (рисунок 4.27).

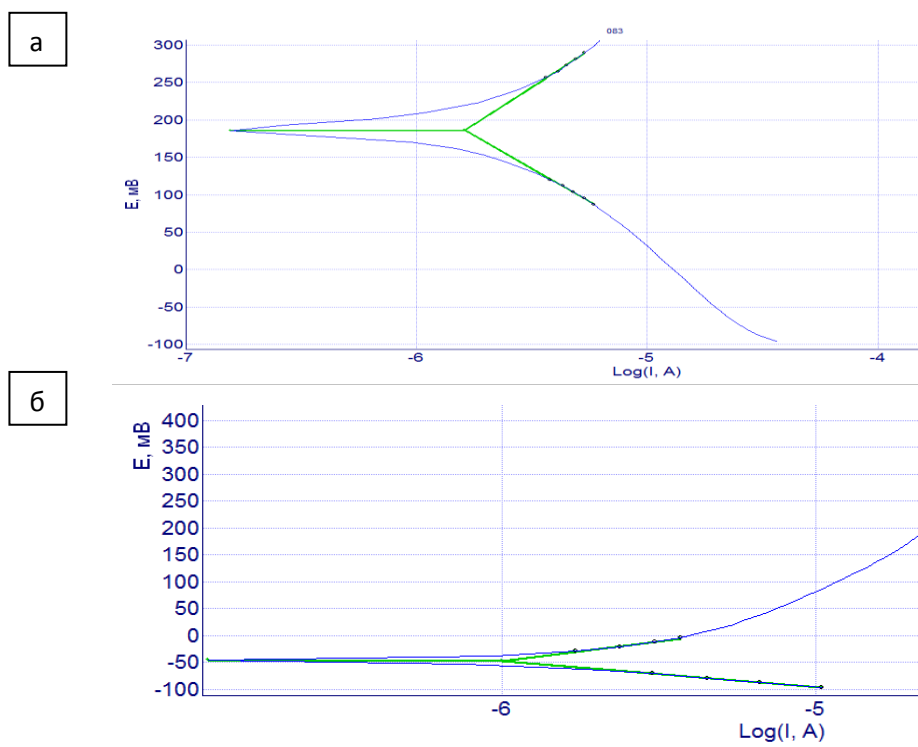


Рисунок 4.27 - Потенциодинамические кривые молибденитового электрода в технической воде при рН=8,3 (а) и при подаче гидроокиси кальция и молибдата натрия при рН=10,3 (б)

Анализ потенциодинамических кривых, представленный в таблице 4.23, показывает, что увеличение щелочности среды гидроокисью натрия в отсутствие значительных концентраций ионов кальция и молибдата увеличивает скорость окисления молибденита в 1,9 раза. Аналогичное увеличение рН с использованием гидроокиси кальция увеличивает скорость окисления молибденита лишь в 1,5 раза.

Таблица 4.23. Скорость окисления молибденита при различном ионном составе водной фазы

рН среды	Ионный состав, мг/л		Плотность тока коррозии; мкА/см <sup>2</sup>
	[Ca <sup>2+</sup> ]	MoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
8,3	43,0	0,0	7,22
8,3	430,0	4,2	6,74
10,3	43,0	0,0	13,54
10,3	430,0	4,2	10,32

Снижение скорости окисления молибденита в присутствии ионов кальция является следствием блокирования поверхности нерастворимыми продуктами окисления минерала и соответствует обсуждаемому механизму действия ионов кальция на поверхность молибденита.

Таким образом, совокупностью физико-химических методов исследований нами обоснован механизм закрепления на поверхности молибденита гидрофильных продуктов в виде карбоната кальция, способных снизить флотуруемость минерала и привести к его потерям в операции медно-молибденовой флотации.

Характер взаимодействия ионов с минералами определяется методом скачка потенциала при подаче в раствор хорошо растворимой соли, анион которой не взаимодействует поверхностью минерала. Характер прямого воздействия ионов кальция определялся методом скачка потенциала при подаче в раствор ацетата кальция. Измерение изменения (скачка) потенциала молибденита проводилось в амперстатическом режиме ( $I=0$ ), создаваемом потенциостатом.

Как видно из кривой на рисунке 4.28 на кривых спада потенциала отчетливо видно скачкообразное изменение потенциала молибденитового электрода при добавках

гидроксида кальция и отрицательное смещение потенциала при добавках молибдата аммония. При дозировке гидроксида кальция изначально была создана щелочная среда ( $\text{pH} = 10,3$ ), чтобы исключить влияние на потенциал молибденита изменения  $\text{pH}$  среды.

Направление и величина смещения потенциала минерального электрода (8 – 20 мВ) характеризуют протекающий процесс химическое взаимодействие указанных ионов (таблица 4.24). Причем, в случае добавок соли кальция величина скачка выше, что позволяет сделать вывод о закреплении ионов кальция на поверхности молибденита по механизму хемосорбции с вероятных последующим образованием устойчивого соединения.

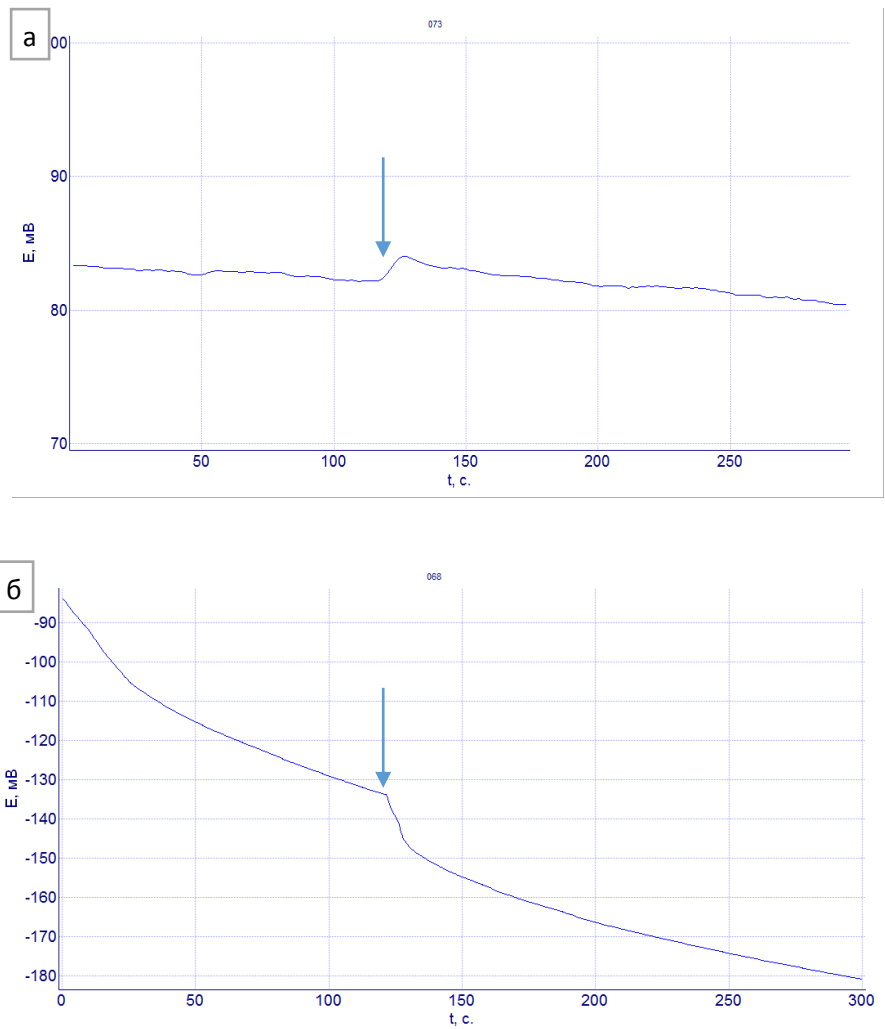


Рисунок 4.28 - Изменение потенциала молибденитового электрода при подаче в раствор молибдата натрия (10 мг/л) (а) и хлорида кальция (200 мг/л) (б)

Анализ обобщенных данных показал, что ионы кальция при их дозировании в виде гидроокиси кальция закрепляются на поверхности молибденита с вероятным образованием фазы молибдата кальция, который при высоких рН может переходить в карбонат кальция, не покидая поверхности минерала.

Таблица 4.24. Величина скачка потенциала на молибдените при добавках ионов кальция и молибдата

Добавляемые ионы, концентрация	Скачок потенциала, мВ
$\text{Ca}^{2+}$ (рН=8,3), 20 мг/л	+24
$\text{Ca}^{2+}$ (рН=10,3), 20 мг/л	+20
$\text{MoO}_4^{2-}$ , 10 мг/л	+8
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ (рН = 8,5), 10+20 мг/л	+12
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ (рН =10,3), 10+20 мг/л	+20

#### 4.7. Исследования влияния ионов металлов на состояние неионогенного собирателя – аллилового эфира амилксантогеновой кислоты

##### 4.7.1. Исследование состава и свойств спектрально-активных компонентов применяемого собирателя АэроМХ 5140

Неионогенный собиратель АэроМХ 5140 применяется при флотации сульфидов меди и молибдена в процессах отделения их от пирита на ГОКе «Эрдэнэт». Для определения степени влияния содержащихся в водной фазе пульпы катионов металлов и других компонентов оборотных вод были проведены специальные исследования состава и физико –химических свойств данного собирателя.

Методом GC/МС в составе реагента обнаружены аллиловый эфир амилксантогеновой кислоты и амиловый эфир аллилксантогеновой кислоты, доля которых составляет приблизительно 50% от общей массы образца. Другими компонентами являются легколетучие соединения, такие как толуол, ксилолы, высшие разветвленные полиалкилбифинелены. Данные вещества предположительно являются компонентами высококипящих нефтяных фракций (рисунок 4.29).

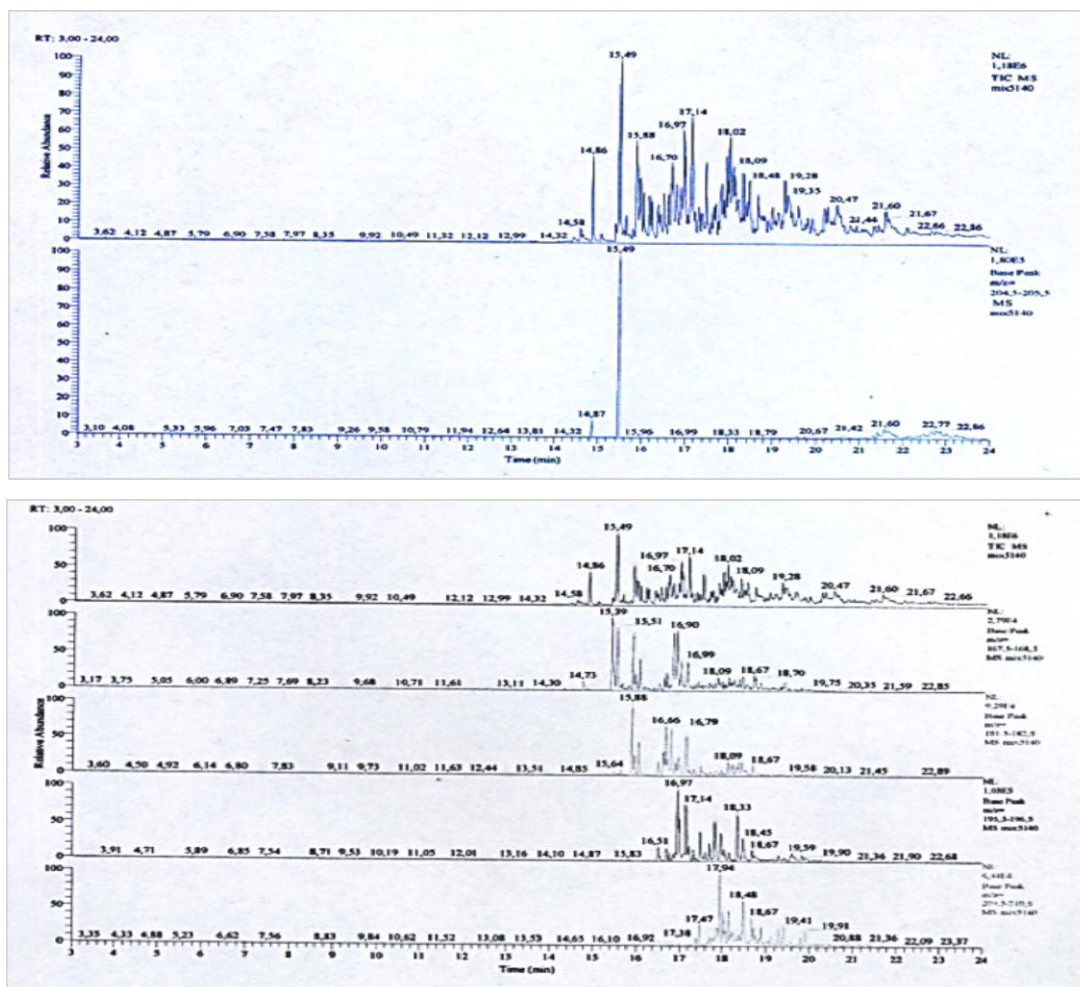
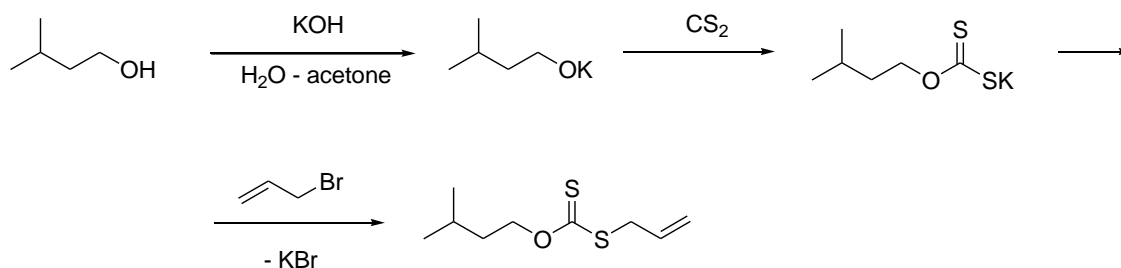


Рисунок 4.29 - Масс-спектр собирателя АэроМХ 5140

Для изучения взаимодействия основного компонента неионогенного собирателя АэроМХ 5140 нами был синтезирован аллиловый эфир изоамилксантогеновой кислоты. Синтез осуществляли согласно нижеприведенной схеме.



Эфир был получен следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и вводом аргона, поместили 180 мл (1,65 моль) изоамилового спирта в 150 мл ацетона, 84 г (1,5 моль) истертого в порошок



гидроксида калия и 27 мл (1,5 моль) воды. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения образовавшегося осадка, после чего по каплям добавляли 100 мл (1,65 моль) сероуглерода, то есть его эквимольное количество. После окончания прибавления смесь перемешивали в течение 1 часа. Затем по каплям добавляли 130 мл (1,5 моль) аллилбромид, и перемешивали полученную реакцию смесь в течение суток. Выделившийся бромид калия отфильтровали, к фильтрату добавили 250 мл хлористого метилена. Промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме роторного испарителя, остаток – эфир, перегоняли в вакууме, собирали фракцию  $T_{\text{кип}} = 120-125^{\circ}\text{C}$  (9 мм. рт. ст.). Выход продукта достаточно высок и составил 87 %.

Ниже представлены результаты масс спектров электронного удара синтезированного реагента, которые получены на приборе FINNIGAN POLARIS Q, температура ионизационной камеры  $150^{\circ}\text{C}$ . Энергия ионизирующих электронов — 70 эВ. Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре Bruker AVANCE 400 с рабочими частотами 400 МГц и 100 МГц, для протонов и ядер  $^{13}\text{C}$ , соответственно, в дейтерохлороформе при  $30^{\circ}\text{C}$ . Для калибровки были взяты сигналы  $^{13}\text{C}$  и остаточных протонов дейтерохлороформа. Установленная Брутто формула эфира -  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}_2$ .

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.90 (ddt,  $J = 16.4, 10.1, 6.2$  Hz, 2H), 5.11 (m, 1H), 3.95 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 3.80 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 1.67 (dt,  $J = 13.4, 6.8$  Hz, 1H), 1.49 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 0.97 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  213.99 (C=S), 131.81 (CH), 118.83 (=CH<sub>2</sub>), 72.79 (CH<sub>2</sub>O), 38.71 (CH<sub>2</sub>), 36.86 (CH<sub>2</sub>), 25.13 (CH), 22.49 (CH<sub>3</sub>).

EI-MS  $m/z$  (RI%): 204 [M]<sup>+</sup> (15).

Инфракрасный спектр синтезированного эфира, полученный на спектрофотометре NICOLET 380, содержит полосы  $3084\text{ см}^{-1}$ ,  $1637\text{ см}^{-1}$ ,  $987\text{ см}^{-1}$ , характеризующие группу атомов  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; полосы  $1080\text{ см}^{-1}$ , характерные для группы C-O-C; для группы атомов  $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$  - определяются полосы  $1200-1050\text{ см}^{-1}$ . Также характерные полосы, присущие группе атомов  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  – дуплет при  $1369\text{ см}^{-1}$  и полоса при  $1137\text{ см}^{-1}$  (рисунок 4.30).

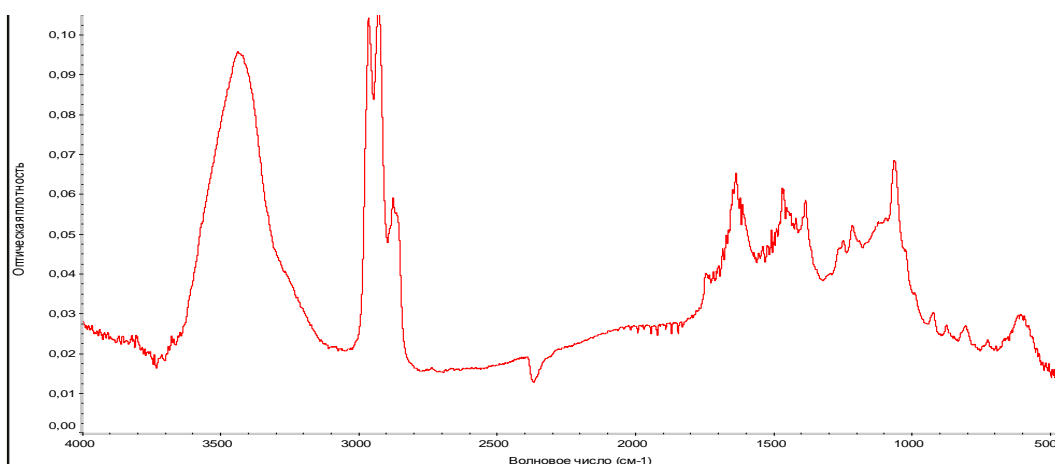


Рисунок 4.30 - Инфракрасный спектр аллилового эфира изоамилксантогеновой кислоты (раствор в гексане).

#### ***4.7.2 Исследование взаимодействия собирателя с минералами и катионами металлов***

На первом этапе проводили исследования эфира с металлическими электродами. Для изучения взаимодействия металлов с собирателем были проведены электрохимические исследования. Кривые спада потенциала получали на потенциостате-гальваностате Р40-Х по трехэлектродной схеме в 0,1М растворе сульфата натрия. Измерения проводили в амперостатическом режиме ( $I=0$ ) при перемешивании. Собиратель подавали в виде свежеприготовленной эмульсии.

На рисунке 4.31 приведены полученные кривые спада потенциала медного электрода с подачей собирателя на сотой секунде. Для сравнения в тех же условиях были поставлены опыты с подачей ионогенного собирателя - бутилового ксантагената калия.

Как видно из полученных зависимостей, подача бутилового ксантагената сопровождается скачкообразным изменением величины потенциала медного электрода (кривая 2). Изменение потенциала  $\Delta E$  в случае добавки неионогенного собирателя заметно меньше, чем с ионогенным собирателем (кривая 4), и составляет  $\sim 6$  мВ. Однако такой скачок заметно больше, чем наблюдаемый при меньшей концентрации внесенного ксантагената (кривая 3). Изменение потенциала носит плавный характер, что связано с замедленной кинетикой адсорбции собирателя на поверхности металла. А также с замедленностью стадии переноса заряда при «химическом взаимодействии».

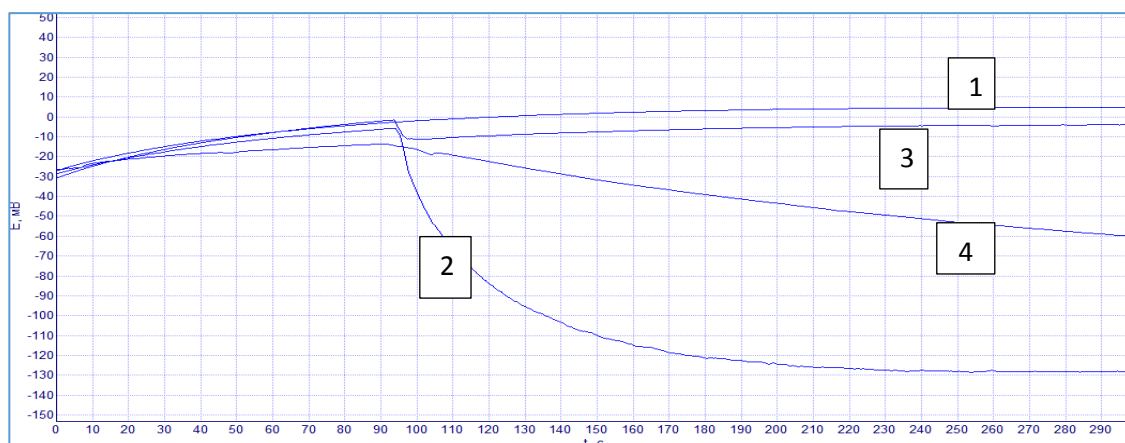


Рисунок 4.31 - Амперостатические зависимости медного электрода (кривые спада потенциала): 1 – в исходном электролите; 2 - при подаче в электростатическую ячейку 15 мг/л бутилового ксантогената калия; 3 – при подаче в электростатическую ячейку 5 мг бутилового ксантогената калия; 4 – при подаче 15 мг/л неионогенного собирателя АэроМХ 5140

Анализ амперостатических кривых спада потенциала для железного электрода, полученных в тех же условиях, что и для медного электрода показал, что при добавлении собирателя наблюдается отклонение графиков кривых спада потенциала, заключающееся в постепенном катодном смещении потенциала относительно кривой без подачи эфира (рисунок 4.32).

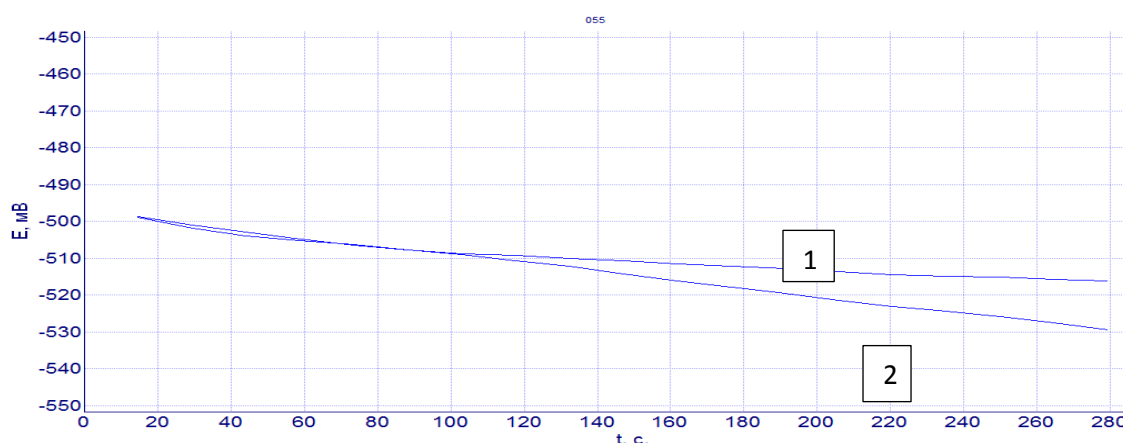


Рисунок 4.32 - Амперостатические зависимости железного электрода (кривые спада потенциала): 1 – спад; 2 – при подаче 15 мг/л неионогенного собирателя АэроМХ 5140

Относительное отрицательное смещение потенциала можно объяснить увеличением как донорными свойствами эфира, так и смещением коррозионного потенциала железа из-за уменьшения скорости доступа окислителя к поверхности железного электрода.

Уровень смещения потенциала металлов (10-50 мВ) и замедленные изменения величин потенциалов медного и железного электродов говорят о наиболее вероятном переносе заряда с электрон-донорного атома эфира (серы, кислорода) в рамках донорно-акцепторного взаимодействия между металлом и собирателем, протекающего после стадии физической адсорбции неионогенного собирателя.

Взаимодействие собирателя с поверхностью минералов оценивалось потенциометрическими исследованиями по методике, описанной выше. За величину скачка потенциала принималось измеренное отклонение потенциалов электрода в присутствии и в отсутствии собирателя на 4 минуте (рисунок 4.33). Измерительными электродами являлись минеральные электроды – молибденит, пирит, халькопирит. Величина рН среды при исследованиях составила от 8,5 до 10,97.

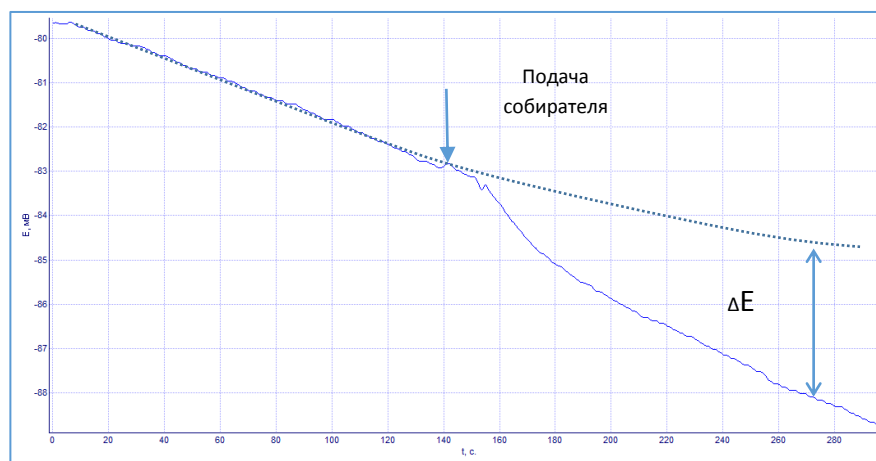


Рисунок 4.33 - Изменение потенциала молибденитового электрода; при подаче в электростатическую ячейку 15 мг/л неионогенного собирателя АэроМХ (рН = 10,35)

Смещение потенциала электрода составляет для исследуемых минералов от 0,5 до 5 мВ, что свидетельствует о слабом взаимодействии. Изменения величин потенциалов минеральных электродов, возникающих при внесении собирателя (расчетная концентрация 15 мг/л), при различных значениях рН, приведенные в таблице 4.25, показывают, что с увеличением рН величина скачка потенциала уменьшается. Максимальные изменения величины потенциала для пирита находятся в области рН измельчения, для халькопирита – коллективной флотации.

Отсутствие переноса заряда (скачка потенциала) на пирите в области рН 10,35 – 10,97 подтверждает изменение взаимодействия собирателя с минералом и объясняет ухудшение его флотируемости.

Таблица 4.25. Изменение потенциала минерального электрода для условий измельчения и коллективной флотации в зависимости от pH среды

Минерал	Смещение потенциала при pH среды, мВ					
	8,1	8,5	10,1	10,35	10,6	10,97
Халькопирит	5,0	4,5	7,0	5,0	2,2	0,5
Пирит	3,5	2,5	0,5	0,3	0,0	0,0
Молибденит	-3,5	-3,5	-3,0	-3,5	-2,0	0,0

Следующим этапом электрохимических исследований было определение изменения кинетики электрохимических процессов в присутствии собирателя. Исследования проводились на потенциостате-гальваностате по вышеописанной схеме в потенциодинамическом режиме. На основе полученных потенциодинамических кривых (рисунок 4.34) были рассчитаны коррозионные токи на минеральных электродах при различных концентрациях собирателя.

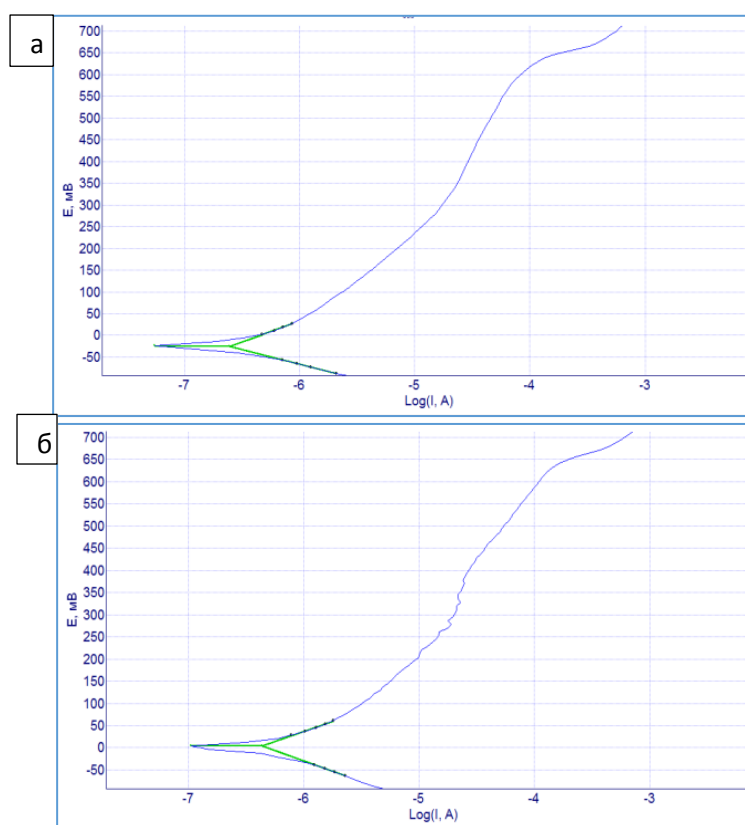


Рисунок 4.34 - Потенциодинамические поляризационные кривые для халькопирита (в логарифмических координатах): а – без собирателя; б – с добавлением 15 мг/л собирателя AeroMX 5140

Анализ полученных данных показывает, что увеличение концентрации собирателя приводит к увеличению скорости окислительных реакций на поверхности молибденита, что подтверждается как значениями токов коррозии (таблица 4.26), так и увеличением анодных токов в исследованном диапазоне (рисунок 4.35).

Таблица 4.26. Величины токов коррозии в зависимости от количества собирателя

Минерал	Логарифм тока коррозии ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) при концентрации собирателя, мг/л			
	0	25	50	100
Молибденит	14,8	16,4	18,4	20,3
Халькопирит	19,4	20,4	26,2	28,7

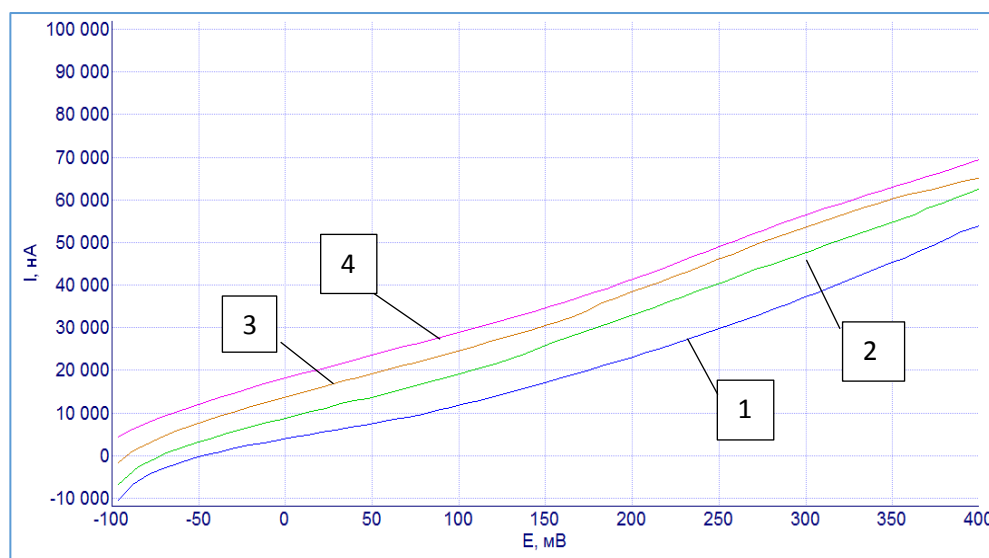


Рисунок 4.35 - Участки потенциодинамических кривых молибденита:  
1 – в электролите; 2 – с добавлением 25 мг/л я АэроМХ 5140; 3 – с добавлением 50 мг/л АэроМХ 5140; 4 - с добавлением 100 мг собирателя с (pH = 10,6).

Полученные результаты позволяют заключить, что исследуемые эфиры закрепляются на поверхности минерала в режиме хемосорбции и способны обмениваться зарядами, вплоть до протекания электрохимических реакций.

Из литературных данных известно, что взаимодействие ионов металлов с органическими водорастворимыми полярными соединениями может протекать в объеме жидкой фазы по донорно-акцепторному механизму с образованием комплексных соединений [104]. Для подтверждения такого взаимодействия с эфиром были проведены исследования по измерению остаточных концентраций ионов меди и железа после добавок в раствор собирателя. Анализ жидкой фазы дисперсных систем

проводился атомно-абсорбционный методом. Концентрации ионов меди и железа в жидкой пробе измеряли на приборе Nexion 300D (Perkin Elmer, USA). Дисперсные системы получали смешиванием 1 л раствора сульфата меди или сульфата железа (II) с концентрацией ионов металлов 0,002 моль/л с 10 мл эмульсии собирателя с концентрацией 30 мг/л при pH=8,3. Приготовленные дисперсные системы находились сутки в открытом состоянии.

При протекании окислительных процессов и насыщении жидкой фазы углекислотой наблюдалось выпадение осадков основных солей меди и гидроксида железа (III). Однако, проведенным анализом было установлено аномально высокие остаточные концентрации металлов в жидкой фазе дисперсной системы – 0,79 мг/л меди, железа – 6,24 мг/л. Измеренные величины концентраций металлов в жидкой фазе в несколько раз превышают расчетные концентрации в равновесии с гидроксидами и гидрокарбонатами железа и меди. Полученные результаты подтверждают гипотезу об образовании комплексных металлоорганических соединений, в данном случае с добавляемым эфиром.

Кроме растворившихся в растворе молекул, добавляемый эфир в жидкой фазе пульпы присутствует в дисперсной форме. Важным этапом исследований является определение влияния ионов меди и железа на коллоидно-дисперсное состояние собирателя. Характеристики не растворившейся части эфира были определены нефелометрией. Средний размер частиц дисперсной фазы в полученных дисперсных системах был рассчитан турбидиметрическим методом, который основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Для описания светорассеяния применяли эмпирические соотношения Геллера:  $D = k\lambda^{-n}$  и  $Z = 8\pi r/\lambda$ , где  $k$ - константа, величины  $Z$  и  $n$  связаны известным соотношением. Для частиц, образованных ионами меди, средний размер составил 180 нм, ионами железа(III) – 96 нм.

Как видно из рисунка 4.36 наибольшее светорассеяние соответствует образующимся соединениям меди. Полученная закономерность для иона железа (III) показывает, что образуются коллоидные частицы.

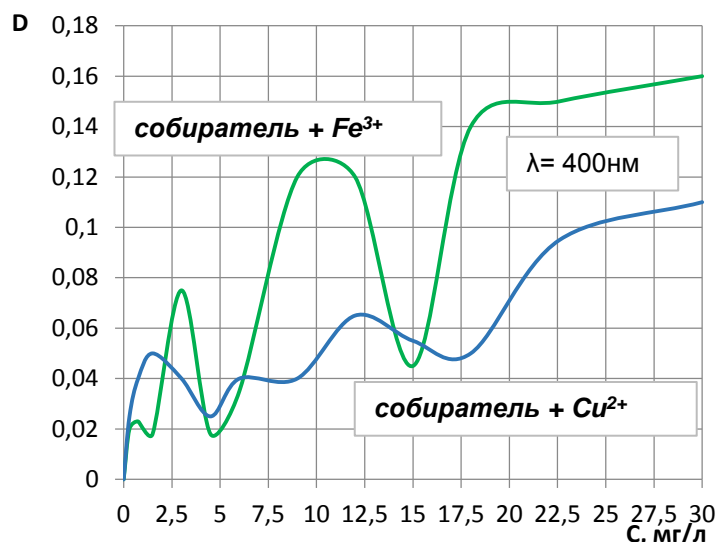


Рисунок 4.36 - Изменение интенсивности поглощения светового потока в дисперсных системах: неионогенный собиратель - ионы металла

Взаимодействие ионов меди с эфиром собирателя на следующем этапе изучались с применением УФ-спектроскопии. Задачей УФ-спектральных исследований дисперсных систем сульфата меди с аллиловым эфиром изоамилксантогеновой кислоты, проводимых методом изомолярных серий (с концентрацией 0,015 моль/л), было установление соотношений компонентов - ион металла: лиганд в комплексном соединении. В таблице 4.27 приведены экспериментальные и расчетные величины поглощения при последовательном изменении соотношения металл-эфир, отнесенные к единице катиона металла (метод изомолярных серий Остромысленского-Жоба). Полученные результаты показывают, что минимум оптической плотности приходится на соотношение 1:2, следовательно, в образующемся соединении на один катион меди приходится 2 молекулы эфира.

УФ спектры экстракционных вытяжек гексаном органических соединений из дисперсных систем с разным мольным соотношением катион меди:эфир (рисунок 4.37) подтверждают полученное соотношение.

Анализ полученных УФ-спектров показывает следующее. Полоса поглощения на спектре для аллилового эфира изоамилксантогеновой кислоты в области 220 нм, соответствует переходу электронов  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , что характерно для связи C-S. Появление в спектре полосы поглощения в области 277 нм определяется перемещением электронов со связывающей n-молекулярной орбитали (МО) на разрыхляющую -  $\pi^*$  МО, который характерен для серу-содержащих соединений – для C=S.



Таблица 4.27. Расчетные данные для определения состава комплекса

Доля $\text{Cu}^{2+}$ и эфира в соотношении, единицы		Оптическая плотность,		Изменение
		экспериментальная	расчетная	
$\text{CuSO}_4$	Эфир			
1	1	1,17	0,37	0,8
1	1,5	1,21	0,44	0,766
1	2	1,11	0,5	0,614
1	2,5	1,2	0,53	0,71
1	3	1,25	0,56	0,72
1	4	1,23	0,59	0,678
1	5	1,25	0,62	0,656
1	6	1,23	0,64	0,62
1	7	1,27	0,65	0,62
1	9	1,2	0,67	0,5

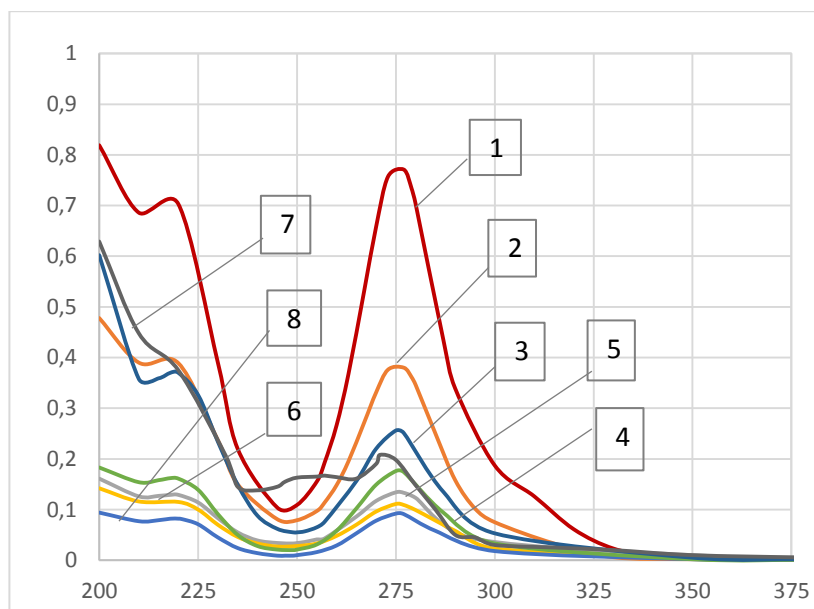


Рисунок 4.37 – УФ-спектры: 1-раствор аллилового эфира изоамилксантогеновой кислоты в гексане; экстракционные вытяжки гексаном из дисперсной системы с соотношением металл:эфир: 2 -1:7; 3 – 1:6; 4 – 1:5; 5 – 1:4; 6- 1:3; 7- 1:2; 8 – 1:1.

В исследуемой экстракционной пробе с соотношением 1:2 = катион меди:эфир наблюдается гипсохромный сдвиг полосы с 277 до 273 нм, и гипохромный эффект (в области 250нм). В полосе поглощения, характерной для C-S, образуется плечо без выраженного пика максимума. Вследствие незначительных смещений полос поглощения можно говорить о смещении электронной плотности от донорного атома к

акцептору. Что можно объяснить тем, что при взаимодействии молекул-доноров (S) и акцепторов (катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ) могут образовываться комплексы с переносом зарядов.

Сравнительный анализ ИК-спектров аллилового эфира изоамилксантогеновой кислоты и исследуемой экстракционной пробы органической фазы продукта взаимодействия (рисунок 4.38) показал изменения, которые подтверждают химическое взаимодействие катионов меди с эфиром на молекулярном уровне. Появление в ИК-спектре пробы продуктов взаимодействия широкой полосы  $3600\text{-}3200\text{ см}^{-1}$  (с максимумом  $3440\text{ см}^{-1}$ ) соответствует кристаллизационным молекулам воды, образующим водородные связи с анионами или ионами металла. Под влиянием возникающих растягивающих напряжений максимум алифатических колебаний C-H смещается в сторону низких частот, а форма полосы искажается. Полоса, отвечающая валентным колебаниям атомов – C(S)S- размыта, наблюдаются изменения частот в области колебаний  $1215\text{-}1245$ , деформация полосы (739), отвечающая C-S.

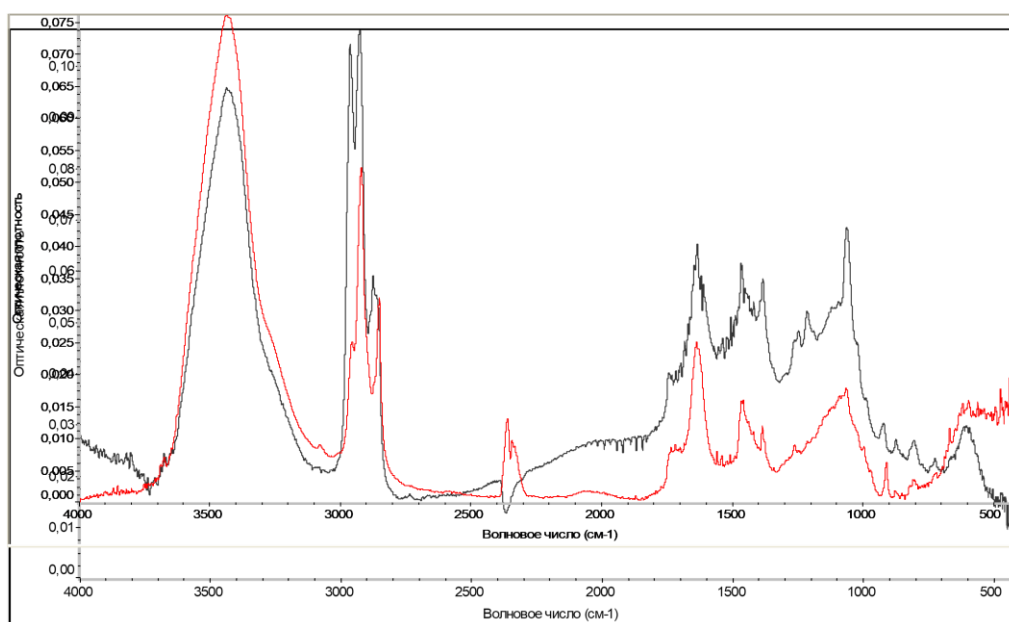


Рисунок 4.38 – ИК-спектры: а (черные линии) - аллилового эфира изоамилксантогеновой кислоты в гексане; б (красные линии) – экстракционной вытяжки состава металл-эфир=1:2

#### 4.7.3. Влияние рН на распределение собирателя между осадком и жидкой фазой

Сравнительный анализ ИК-спектров осадков, полученных в результате взаимодействия ионов металлов (меди, железа (II), железа (III)) с неионогенным собирателем АэроМХ 5140 при  $\text{pH} = 8,6$ , показал, что наблюдается взаимодействие

ионов металлов с собирателем, фиксируемое по удерживанию образующимся осадком заметных количеств эфира (рисунок 4.39).

Наблюдаемые изменения в спектрах собирателя с ионами металлов позволяют предполагать взаимодействие неионогенного реагента с металлами при  $\text{pH}=8,6$ . В качестве свидетельства такого взаимодействия можно рассматривать появление широкой полосы поглощения в районе  $3100 - 3600 \text{ см}^{-1}$ , вызванных валентными колебаниями групп О-Н, образующих водородные связи. Изменения в области частот колебаний  $1092-1292 \text{ см}^{-1}$ . Образованием расщепления в области колебаний  $\text{C}=\text{S}$  ( $1039, 1096 \text{ см}^{-1}$ ).

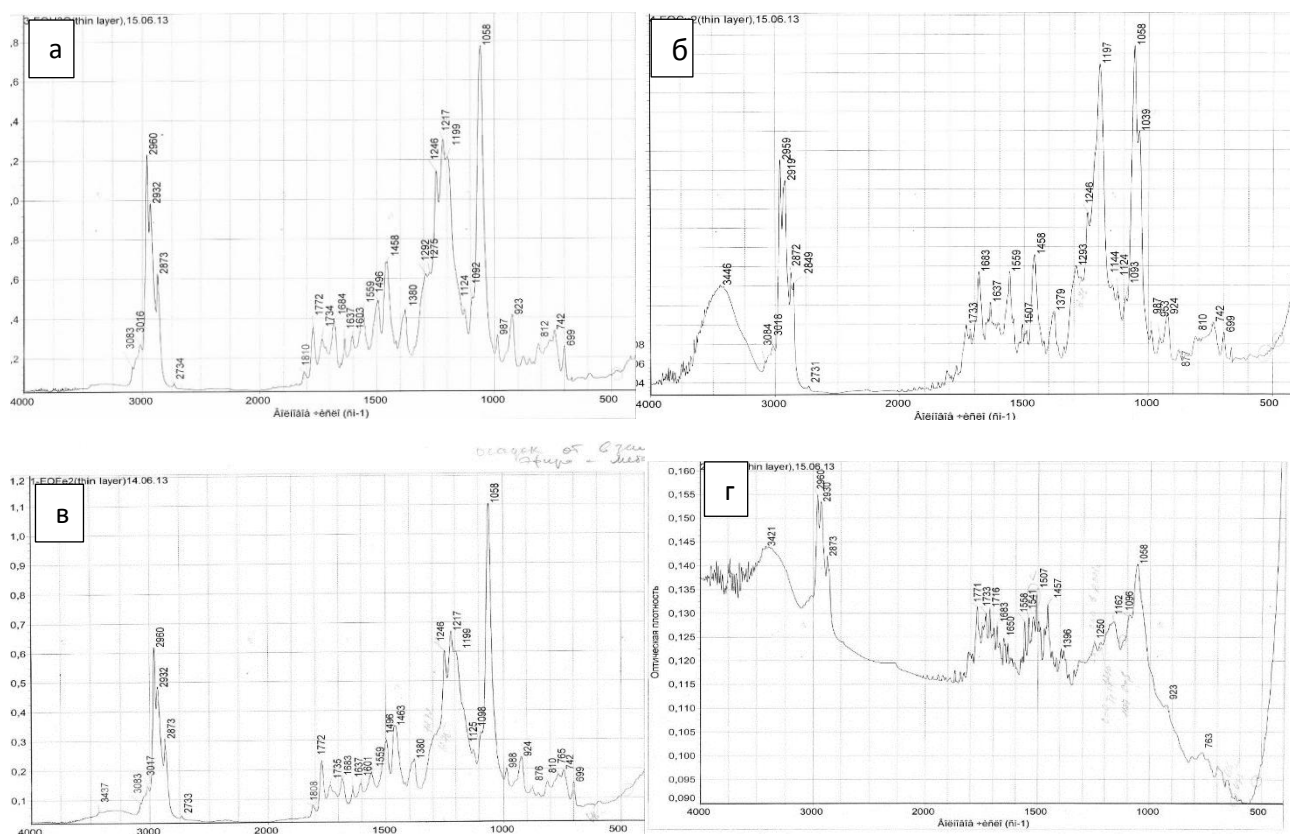


Рисунок 4.39 – ИК-спектры собирателя АэроМХ 5140 (а), и осадков, образующихся при взаимодействии собирателя с ионами меди (б), железа (II) (в), железа (III) (г), при  $\text{pH}=8,6$ .

При получении осадков в щелочной среде, соответствующим условиям флотации ( $\text{pH}=10,4$ ), наблюдается образование гидроксидов и гидрокарбонатов металлов. Так полоса поглощения с частотой  $614 \text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями  $\text{Cu}-\text{O}$  в решетке оксида меди (рисунок 4.39а). Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  локализуются на поверхности оксида меди в координированном состоянии, образуя аквакомплексы ( $\text{H}_2\text{O}$  3414,

$1625\text{cm}^{-1}$ ). Одновременно с гидроксильногидратным соединением образуется и гидрокарбонат меди  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Основная соль меди является результатом сорбции углекислого газа и характеризуется полосами ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ) 1469, 1406, ( $\text{C}=\text{O}$ ) 1105, 836 (рисунок 4.40 а).

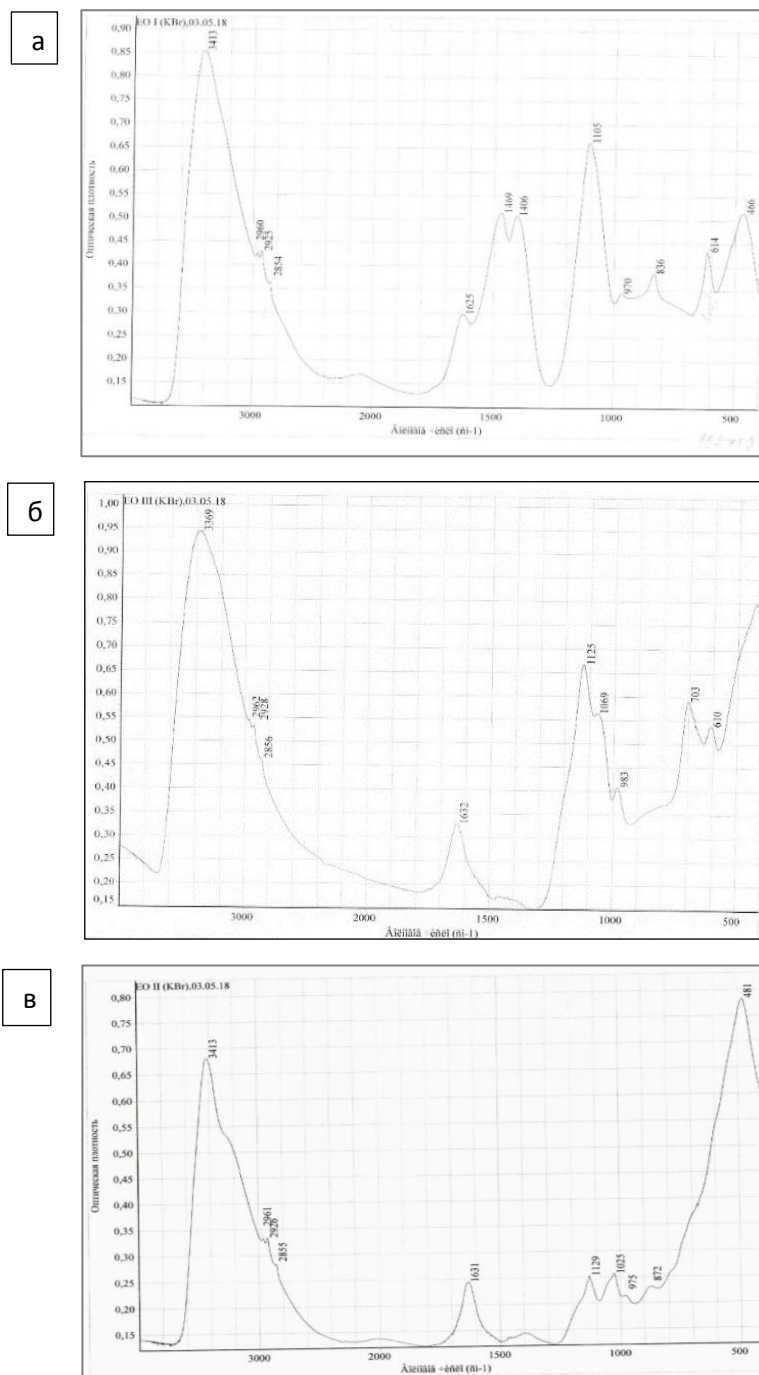


Рисунок 4.40 – ИК-спектры осадков при взаимодействии: а- медь-собиратель; б- железо (II) – собиратель; в – железо (III) – собиратель (pH=10,4)

Немногочисленные малоинтенсивные полосы поглощения в области 2854, 2925, 2960  $\text{см}^{-1}$  ИК-спектра изучаемых осадков обусловлены валентными колебаниями связи С-Н, небольшого количества органических соединений, затаянутых осадками меди.

При анализе ИК-спектров, полученных для осадков, образованных в дисперсных системах железо – эфир, было подтверждено наличие ОН групп, молекул воды и в меньшем количестве карбонатных лигандов. Так, очень сильные полосы при 3359  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 4.40б) и при 3413  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 4.40в) могут быть отнесены к валентным колебаниям молекул воды и ОН групп. Сильная полоса при 1069  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 4.40б) может быть отнесена к мостиковой группе ОН между двумя атомами железа и карбонатной группе. Полосы при 872  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 4.35б) и 695  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 4.41в) могут быть отнесены к колебаниям карбонатной группы. Как и в предыдущем случае, наблюдаются небольшие полосы поглощения в области 2854-2855, 2926-2928, 2961-2962  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных валентными колебаниями С-Н, принадлежащим органическим соединениям, вероятно эфирам или продуктам их разложения. Количество абсорбированной осадком органической фазы крайне невелико и вероятно обусловлено удерживанием части раствора с растворенным в нем эфиром.

Сопоставление полученных ИК-спектров со спектрами минералов железа [194] позволяет идентифицировать осадки как смесь оксидов и гидроксидов железа (III) и небольшого количества карбоната железа (II). Аналогичным образом в осадке, образующимся при взаимодействии катиона меди с эфиром в щелочной среде (рН=10,4), в ИК-спектре осадка наблюдаются пики поглощения, относимые к гидроксильным и карбонатным группам. Сопоставление полученных ИК-спектров со спектрами минералов меди [194,173] позволяет идентифицировать осадки как смесь окислов и гидрокарбонатов меди (II) и небольшого количества гидроксида и оксида меди (II).

Сопоставление полученных результатов позволяет заключить, что при повышении рН до значений, характерных процессу коллективной медно-молибденовой флотации (рН=10,3-10,4), происходит практически полное разрушение комплексных соединений металлов с эфиром с образованием и осаждением гидроксидов, гидрокарбонатов, оксидов меди и железа.

Полученные результаты обосновывают выбор интервала рН 10,2 – 10,4 для коллективной флотации как условий, в которых предотвращается непроизводительный расход собирателя на образование комплексов с катионами меди и железа.

#### **Выводы к главе 4.**

1. С использованием данных о фактическом составе жидкой фазы пульпы в операциях измельчения и флотации построена диаграмма термодинамической устойчивости молибденита в условиях флотационного обогащения медно-молибденовых руд. Показано, что рассматриваемых условиях поверхность минерала может быть представлена исходным сульфидом молибдена и при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала – триоксидом молибдена.

2. С использованием данных о фактическом составе жидкой фазы пульпы в операциях измельчения и флотации построена диаграмма термодинамической устойчивости соединений меди в условиях флотационного обогащения медно-молибденовых руд. Показано, что в рассматриваемых условиях медь будет представлена ионами меди +2, находящимися в равновесии с гидроокисью меди (при недостатке растворенной углекислоты) или гидрокарбонатом меди.

3. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден механизм реакций взаимодействия молибденита и пирита с привнесенными с оборотными водами катионами тяжелых металлов для условий измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации. Термодинамическими расчетами определена вероятность, а спектральными исследованиями подтверждена возможность активации молибденита катионами меди в условиях измельчения и коллективной флотации медно-молибденовых руд. По соотношению изменений концентраций ионов меди и молибденовой кислоты сделан вывод об обменно-окислительном механизме реакции активации молибденита ионами меди и форме присутствия меди в форме ковеллина.

4. Впервые электрохимическими экспериментами определены кинетические параметры процессов окисления молибденита и пирита и их активации ионами меди путем сравнения продолжительности окисления и активации дана кинетическая оценка влияния рН водной среды на процессы активации сульфидных минералов ионами меди, объясняющая отклонение результатов процессов активации от данных термодинамических расчетов протеканием процессов окисления минералов и

снижающие вероятность активации поверхности минералов вследствие их окисления. Обосновано прекращение активации пирита ионами меди в щелочной среде вследствие существенного превышения необходимой продолжительности активации над временем окисления монослоя минерала.

5. Потенциометрическими измерениями установлена пропорциональная логарифмическая зависимость скачка потенциала молибденита и пирита при добавлении в раствор ионов меди от их концентрации, позволившая определить граничную для процесса активации концентрацию ионов меди в водной фазе пульпы и в оборотной воде в операции измельчения, составляющую для молибденита 0,175 мг/л, для пирита – 0,33 мг/л.

6. Установлено закрепление привнесенными с оборотными водами ионно-молекулярными формами жирных кислот на поверхности кальциевых и магниевых породообразующих минералов: кальцита и серицита в условиях измельчения и коллективной медно–молибденовой флотации. Построены диаграммы состояния поверхности кальциевых минералов для условий измельчения и коллективной флотации и определены концентрации жирнокислотных компонентов (0,22 и 1,8 мг/л), достаточные для гидрофобизации и флотации кальциевых минералов.

7. Спектральными исследованиями методом ИК-спектроскопии показано, что наряду с кальцитом жирнокислотные соединения могут закрепляться на поверхности магнийсодержащего серицита в виде олеатов натрия и кальция. Количество закрепившихся на сериците олеатов существенно меньше, чем на кальците.

8. В результате термодинамических расчетов и анализа построенных диаграмм устойчивости соединений кальция в присутствии молибденовой кислоты показано, что в условиях измельчения концентрации катионов кальция и анионов молибденовой кислоты достаточны для образования молибдата кальция ( $\text{CaMoO}_4$ ) как в объеме водной фазы, так и на поверхности молибденита. Электрохимическими и спектральными исследованиями показано, что ионы кальция при их дозировании в виде гидроокиси кальция закрепляются на поверхности молибденита с вероятным образованием фазы молибдата кальция, который при высоких рН может переходить в карбонат кальция и приводить к гидрофилизации поверхности минерала.

9. Измеренные значения смещения потенциала электрода при добавлении эфира составляет для халькопирита, молибденита и пирита от 0,5 до 5 мВ

свидетельствуют о слабом хемосорбционном взаимодействии. С увеличением рН величина скачка потенциала уменьшается. Максимальные изменения величины потенциала для пирита находятся в области рН измельчения, для халькопирита – коллективной флотации. Потенциометрическим методом показано, что исследуемые эфиры закрепляются на поверхности минерала в режиме слабой хемосорбции и способны обмениваться зарядами, вплоть до протекания электрохимических реакций.

10. Методами оптической спектроскопии показано образование при взаимодействии эфира с катионами меди и железа комплексов с координационной связью, устойчивых в области рН 8,5 и разрушающихся при рН 10,2-10,4 с осаждением катионов металлов в гидроксиды, гидрокарбонаты и окислы металлов, что обосновывает применяемый интервал рН в коллективной флотации (10,2-10,4) как оптимальный с позиции минимального непроизводительного связывания собирателя катионами металлов.



## **ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ К СОСТАВУ ОБОРОТНЫХ ВОД, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ФЛОТАЦИИ**

Для подтверждения механизмов влияния ионно-молекулярных компонентов на показатели флотационного обогащения медно-молибденовых руд были поставлены опыты по флотации отдельных минеральных фракций, концентратов и исходной медно-молибденовой руды. Одновременно ставилась задача экспериментального определения значений концентраций в водной фазе концентраций ионно-молекулярных компонентов, при которых происходит ухудшение показателей флотационного процесса.

### **5.1. Исследование влияния ионно-молекулярных компонентов оборотных вод на флотацию минералов**

Для определения характера влияния процесса активации молибденита ионами меди на его флотируемость были поставлены лабораторные флотационные опыты на минералах. В экспериментах флотация молибденита проводилась в режиме коллективной сульфидной флотации на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт». Флотация проводилась в интервале рН от 8,3 до 10,8 при концентрации собирателя AeroMX-5140 15 мг/л с использованием в качестве вспенивателя реагента МИБК [175]. Перед флотацией навеска минерала обрабатывалась перед подачей остальных реагентов растворами медного купороса и железного купороса с концентрацией ионов металлов от 0,5 до 20 мг/л при различных значениях величины рН, регулируемой добавками раствора NaOH.

Анализ полученных результатов показывает, что активация молибденита ионами меди существенно влияет на флотируемость минерала и изменяет характер зависимости флотируемости минерала от щелочности среды. Как следует из рисунка 5.1, при флотации активированного ионами меди молибденита собирателем AeroMX-5140 наблюдается увеличение извлечения молибденита в концентрат и отмечается относительно устойчивая флотация данного минерала в щелочной среде при рН более 10,4, не характерная для не активированного ионами меди минерала. Анализ ионного состав водной фазы показывает, что концентрация ионов меди не превышает 0,1 мг/л.

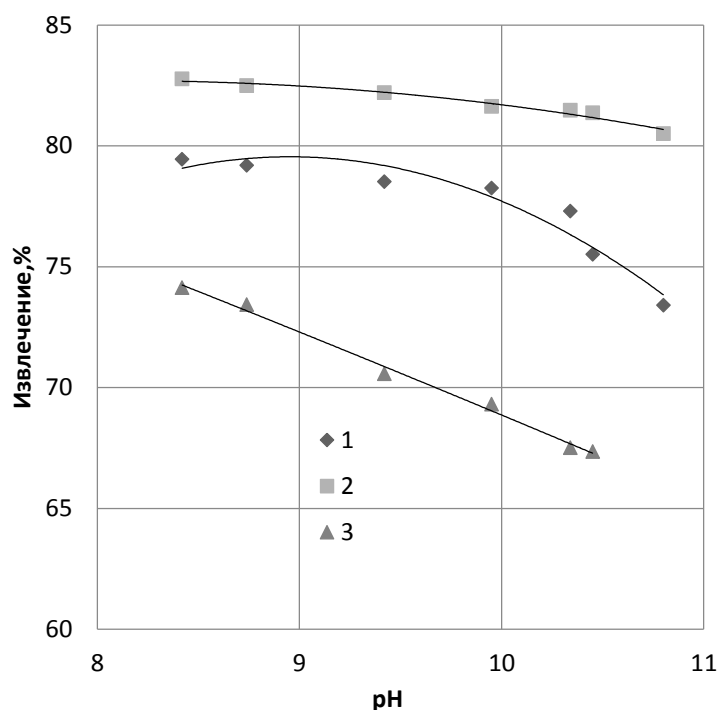


Рисунок 5.1 - Зависимости извлечения молибденита от pH среды в коллективной флотации: 1 – базовый опыт; 2 - с подачей меди ( $10 \text{ мг/л Cu}^{2+}$ ); 3 – с подачей соли железа ( $\text{Fe}^{2+} 20 \text{ мг/л}$ ).

При воздействии ионов или соединений железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) наблюдается заметное снижение флотуемости молибденита (рисунок 5.1). Эффект депрессии молибденита ионами или соединениями железа наблюдается во всем диапазоне pH и усиливается с увеличением щелочности среды. Анализ ионного состава водной фазы показывает, что остаточная концентрация ионов железа после флотации не превышает  $0,1 \text{ мг/л}$ .

Эффект активации молибденита проявляется во всем исследованном диапазоне концентраций ионов меди (рисунок 5.2). Характерная форма зависимости извлечения молибденита от концентрации меди в растворе сохраняется и при дозировании медного купороса в щелочной среде, соответствующей условиям измельчения ( $\text{pH} = 8,5$ ). Однако эффект повышения флотуемости молибденита существенно ниже. При выдерживании молибденита в щелочной среде с  $\text{pH} = 10,3$  эффект повышения флотуемости незначителен. Полученные результаты подтверждают вывод о влиянии щелочности среды на склонность к активации молибденита ионами меди.

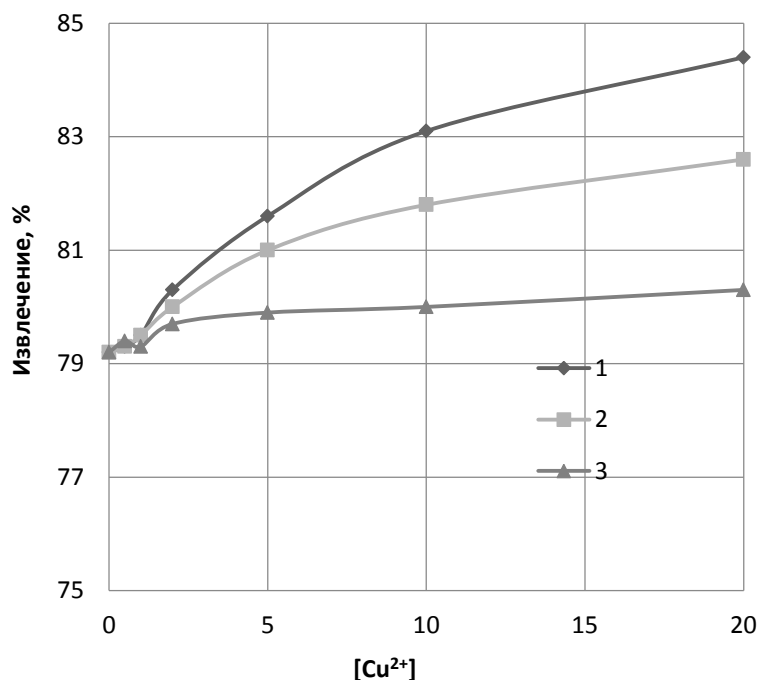


Рисунок 5.2 - Зависимости извлечения молибденита от концентрации ионов меди (расчетной): 1 – обработка при pH = 6,5; 2 – при pH = 8,5; 3 – при pH 10,3

Определить минимальную, достаточную для активации молибденита концентрацию ионов меди затруднительно из-за недостаточной точности флотационного опыта (близости погрешности в извлечении молибденита и эффекта изменения флотуемости при активации).

Эффект депрессирующего действия на молибденит ионов или соединений железа проявляется во всем исследованном диапазоне концентраций (рисунок 5.3). Характерная форма зависимости извлечения молибденита от исходной (расчетной) концентрации ионов железа в растворе сохраняется, как в нейтральной, так и в слабощелочной среде при pH = 8,5 (рисунок 5.3). При этом эффект понижения флотуемости молибденита практически одинаков. При флотации молибденита в щелочной среде с pH = 10,3 эффект уменьшения флотуемости при воздействии ионами или соединениями железа несколько снижается. Полученные результаты подтверждают вывод о некотором влиянии щелочности среды на склонность ионов или соединений железа к депрессии молибденита.

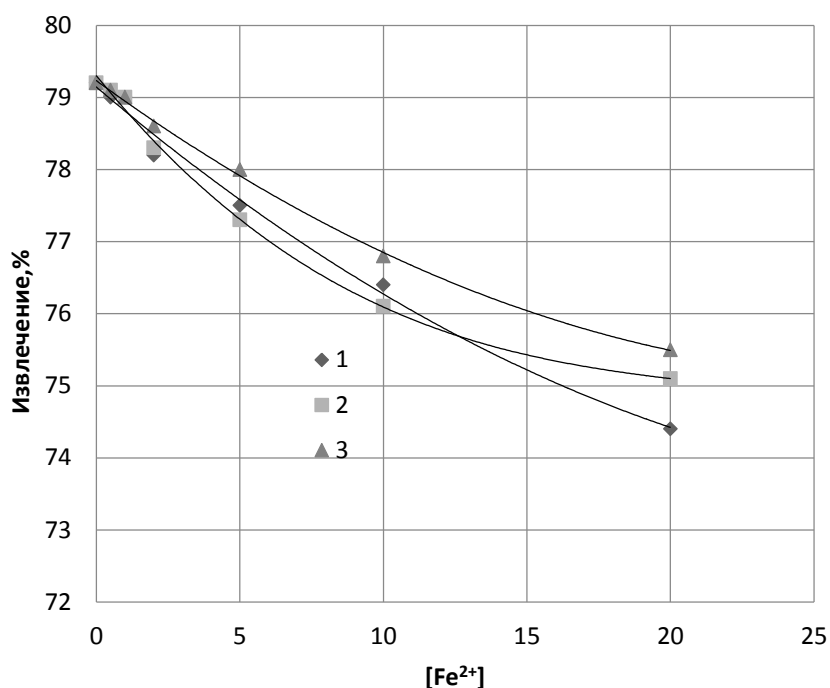


Рисунок 5.3 - Зависимости извлечения молибденита от концентрации ионов железа (расчетной): 1 – обработка при pH = 6,5; 2 – при pH = 8,5; 3 – при pH = 10,3

Активация молибденита ионами меди ведет к первоначальному росту флотуемости минерала на 2,5 – 5%. Для оценки влияния процесса активации на флотуемость молибденита в цикле селекции сфлотированный молибденит был перефлотирован после кондиционирования в среде сернистого натрия.

Результаты лабораторных опытов показали, что активация молибденита ионами меди перед селективной флотацией приводит к заметному снижению извлечения минерала в молибденовый концентрат (на 7,5%, рисунок 5.4). Селективность отделения молибденита от медных минералов (оцениваемая как разность извлечений) существенно уменьшается.

Полученные результаты позволяют трактовать в целом активирующее воздействие ионов меди на молибденит как негативное, вызывающее, в конечном итоге, повышение потерь молибдена в цикле селекции, превышающее рост извлечения в коллективном цикле.

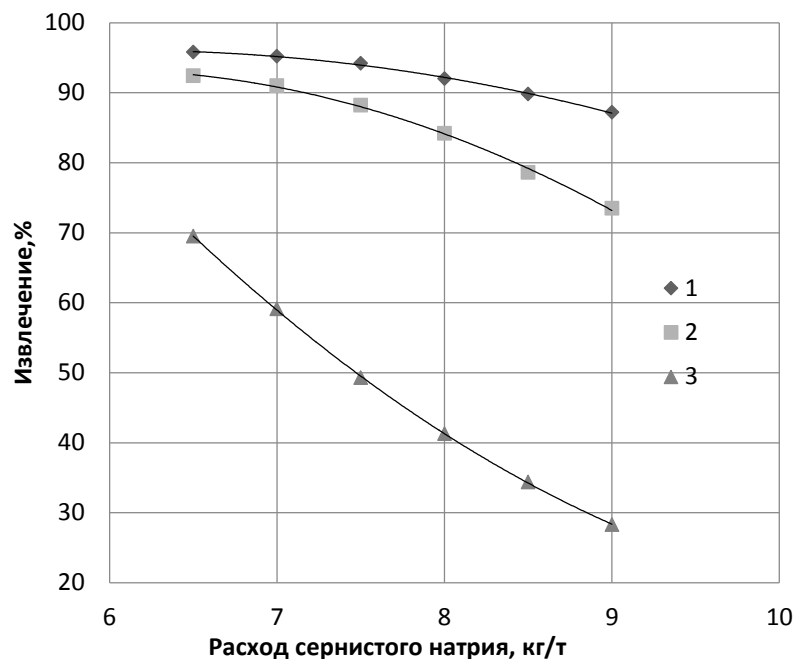


Рисунок 5.4 - Зависимости извлечения молибденита (1,2) и меди (3): от расхода сернистого натрия в операции разделения коллективного медно-молибденового концентрата. 1,3 – базовый опыт; 2 - с предварительной активацией солями меди (10 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$ )

Для оценки влияния на флотуемость молибденита ионов кальция были поставлены лабораторные опыты, в которых в операцию кондиционирования перед флотацией дозировали ацетат кальция, создающий близкую к нейтральной среде или гидроксид кальция, создающий щелочную среду. В водную фазу пульпы были добавлены сульфат натрия (1 г/л в пересчете на безводную соль) и бикарбонат натрия (0,4 г/л), приближающие свойства водной фазы к промышленным условиям. Молибдат натрия не добавлялся, поскольку в процессе кондиционирования пробы происходило быстрое возрастание концентрации молибдат-ионов до уровня, наблюдаемого в промышленных пульпах (1,5 – 4 мг/л).

В опытах по флотации использовали фракцию +0,074 мм молибденита, полученного доизмельчением крупного класса молибденового концентрата после предварительной последовательной десорбции реагентов гексаном и сернистым натрием (при повышенной температуре) и операции доизмельчения.

При постановке опытов в качестве собирателя использовали неионогенный

собиратель AeroMX 5140 при расходе 15 мг/л (по объему пульпы) и вспениватель МИБК. При добавлении бикарбоната натрия и соли кальция рН среды устанавливался в интервале 8,35-8,5, что соответствовало условиям измельчения. При флотации в пульпу добавляли гидроксид натрия в количестве, необходимом для создания рН =10,3. Во второй серии опытов в операцию измельчения подавали гидроксид натрия в переменном количестве. Величина рН среды при этом составляла от 8,3 до 10,5. В третьей и четвертой сериях опытов в операцию измельчения подавали молибдат натрия при расходе 20 мг/л по  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Остальные условия соответствовали принятым в 1 и 2 сериях.

Результаты экспериментов, приведенные на рисунке 5.5, показали, что добавление ацетата кальция в операцию измельчения снижает извлечение молибденита на 3-7%. Если дозирование осуществляется в виде гидроксида кальция, то снижение извлечения молибденита существенно больше, и достигает при концентрации иона кальция 400 мг/л 23% (рисунок 5.5, кривая 2).

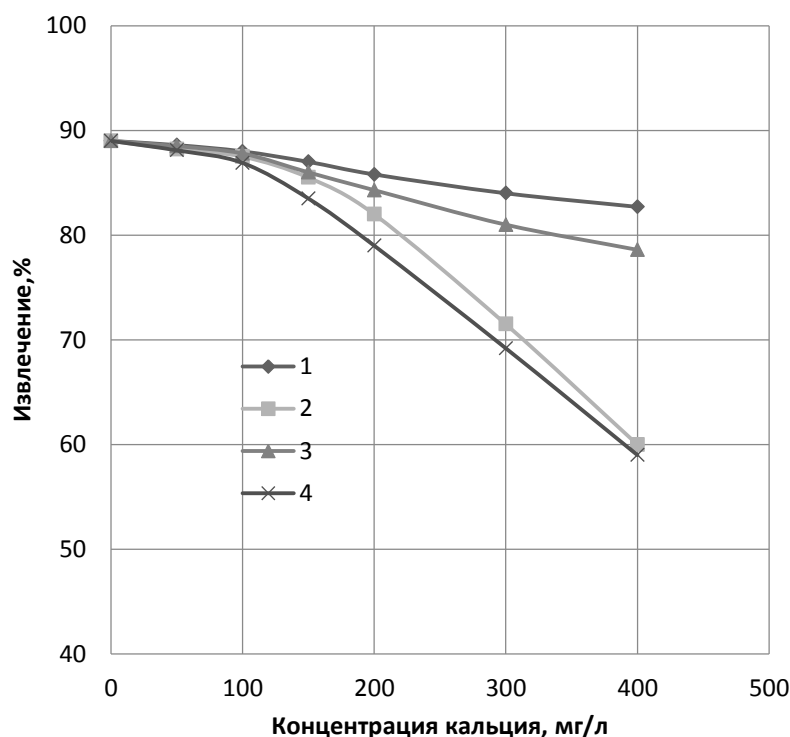


Рисунок 5.5 - Зависимости извлечения молибденита при варьировании концентрации ионов кальция в водной фазе: 1 – при подаче в измельчение ацетата кальция; 2- при подаче в измельчение гидроксида кальция; 3 - при подаче в измельчение ацетата кальция и молибдата натрия; 2- при подаче в измельчение гидроксида кальция и молибдата натрия

Добавление молибдата натрия снижает флотуруемость молибденита в обоих режимах. При измельчении в слабощелочной среде снижение извлечения наблюдается при повышенных концентрациях кальция, а при измельчении в щелочной среде, создаваемой известью, эффект снижения флотуруемости молибденита при добавлении молибдата аммония наблюдается в интервале концентраций ионов кальция от 100 до 300 мг/л. Полученные результаты подтверждают снижение флотуемости молибденита ионами кальция и усиление эффекта снижения флотуемости молибденита при добавках молибдата натрия. Данная закономерность подтверждает гипотезу о химическом характере процессов, вызывающих снижение флотуемости молибденита вследствие образования на его поверхности гидрофилизирующих кальциевых соединений (раздел 4.5).

При исследовании влияния ионов и соединений технических жирных кислот на флотацию молибденита существенного изменения флотуемости минерала в присутствие собирателя AeroMX-5140 не было отмечено. Согласно известным литературным данным [115,118] основное негативное действие этих соединений связано с изменением флотуемости породных минералов.

Учитывая состав органической фазы, основное внимание было уделено производным олеиновой и стеариновой кислот. В качестве объектов исследований были выбраны кальцит и серицит, хорошо извлекающиеся в коллективный медно-молибденовый концентрат [22]. Были также поставлены несколько опытов на первичных породных минералах.

При проведении исследований использовались измельченные до крупности – 0,074 мм минералы, а реагентный режим соответствовал описанному выше.

Результаты флотационных опытах на мономинеральных пробах показали следующее. Первичные минералы медно-молибденовых руд (грансиениты и грандиориты) практически не флотуруются жирнокислотным собирателем (извлечение составило 1,5 – 2,5%). Из основных гипергенных минералов наибольшей флотуемостью в присутствии жирных кислот обладает кальцит (рисунок 5.6). Из исследованных жирнокислотных компонентов, характерных для оборотных вод, максимальным собирательным действием по отношению к исследованным порообразующим минералам обладает олеат натрия. Стеарат натрия увеличивает флотуемость кальцита и серицита существенно меньше.

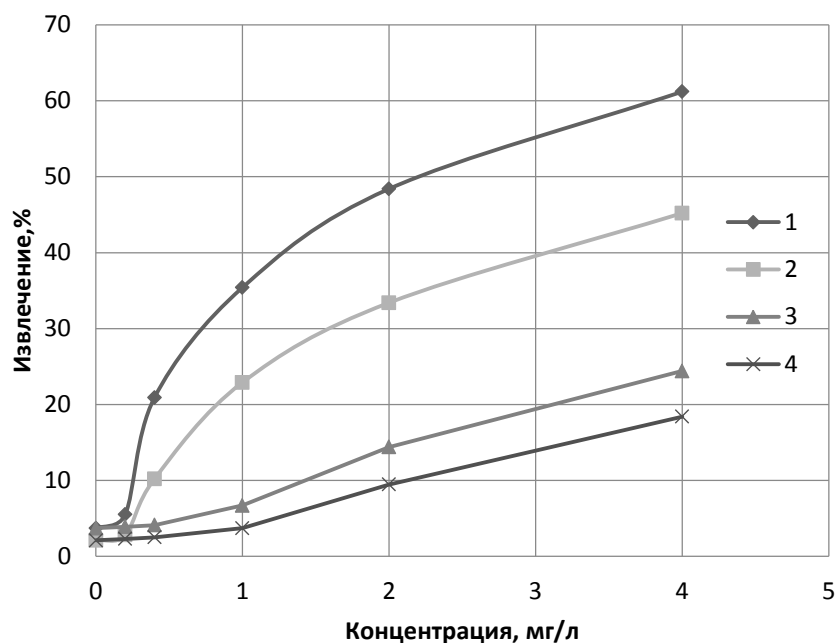


Рисунок 5.6 - Зависимости флотуемости гипергенных породобразующих минералов от концентрации жирнокислотных компонентов оборотных вод: 1,3 – кальцит; 2-4 – серицит; 1,2 – при подаче олеата натрия; 3,4 – при подаче стеарата натрия (рН = 10,3)

Анализ результатов флотационных опытов показывает, что в присутствии олеиновой кислоты существенно увеличивается флотуемость кальцита и серицита. Как видно из рисунка 5.6, увеличение извлечения кальцита составляет от 7 до 15%. Полученные результаты (рисунок 5.6) показывают, что существенное возрастание флотуемости породобразующих минералов наблюдается уже при возрастании концентрации жирных кислот более 0,4 мг/л (кальцит) или более 1 мг/л (серицит).

## 5.2. Укрупненные лабораторные исследование влияния ионно-молекулярных компонентов оборотных вод на флотацию руд

Для уточнения влияния на флотацию молибденита компонентов водной фазы пульпы были поставлены флотационные опыты на медно-молибденовой руде, перерабатываемой на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт». В экспериментах проводилась коллективная медно-молибденовая флотация из смешанной руды, измельченной до крупности 65% класса -74 мкм. Условия проведения флотации: диапазон рН от 10,3 до 10,35, концентрация собирателя AeroMX 5140 15 г/т с использованием в качестве вспенивателя реагента МИБК (метилизобутилкарбинол). Во время измельчения навески руды перед коллективной флотацией добавляли ацетат или



гидроксида кальция с концентрацией ионов кальция 100 – 200 мг/л при различных рН. В ряде опытов в пульпу подавали отдельно или дополнительно молибдат аммония. Флотация проводилась при расходе вспенивателя 20 г/т.

Установленное действие ионов меди и жирных кислот на свойства сульфидных и породообразующих минералов подтверждается изменением их флотационных свойств в процессе коллективной флотации, проводимой на укрупненной флотационной установке.

В результате проведенных исследований было показано, что увеличение содержания растворенной меди в жидкой фазе свыше 0,5 мг/л вызывает снижение качества медно-молибденового концентрата за счет извлечения в него пирита и сульфидов цинка (рисунок 5.7). Сульфиды цинка не являются основным рудным минералом, но в силу высокой флотируемости их массовая доля в концентрате достигает 0,4-0,8%.

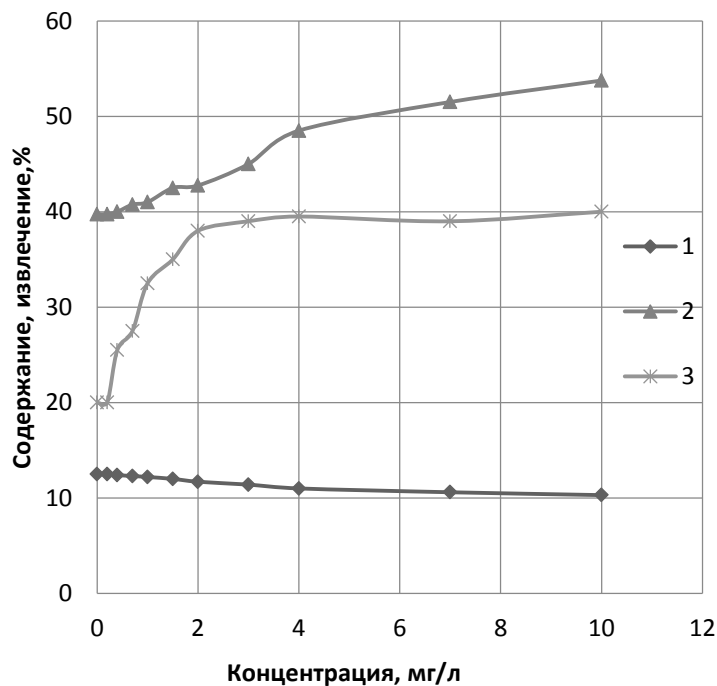


Рисунок 5.7 - Влияние содержания растворенной меди на основные показатели коллективной медно-молибденовой флотации: 1 – массовая доля меди в концентрате; 2 – извлечение в концентрат пиритного железа; 3 – извлечение сульфидов цинка

При добавлении в водную фазу пульпы олеиновой кислоты наблюдается рост извлечения породных минералов и, как следствие, уменьшение массовой доли меди в коллективном концентрате (рисунок 5.8).

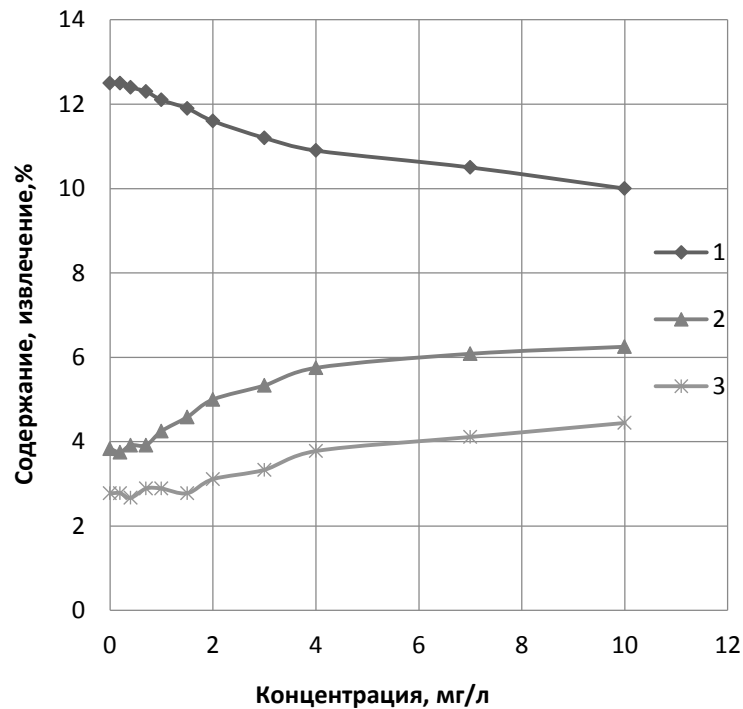


Рисунок 5.8 - Влияние содержания ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты на показатели коллективной медно-молибденовой флотации: 1 - массовая доля меди в концентрате; 2 – извлечение кальциевых минералов; 3 – извлечение магнийсодержащих минералов

Анализ полученных результатов флотационных опытов показывает, что наибольшее снижение технологических показателей происходит при увеличении концентрации олеат-ионов свыше 0,5 - 1 мг/л, что соответствует данным прогноза на основе рассмотрения реакций взаимодействия жирнокислотных компонентов с кальцитом.

Таким образом результатами экспериментальных исследований подтверждена справедливость расчетных оценок и показано, что нарушение технологического режима коллективной флотации наблюдается при превышении теоретически рассчитанных граничных значений концентраций нежелательных ионов.

Для уточнения влияния на флотацию молибденита ионов или соединений кальция были поставлены флотационные опыты на медно-молибденовой руде, перерабатываемой на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт». Флотацию измельченной руды проводили в режиме коллективной медно-молибденовой флотации, проводимой на обогатительной фабрике ГОКа в интервале рН от 10,2 до 10,35 при расходе собирателя AeroMX-5140 15 г/т с использованием в качестве

вспенивателя МИБК. При измельчении навески руды перед флотацией добавлялся ацетат или гидроксида кальция с концентрацией ионов кальция 100 – 300 мг/л при различных рН. В ряде опытов в пульпу подавали отдельно или дополнительно молибдат аммония.

В базовом опыте измельчение вели при рН = 8,5, а затем подавали NaOH до рН = 10,3 и проводили флотацию (таблица 5.1). В опытах 2 и 3 в операцию измельчения подавали ацетат кальция, затем доводили рН до 10,3 при помощи NaOH и проводили флотацию. В четвертом опыте в качестве регулятора рН использовали известь. В опытах 5,6 исследовалось влияние на флотацию молибдата аммония. Регулировка рН осуществлялась NaOH. В 7 и 8 опыте исследовалось совместное действие молибдато-иона и ацетата кальция, подаваемых непосредственно в операцию измельчения. В 9 и 10 опытах исследовалось влияние извести, подаваемой в операцию измельчения. В 11 и 12 опыте исследовалось влияние смеси извести и ацетата аммония, подаваемых непосредственно в операцию измельчения.

Таблица 5.1. Изменение извлечения меди и молибдена в концентрат при варьировании концентрации ионов в водной фазе пульпы

№	Добавляемый ионный компонент, операция	Добавки солей, мг/л	Щелочность среды; рН <sub>изм</sub> /рН <sub>флот</sub>	Еh во флотации, мВ	Извлечение в коллективный концентрат, %		
					Cu	Mo	Fe
1	NaOH во флотацию	до рН=10,33	8,54/10,33	221	91,2	74,1	45,2
2	Ca <sup>2+</sup> в измельчение	120	8,72/10,34	208	90,7	72,1	45,3
3		260	8,86/10,33	191	90,4	68,6	44,0
4	Ca(OH) <sub>2</sub> во флотацию	До рН=10,34	8,50/10,34	142	91,6	76,9	40,2
5	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в измельчение	20	10,30/10,5	150	91,0	72,8	44,2
6		60	10,30/10,4	181	91,7	68,2	43,2
7	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Ca <sup>2+</sup> в измельчение	20+260	8,50/10,23	152	91,0	64,7	43,2
8		60+260	8,53/10,33	165	90,1	64,5	42,7
9	Ca(OH) <sub>2</sub> в измельчение	120	9,3/10,32	184	90,5	70,4	43,2
10		260	9,8/10,32	149	89,3	68,5	38,7
11	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Ca(OH) <sub>2</sub> в измельчение	20+260	9,8/10,32	145	90,3	67,5	38,3
12		60+260	9,8/10,33	162	90,2	64,0	39,1

Анализ полученных результатов показал, что добавление ацетата кальция в операцию измельчения (опыты 2 и 3) заметно снижает извлечение молибдена (на 2-3,5%). Извлечение меди и железа в концентрат также уменьшаются (на 1,2 – 2%).

При регулировании pH в операции коллективной флотации известью (опыт 4) наблюдается увеличение извлечения меди, снижение извлечения железа. При добавках в операцию измельчения молибдата аммония наблюдается небольшое снижение флотиремости всех сульфидов (таблица 5.1, опыты 5 и 6). Заметное изменение флотиремости минералов наблюдается при одновременной подаче ацетата кальция и молибдата аммония непосредственно в измельчение (таблица 5.1, опыты 7 и 8). Снижение извлечения молибденита в концентрат составляет до 10,3%, сульфидов меди и железа – до 2,5 – 3%.

При добавках извести в операцию измельчения (при pH = 9,8) происходит снижение флотиремости всех сульфидов на 2,5 – 6%. Аналогичные результаты наблюдаются при совместной подаче в операцию измельчения гидроксида кальция и молибдата аммония. Флотиремость пирита изменяется иначе, чем молибденита. В частности, для пирита характерна устойчивая флотиремость в присутствии молибдат-ионов (таблица 5.1, опыты 5,6) и заметно большее снижение флотиремости при одновременной подаче извести и молибдат-ионов в измельчение (таблица 5.1, опыты 11,12).

Полученные результаты флотационных опытов на руде принципиально соответствуют результатам мономинеральной флотации и показывают, что содержащиеся или подаваемые в водную фазу пульпы ионы кальция способствуют гидрофилизации поверхности и снижению флотиремости молибденита.

Анализ результатов лабораторных и укрупненных флотационных исследований на минералах и руде позволил определить предельные концентрации ионно-молекулярных форм компонентов в водной фазе пульпы, превышение которых ведет к ухудшению технологических показателей (таблица 5.2).

С учетом связи концентраций исследованных компонентов в водной фазе пульпы и оборотной воде, с учетом разбавления технологической оборотной воды свежей речной водой (около 30%) были определены предельные концентрации ионов меди, железа, кальция, молибдат иона и жирнокислотных соединений в оборотной воде (таблица 5.2).

Таблица 5.2. Предельно-допустимые технологические концентрации ионно-молекулярных компонентов в водной фазе пульпы

Операции, продукты	Концентрации, мг/л				
	[Cu <sup>2+</sup> ]	[Fe <sup>2+</sup> ]	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	[Or]
Измельчения (pH=8,5)	0,3	0,3	4,5	300,0	0,5
Флотации (pH =10,2-10,3)	-	-	4,5	-	1,0
В оборотной воде	0,6	0,6	5,0	350	1,0

### 5.3. Исследование процесса и обоснование схемы циклового водооборота при флотационно-биогидрометаллургической переработке промпродуктов

Одним из путей снижения потерь меди и молибдена при переработке медно-молибденовых руд является применение рациональных схем переработки труднообогатимых руд и продуктов, содержащих большое количество сростков минералов. В схеме обогащения медно-молибденовых руд на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт» сростки минералов меди, железа и молибдена концентрируются в промпродуктах цикла коллективной медно-молибденовой флотации [20,145], чем и обусловлена организация в схеме коллективной флотации отдельного промпродуктового цикла [175].

Принципиальная схема комбинированной переработки промпродуктов схемы коллективной медно-молибденовой флотации включает операции классификации и доизмельчения промпродукта до крупности 72-80% класса -74 мкм [175], основной, перечистой и контрольной промпродуктовой флотации, сгущения (дешламации) хвостов контрольной промпродуктовой флотации и их биогидрометаллургической переработки, включающей выщелачивание, экстракцию и электролиз обогащенного медью раствора.

Поскольку перед гидрометаллургической обработкой хвосты сгущаются и обезвоживаются, выбранная схема переработки характеризуется повышенным сбросом водной фазы, что обуславливает общее увеличение расхода свежей воды, направляемой в операцию измельчения. Для снижения расхода свежей воды была исследована схема с локальным поцикловым водооборотом, включающим подачу осветленного слива операции сгущения - дешламации в операцию доизмельчения промпродукта.

Одним из важных факторов, определяющим эффективность процессов флотации и выщелачивания промпродуктов, является схема его доизмельчения и флотации [41,109,111]. При использовании упрощенной схемы обогащения получаемый промпродукт направлялся в голову флотационного процесса после доизмельчения или без дополнительных операций [136]. Основной задачей промпродуктового цикла является максимально полное извлечения ценных компонентов - минералов меди и молибдена: халькопирита, халькозина, других сульфидов меди, и молибденита в коллективный концентрат. При этом в пенный продукт (концентрат) извлекались фракции, содержащие пиритные сростки, полное извлечение меди из которых требовало в дальнейшем доизмельчения коллективного концентрата [114]. Однако операция доизмельчения коллективного концентрата неизбежно вызывает рост потерь ценных компонентов с тонкими классами руды [75,120,149].

Применение операции бактериального выщелачивания хвостов флотации промпродукта изменяет в целом задачи всего промпродуктового цикла. Теперь, когда имеется возможность извлечения медных минералов из бедных пиритных сростков, основной задачей операции промпродуктовой флотации становится извлечение минеральных фракций, позволяющих получить в селективном цикле товарный медный концентрат [145].

Эффективность процессов флотации промпродукта определяется извлечением минералов меди и молибдена, а также качеством получаемого концентрата. В качестве критерия эффективности флотации были выбраны флотируемости минералов меди и пирита. Извлечение пирита в коллективный концентрат способствует снижению его качества. Напротив, подавление флотации пирита обеспечивает повышение качества коллективного концентрата и, кроме этого, существенно повышает общую доля сульфидов в питании бактериального выщелачивания [114,136].

При проведении укрупненных лабораторных исследований процесса переработки промпродукта цикла коллективной флотации использовалась усредненная проба, полученная при переработке руды текущей добычи и состоящая из хвостов 1-й перечистки коллективного медно-молибденового концентрата и концентрата контрольной коллективной медно-молибденовой флотации. При пробоотборе на переработку поступала руда, добытая на всех основных участках карьера, что позволяет считать ее представительной по отношению к руде текущей добычи.

Таблица 5.3. Минеральный состав усредненных проб руды и промпродукта, отобранных при проведении лабораторных флотационных исследований

№	Параметры	Интервал варьирования
В исходной руде		
1	Массовая доля меди, %	0,541 - 0,652
2	Относительная доля меди в форме вторичных сульфидов, %	46,2 - 49,3
3	Относительная доля меди в форме халькопирита, %	44,1 - 48,2
4	Относительная доля меди в форме окисленных минералов, %	3,1 - 4,1
5	Массовая доля пирита, %	3,9-4,2
6	Массовая доля молибденита, %	0,0265-0,0295
В промпродукте коллективного цикла		
7	Массовая доля меди, %	0,545 - 0,696
8	Относительная доля меди в форме вторичных сульфидов, %	40,5 - 43,8
9	Относительная доля меди в форме халькопирита, %	41,4 - 44,7
10	Относительная доля меди в форме окисленных минералов, %	10,5 - 17,2
11	Массовая доля пирита, %	7,84-9,15
12	Массовая доля молибденита, %	0,0254 - 0,0314

Начальной задачей исследований, проводимых в лаборатории, являлось определение взаимосвязи изменения технологических параметров и показателей промпродуктовой флотации при варьировании крупности доизмельчения промпродукта и щелочности среды. Были проведены серии опытов, в которых изменение рН достигалось подачей гидроксида натрия и известью.

Для определения рациональных режимов обогащения были поставлены лабораторные опыты по схеме с классификацией, доизмельчением и флотацией промпродукта с последующей бактериально-сернокислотной переработкой хвостов промпродуктовой флотации, рН флотации изменяли в диапазоне 9,8 – 11.

Зависимости извлечения меди в концентрат и хвосты промпродуктовой флотации от рН водной фазы аналогичны зависимостям, полученным для извлечения меди в коллективном цикле. Так увеличение рН более 10,5 вызывает плавное снижение извлечения меди в концентрат с 78,2 до 70,5% (рисунок 5.9). Увеличение рН более 10 ведет к снижению извлечения пирита в концентрат с 75 до 45%. Таким образом, избыточное дозирование извести и повышение рН приводит к перераспределению минералов меди и железа и их повышенному выходу в хвостовой продукт

промпродуктовой флотации.

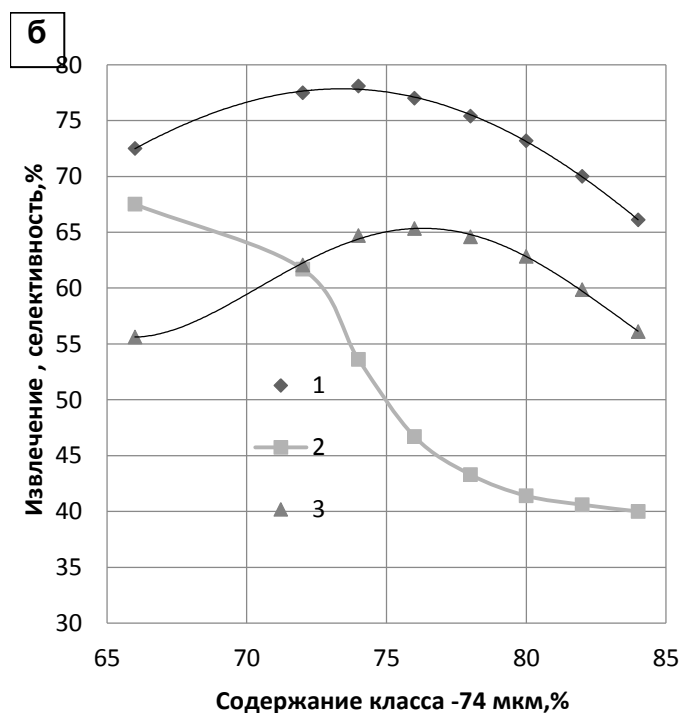
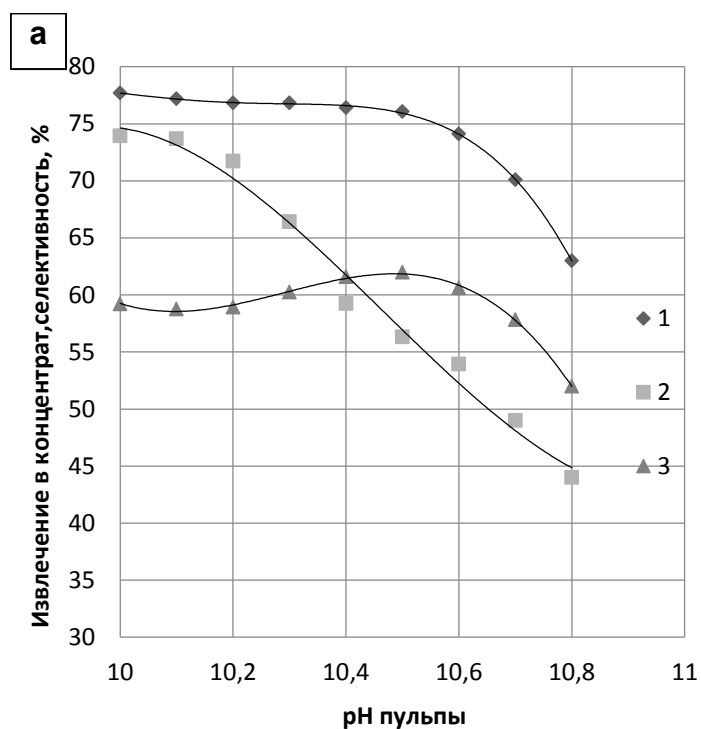


Рисунок 5.9 - Зависимости показателей промпродуктовой флотации от pH пульпы (а) и крупности измельчения промпродукта (б): 1 – извлечение меди; 2 – извлечение пиритного железа; 3 – критерий селективности

Зависимости извлечения меди в концентрат и хвосты промпродуктовой флотации от pH водной фазы носят схожий характер с аналогичными зависимостями в



коллективном цикле. Как видно из рисунка 5.9 б, закрупление руды, характеризуемое уменьшением содержания класса -74 мкм в доизмельченной руде с 75,2 до 67,3%, вызывает плавное снижение извлечения меди концентрат с 78,4 до 72,6%. Увеличение степени измельчения руды до содержания класса -74 мкм в промпродукте с 75 до 84% аналогичным образом приводит к плавному снижению извлечения меди в промпродуктовый концентрат с 78,3 до 66,4% и увеличение потерь меди с хвостами промпродуктового цикла.

Таким образом, недоизмельчение и переизмельчение промпродукта коллективного цикла ведет к увеличению потерь меди с хвостовым продуктом промпродуктовой флотации.

Полученные данные лабораторных флотационных опытов по критерию селективности разделения, который рассчитывается по уравнению [53]:

$$K = \varepsilon_{Cu} - 0,5\varepsilon_{Fe}, \quad (5.1)$$

где  $\varepsilon_{Cu}$  - извлечение меди,  $\varepsilon_{Fe}$  – извлечение пиритного железа,

позволили определить граничные условия, обеспечивающие рациональную глубину обогащения промпродукта по схеме, предполагающей последующую переработку отходов промпродуктовой флотации биогидрометаллургическим способом. Граничные условия включают интервал рН от 10,3 до 10,6 и крупность измельчения промпродукта от 73 до 76 % класса -74 мкм.

Дальнейшие исследования промпродуктового цикла флотации проводились по технологической схеме, предусматривающей использование замкнутого водооборота (рисунок 5.10).

Проведенные исследования показали, что при отстаивании оборотной воды промпродуктового цикла наблюдается ее подкисление и уменьшение рН до 9,8 -10,0 (таблица 5.4).

Это ведет к уменьшению рН в операциях основной, контрольной и перечистой флотации до 9,8 – 10,2. В водной фазе пульпы и оборотной воде обнаруживаются небольшие концентрации ионом меди и железа (таблица 5.5).

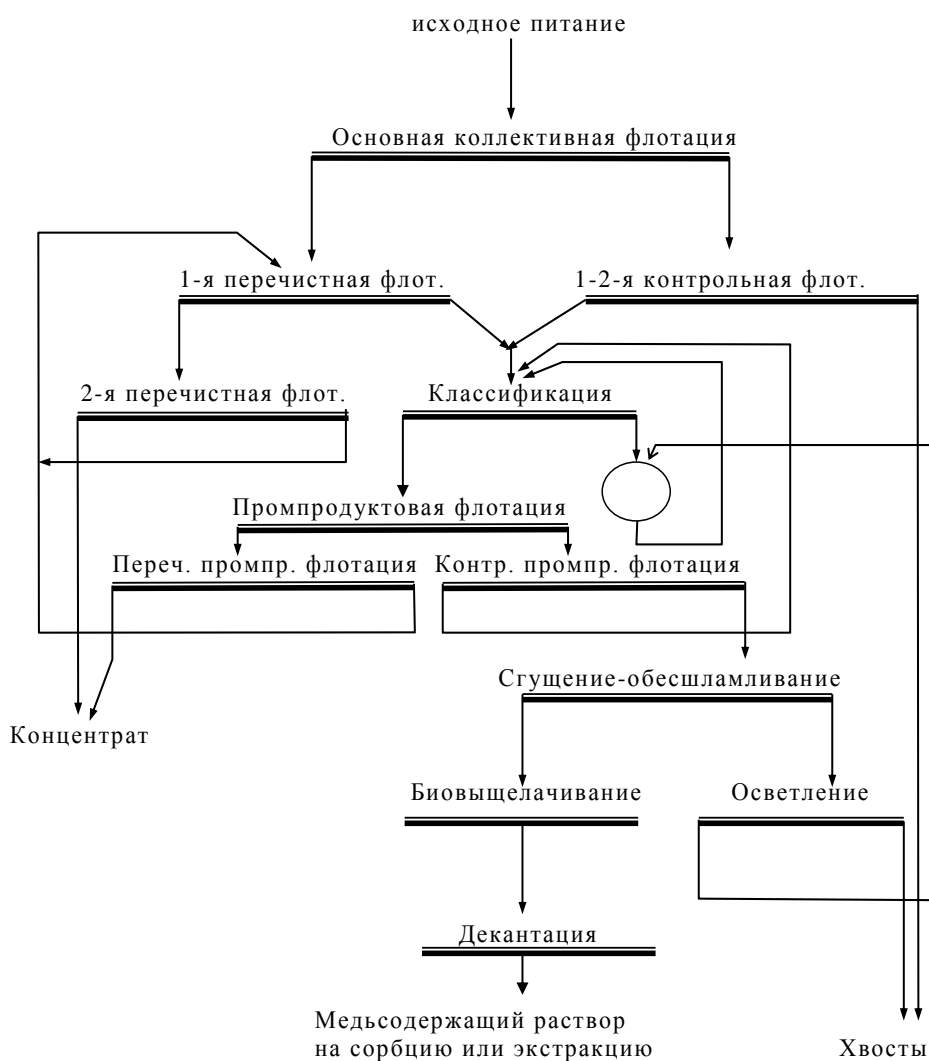


Рисунок 5.10 - Принципиальная схема переработки промпродукта с применением замкнутой схемы локального поциклового водооборота

Таблица 5.4. Основные технологические параметры промпродуктовой флотации

Операции	Параметры			
	Содерж. кл. -74 мкм, %	pH пульпы	Расход собирателя, г/т	Расход вспенивателя, г/т
Доизмельчение песков классификации промпродукта	68-70	10,1-10,2	-	-
Основная промпродуктовая флотация	72-75	10,0-10,2	2-3	2-3
Контрольная промпродуктовая флотация	72-75	9,8-10,1	1-2	1-2
Перечистная промпродуктовая флотация	72-75	10,1-10,3	-	-
Обесшламливание хвостов промпродуктового цикла	-	9,5-9,8	-	-

Таблица 5.5. Параметры ионного состава в продуктах схемы переработки хвостов промпродуктовой флотации

Операции	Параметры			
	дебит водной фазы, м <sup>3</sup> /ч	рН среды	концентрация ионов меди, мг/л	концентрация ионов железа, мг/л
Дешламация	2500	9,2-10,2	1,3-3,0	1,2-5,0
Осветление	2120	10,3-10,5	Менее 0,1	Менее 0,2
Измельчение	2570	10,3-10,4	Менее 0,1	Менее 0,2
Флотация	2570	10,3-10,4	Менее 0,1	Менее 0,2

Как видно из рисунка 5.11 подкисление жидкой фазы пульпы в операциях измельчения и флотации промпродуктового цикла, как и ее чрезмерное подщелачивание, при использовании поциклового водооборота приводит к снижению селективности флотации.

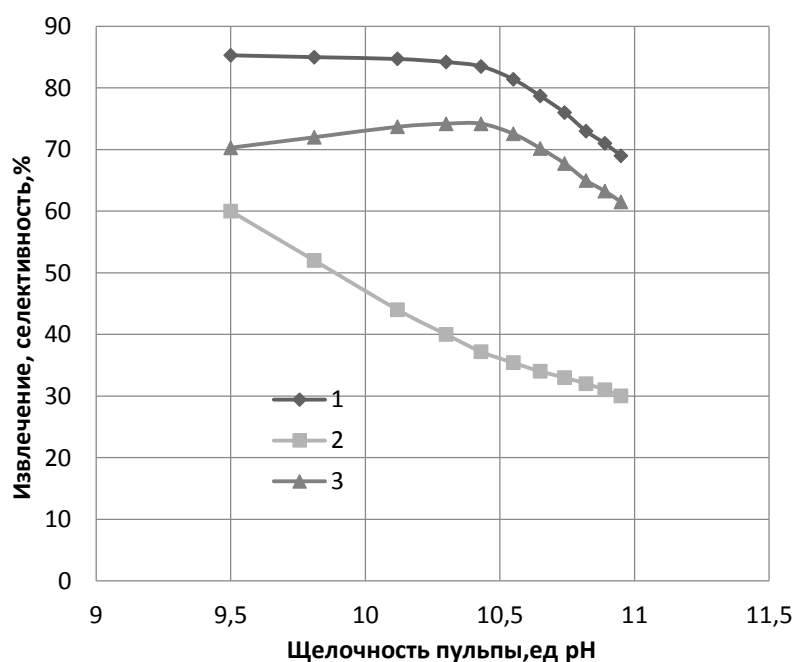


Рисунок 5.11 - Зависимости извлечения металлов в концентрат промпродуктовой флотации от величины рН в доизмельчении: 1 – меди; 2 – пиритного железа; 3 – селективность флотации

Снижение показателей флотации при колебаниях рН оборотной воды поставило задачу кондиционирования водной фазы поциклового водооборота.

В соответствии с результатами исследований ионно-молекулярный состав водной фазы должен соответствовать аналогичным требованиям по рН водной фазы. Флотацию промпродукта необходимо проводить при рН 10,3-10,4. Для этого в операции доизмельчения щелочность среды должна быть несколько выше и составлять 10,4-10,5. Также важным условием является поддержание щелочной среды в операции сгущения-обесшламливания. За счет повышения щелочности среды увеличивается скорость окисления пирита и затрудняется активация вновь образованной поверхности минерала ионами меди.

Другим важным фактором является рН и плотность продукта, поступающего на выщелачивание. Избыточное содержание влаги ведет к снижению рН среды или увеличению расхода серной кислоты. Как видно из данных таблицы 5.6 увеличение рН среды в операции сгущения - дешламации ведет к увеличению плотности сгущенного продукта.

Несмотря на некоторое увеличение рН водной фазы сгущенного продукта, снижение его плотности вызывает снижение рН водной фазы в операции выщелачивания и, вероятно, снижение расхода кислоты.

Таблица 5.6. Параметры процесса сгущения-обесшламливания хвостов промпродуктовой флотации при дозировании извести

Расход извести, кг/т	рН	Плотность сгущенного продукта, % тв.	Содержание твердого в сливе, г/м <sup>3</sup>
0	9,8	55	125,0
0,1	10,2	56,5	95,5
0,15	10,3	58,0	78,0
0,2	10,4	58,0	98,0
0,3	10,5	59,0	109,0

Анализ основных технологических параметров водной фазы операций бактериально - сернокислотного выщелачивания показывает, что выбранные условия промпродуктового цикла позволяют увеличить кислотность (снизить рН) рабочего раствора с 2,1 - 2,3 до 1,7 - 2,0, что позволяет создать условия для ускорения окисления сульфидных минералов меди и железа, включая халькопирит и пирит, и получать концентрированный раствор (до 1,6 г/л ионов меди), предназначенный для извлечения меди с применением метода жидкостной экстракции.

Основные рекомендованные параметры технологических процессов доизмельчения, классификации и промпродуктовой флотации приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7. Основные рекомендуемые технологические параметры промпродуктового цикла флотации

№	Операции	Параметры			
		Содерж. кл. - 74 мкм, %	Расход извести, кг/т	pH пульпы	Плотность пульпы, % тв.
1	Классификация (гидроциклонирование)	72-75		10,0-10,2	36-38
2	Доизмельчение песков классификации промпродукта	68-70	0,1-0,15	10,3-10,4	65
3	Основная промпродуктовая флотация	72-75		10,3-10,4	42-45
4	Контрольная промпродуктовая флотация			10,1-10,3	40-44
5	Перечистная промпродуктовая флотация		0,1-0,15	10,3-10,4	40-45
6	Сгущение и обесшламливание хвостов	-	0,1-0,15	10,4-10,5	56-58

Предложенный режим включает добавление извести, как в доизмельчение песков и перечистную флотацию, что было предусмотрено ранее действующим технологическим регламентом, так и в операцию осветления оборотной воды.

## Выводы к главе 5.

1. Показано, что при флотации активированного ионами меди молибденита с использованием в качестве собирателя AeroMX-5140 наблюдается увеличение извлечения молибденита в концентрат и его устойчивая флотация в щелочной среде при pH более 10,4, не характерная для не активированного ионами меди минерала. Эффект активации молибденита наиболее заметен при pH = 6,5. В щелочной среде (pH = 8,5) эффект повышения флотуемости молибденита вследствие активации существенно ниже чем при pH 6,5. При кондиционировании молибденита в щелочной среде с pH = 10,3 эффекта повышения флотуемости не наблюдается. Полученные результаты подтверждают вывод о влиянии щелочности среды на склонность активации молибденита ионами меди.

2. Эффект депрессирующего действия на молибденит ионов или соединений железа проявляется как в нейтральной, так и в слабощелочной среде при  $pH = 8,5$ . При этом эффект уменьшения флотуемости молибденита практически одинаков. Полученные результаты подтверждают вывод о небольшом влиянии щелочности среды на склонность ионов или соединений железа к депрессии молибденита.

3. Результаты лабораторных флотационных опытов в цикле селекции с десорбцией собирателя в среде сернистого натрия показали, что активация молибденита ионами меди приводит к снижению его извлечения в молибденовый концентрат селективной флотации на 7,5%. Селективность отделения молибденита от медных минералов существенно уменьшается. Полученные результаты позволяют трактовать воздействие ионов меди на молибденит как негативное, вызывающее в конечном итоге повышение потерь молибдена в цикле селекции.

4. Добавление ионов кальция более 200 – 400 мг/л в операцию измельчения снижает извлечение молибдена на 3-7%. Если дозирование осуществляется в виде гидроокиси кальция, то снижение извлечения молибдена существенно больше, и достигает при концентрации иона кальция 400 мг/л 23%. Установлено усиление эффекта снижения флотуемости молибденита при добавках ионов кальция в присутствии молибдата натрия. Данная закономерность подтверждает гипотезу о химическом характере процессов, вызывающих снижение флотуемости молибденита вследствие образования на его поверхности гидрофилизирующих кальциевых соединений.

5. Показано, что первичные породные минералы медно-молибденовых руд (грансиениты и грандиориты) практически не флотируются жирнокислотными компонентами. Из основных гипергенных минералов наибольшей флотуемостью в присутствии жирных кислот обладает кальцит и серицит. В присутствии олеиновой кислоты установлено увеличение флотуемости кальцита и серицита на 7 до 15%. Стеарат натрия увеличивает флотуемость кальцита и серицита существенно меньше (на 3-6%). Существенное возрастание флотуемости исследованных порообразующих минералов наблюдается при возрастании концентрации жирных кислот более 0,4 мг/л (кальцит) и более 1 мг/л (серицит).

6. Укрупненными флотационными испытаниями подтверждены результаты лабораторных исследований и показано, что увеличение в водной фазе содержания

растворенной меди более 0,5 мг/л ведет к снижению качества медно-молибденового концентрата за счет извлечения в него пирита и сульфидов цинка. При увеличении концентрации олеат-ионов более 1 мг/л наблюдается рост извлечения породных минералов и сокращение содержания меди в коллективном концентрате.

7. Укрупненными флотационными испытаниями показано, что при регулировании рН во флотации известью происходит снижение извлечения молибдена. Наибольшие потери молибденита (до 10,3%) наблюдаются при повышенных концентрациях ионов кальция и молибдата в операции измельчения. Полученные результаты принципиально соответствуют результатам лабораторных флотационных опытов и подтверждают, что содержащиеся в жидкой фазе ионы кальция способствуют гидрофилизации поверхности и снижению флотиремости молибденита.

8. Анализ результатов флотационных опытов в промпродуктовом цикле позволяет рекомендовать интервал рН водной фазы от 10,3 до 10,6 при крупности измельчения промпродукта от 73 до 76 % класса -74 мкм в качестве граничных условий, которые обеспечивают требуемую глубину обогащения промпродукта флотационным способом и последующей переработки хвостов флотации с использованием биогидрометаллургического способа.

9. Для поддержания наилучшего режима промпродуктовой флотации предложено проводить кондиционирование водной фазы поциклового водооборота добавками извести до рН = 10,4-10,5, обеспечивающее рН при флотации 10,3-10,4. Показано, что увеличение рН среды в операции сгущения - дешламации ведет к увеличению плотности сгущенного продукта, снижению потерь со сливом. Увеличение плотности сгущенного продукта ведет к снижению рН водной фазы в операции выщелачивания и повышению извлечения меди.

## **ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ СИЛЬНОЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОКОВ**

При кондиционировании оборотной воды возможны различные физико-химические и химические процессы, протекающие с участием твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды, характеризующиеся многообразием по механизмам и скорости протекания [16,37,101]. Поэтому при проведении исследований была поставлена задача определения наилучших условий для процессов управления составом и параметрами оборотных вод [58,86]. Для решения поставленной задачи проведено изучение механизма изменения ионно-молекулярного состава жидкой дисперсионной фазы пульпы в процессах кондиционирования, очистки сточных и оборотных вод горно - промышленного предприятия, а также определены режимы наиболее полного осаждения ионов тяжелых металлов и их гидролизированных форм, жирнокислотных молекулярно-ионных соединений с применением химических реагентов – регуляторов, при минимальных расходах последних.

### **6.1. Моделирование и исследование процессов естественного и реагентного гидроксидо-карбонатного осаждения ионов металлов из оборотных вод ГОКа**

Для моделирования и выбора оптимальных параметров процессов естественного и реагентного осаждения ионов металлов и органических соединений из оборотных вод сложного химического состава нами был применен метод термодинамического анализа, заключающийся в расчете равновесий в возможных химических реакциях, протекающих в гетерогенных системах.

При проведении таких расчетах рассматривались реакции, в которых основными соединениями являлись соединения меди. Использовались значения энергий Гиббса образования термодинамически наиболее стабильных форм веществ – компонентов реакций [27,70] и определенные расчетным путем значения констант равновесия для рассматриваемых реакций (таблица 6.1). Расчетные уравнения, связывающие концентрации ионно-молекулярных компонентов в жидкой фазе, находящейся в



контакте с окисленными медными минералами в условиях равновесия приведены в таблице 6.2.

Анализ результатов моделирования показывает, что равновесная концентрация катионов меди в водной фазе определяется произведением растворимости гидрокарбоната меди, щелочностью среды и концентрацией бикарбонатных (при pH 6,33-10,36) или карбонатных (при pH более 10,36) ионов.

Таблица 6.1. Величины термодинамических параметров химических реакций, протекающих в оборотных водах

№№	Уравнения химических реакций	$\Delta G^0$ , кДж/моль	lgK
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CuCO}_3 + \text{H}^+$	0,98	-0,71
2	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3$	-13,11	9,62
3	$2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 3\text{H}^+$	6,19	-4,54
4	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+$	14,85	-10,9
5	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	12,55	-9,2
6	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	18,91	-13,87
7	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	33,0	-24,21
8	$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+$	41,8	-30,67

Таблица 6.2. Расчетные соотношения между концентрациями компонентов водной фазы в условиях равновесия реакций растворения-осаждения соединений меди

№№	Уравнения связи между концентрациями компонентов ионного состава
1	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,71 - \lg[\text{HCO}_3^-] - \text{pH}$
2	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9,62 - \lg[\text{CO}_3^{2-}]$
3	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 2,27 - 0,5\lg[\text{HCO}_3^-] - 1,5\text{pH}$
4	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 5,45 - 0,5\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] - 2\text{pH}$
5	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9,2 - 2\text{pH}$
6	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -13,87 + \text{pH}$
7	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -24,21 + 2\text{pH}$
8	$\lg[\text{CuO}_2^{2-}] = -30,67 + 2\text{pH}$

При физико-химическом моделировании учитывали реальные концентрации ионных и молекулярных форм компонентов в водных потоках и требуемое их содержание для ведения технологического процесса, в котором используются очищенные воды.

Анализ представленной на рисунке 6.1. диаграммы термодинамического состояния образующихся соединений  $\text{Cu}^{2+}$  в координатах  $\text{pH} - \lg[\text{H}_n\text{CO}_3^{m-}]$  показал, что катионы  $\text{Cu}^{2+}$  переходят сначала в основную соль меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , затем в  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  гидроксид меди и в ион  $\text{CuO}_2^{2-}$  (в области высокой щелочности среды).

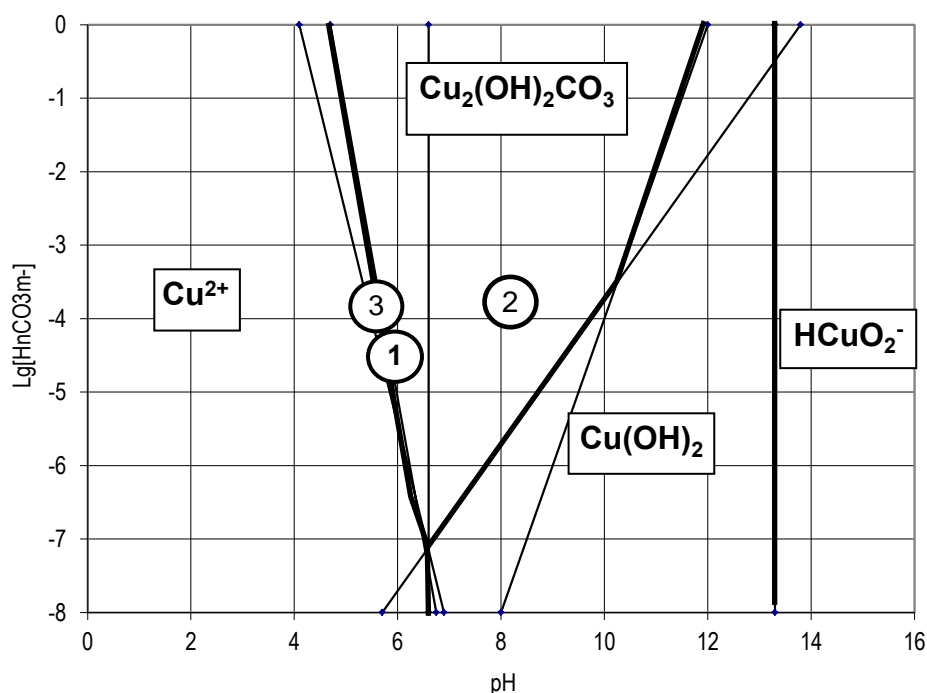


Рисунок 6.1 - Диаграмма термодинамической стабильности соединений меди в условиях осаждения: 1 – область величины  $\text{pH}$  и концентраций карбонатных ионов в подотвальных водах; 2 - область величины  $\text{pH}$  и концентраций карбонатных ионов в фильтратах хвостохранилища; 3 - область величины  $\text{pH}$  и концентраций карбонатных ионов в поддамбных водах

Полученная диаграмма свидетельствует о первоначальном переходе ионов меди в наиболее устойчивое соединение – гидроксокарбонат меди, что соответствует ранее рассчитанным диаграммам термодинамической стабильности для условий окисления сульфидных минералов [114].

Анализ диаграммы на рисунке 6.1 также позволяет сделать вывод о том, что в фильтратах, поддамбных и карьерных водах протекают процессы естественного

карбонатного осаждения ионов меди, о чем говорит соответствие соотношения концентраций ионов водорода и меди равновесию реакции 4 в таблице 6.2. При смещении рН в щелочную область вероятность и скорость перехода ионов меди в осадок в виде гидрокарбоната меди увеличивается.

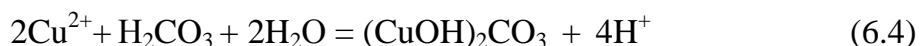
Поэтому наиболее простым путем очистки кислых медьсодержащих продуктов является их сброс в хвостохранилище, или сразу в отстойный прудок хвостохранилища. Но результаты промышленной эксплуатации такой схемы очистки показали, что при подаче насыщенных ионами тяжелых металлов фильтрационных вод в хвостохранилище снижается скорость осаждения твердой фазы в отстойном прудке и увеличивается количество коллоидно - растворенных соединений в оборотной воде. В состав тонкодисперсных примесей входят соединения меди и других тяжелых металлов. Поэтому, выбранным нами путем является очистка насыщенных медью и железом стоков в отдельном узле с отделением металлсодержащих осадков в утилизируемые отходы.

Перевод ионов металлов в их гидроксидную или карбонатную форму с образованием нерастворимых соединений является наиболее продуктивным путем снижения концентрации нежелательных ионов [90]. При проведении анализа реакций карбонатного и гидроксидного осаждения компонентов оборотных вод рассматривались реакции, проходящие с участием соединений, содержащих кальций и магний, в присутствии карбонатных и гидроксидных ионов (таблица 6.3). Подробная методика расчетов изложена в разделе 2.1.

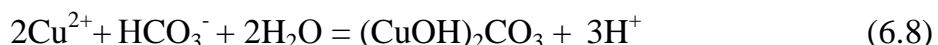
Таблица 6.3. Величины термодинамических параметров реакций осаждения - растворения с участием ионов кальция и магния в водной фазе

№	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ , кДж/моль	lgK
1	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-47,7	8,36
2	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$	-50,16	8,80
3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{CO}_3$	-78,17	13,72
4	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-11,34	1,99
5	$\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	3,3	-2,43
6	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-5,43	0,95
7	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	178,4	-31,24
8	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	146,3	-25,6
9	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+$	344,0	-60,38

В рассматриваемых условиях протекают следующие реакции. При рН меньше 6,36:



При рН больше 6,36:



Из приведенной на рисунке 6.2 диаграммы термодинамической стабильности соединений кальция и магния в координатах рН – lg [Me<sup>n+</sup>] оценивается возможность и условия протекания рассмотренных выше реакций. Также по представленной диаграмме можно определить последовательность образования соединений металлов и равновесные концентрации ионов металлов.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что последовательность осаждения металлов в области рН более 7,1 следующая (в порядке уменьшения вероятности осаждения): (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>. Это означает, что в диапазоне рН от 7,1 и более первоначально осаждается основная соль меди (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, затем карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>) и MgCO<sub>3</sub> (карбонат магния). Полученные результаты расчетов обосновывают первоначальное осаждение ионов меди, находящихся в жидкой дисперсионной среде, без осаждения других металлов ионами CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. При этом расход реагента – осадителя является минимальным.

Результаты расчетов также показывают, что кондиционирование оборотных вод, находящихся в непосредственном контакте с CO<sub>2</sub>, содержащимся в воздухе, или

увеличение концентрации бикарбонатных ионов в водной фазе за счет добавок соды, приводит к практически полному осаждению ионов меди.

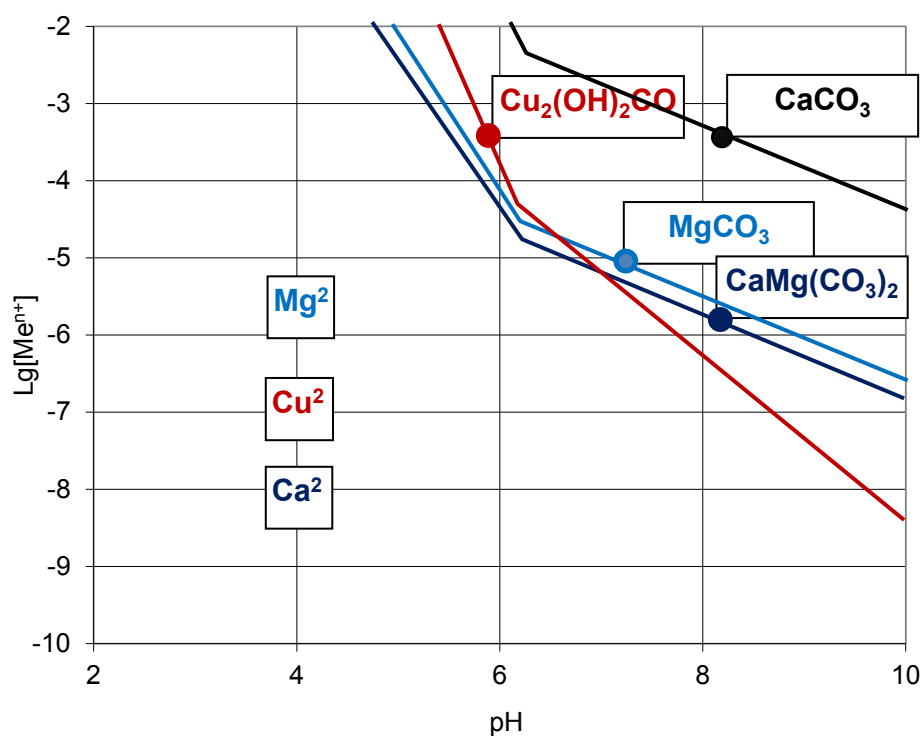


Рисунок 6.2 - Диаграмма термодинамической стабильности гидроксокарбоната меди, карбонатов кальция и магния при изменении щелочности среды и концентрации ионов металлов

С целью определения соотношения между количеством реагента-осадителя и концентрацией ионов меди были использованы термодинамические параметры реакций перехода ионных и молекулярных форм меди в присутствии ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  (таблица 4.5 в главе 4).

Анализ уравнений реакций, представленных в таблице 6.1, для равновесных условий осаждения меди, скорректированных с учетом измеренных концентраций компонентов в сточных водах и фильтратах хвостохранилища КОО «Предприятие «Эрдэнэт», показывает, что с ростом концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  равновесная концентрация катионов  $\text{Cu}^{2+}$  пропорционально уменьшается (уравнение 1 в таблице 6.2, устанавливающее взаимосвязь между ионами меди и бикарбонат ионами в области pH от 6,36 до 10,34).

С целью подтверждения или опровержения результатов термодинамических расчетов на КОО «Предприятия «Эрдэнэт» была проведена серия экспериментов по снижению концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в оборотных водах посредством их химического осаждения. Объектом исследований являлись промышленные сточные воды и фильтрационные воды хвостохранилища.

Как видно из результатов, представленных в таблице 6.4, применение в качестве реагента-осадителя соды, в присутствии кальцита, доломита и магнезита, позволяет максимально осадить ионы меди при рН значении более 8. Полученная при этом технологическая вода, пригодна в использовании в процессах измельчения и флотации и не наносит вреда окружающей экосистеме при ее сбросе.

Таблица 6.4. Результаты опытов по гидроксидо-содовой очистке медь- и железосодержащих фильтратов хвостохранилища

Концентрация осадителя, моль/л	рН раствора		Концентрация ионов, мг/л			
	Начальное значение	Конечное значение	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$
нет	6,9	6,7	88,5	20,3	3,18	20,4
$\text{NaOH}, 10^{-6}$	7,6	7,0	60,2	13,3	2,00	2,6
$\text{NaOH}, 10^{-5}$	8,8	8,1	55,7	14,4	0,36	0,9
$\text{NaOH}, 10^{-4}$	10,2	8,9	44,1	24,4	0,15	0,2
$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10^{-6}$	8,1	8,0	30,2	6,4	2,15	34,8
$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10^{-5}$	8,3	8,1	24,4	10,4	0,4	4,4
$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10^{-4}$	9,9	8,7	14,1	4,8	0,08	0,5

На практике полученные результаты обосновывают применение процесса карбонатного осаждения катионов  $\text{Cu}^{2+}$  для получения фильтратов с содержанием меди 0,08 мг/л. Такие стоки могут быть использованы в технологических процессах измельчения и флотации и не оказывают негативного влияния на показатели флотации.

Результаты проведенных исследований также показывают, что в отсутствие достаточного количества карбонатных ионов, осаждение ионов меди в виде гидроксидов протекает менее эффективно (таблица 6.4).

Выбор конкретной технологии кондиционирования оборотных вод должен определяться соотношением технологического (или экологического) эффекта и требуемых затрат. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что добавление каустической соды в качестве реагента-осадителя позволяет получить хорошие результаты и такие режимы могут быть предложены для практического использования.

Анализ полученных результатов показывает, что добавление кальцинированной соды также позволяет получить хорошие результаты. Концентрация растворенных ионных форм меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) при этом снижается на 90-95%. В результате чего, оборотная вода может быть использована в технологическом процессе.

Однако технология кондиционирования, предусматривающая использование кальцинированной соды весьма затратная и требует наличия недорогих источников реагентов или содержащих соду отходов.

Для шахтных вод, фильтратов отвалов и хвостохранилищ применяется технология осаждения известью ( $\text{CaO}$ ). Однако, применяемые расходы реагента - осадителя избыточны и, решая задачу улавливания ионов меди, одновременно создается проблема утилизации бедных по меди карбонатных осадков кальция и использования щелочных стоков. Для кондиционирования оборотных вод в наилучших условиях был предложен принцип малореагентной очистки с использованием эффекта соосаждения. Решение задачи малореагентного кондиционирования оборотных вод достигается созданием условий для совместного осаждения соединений меди и железа или соединений меди и кальция при незначительных расходах реагента осадителя.

Для выбора оптимальных условий процессов осаждения была построена совмещенная диаграмма соединений меди и железа в координатах  $\lg[\text{CO}_3^{2-}] - \text{pH}$ , где под  $[\text{HCO}_3^-]$  понимается общая концентрация ионно-молекулярных форм угольной кислоты.

Результаты термодинамического анализа процессов осадкообразования в рассмотренных системах показали следующее. Осаждение ионов трехвалентного железа происходит в кислой среде и практически не сопровождается осаждением соединений меди. Для двухвалентного железа и меди возможно осаждение обоих компонентов в области pH более 6,5 в форме карбонатов и гидрокарбонатов, а в

отсутствие значительного количества карбонатных ионов – в форме гидроксидов (рисунок 6.3).

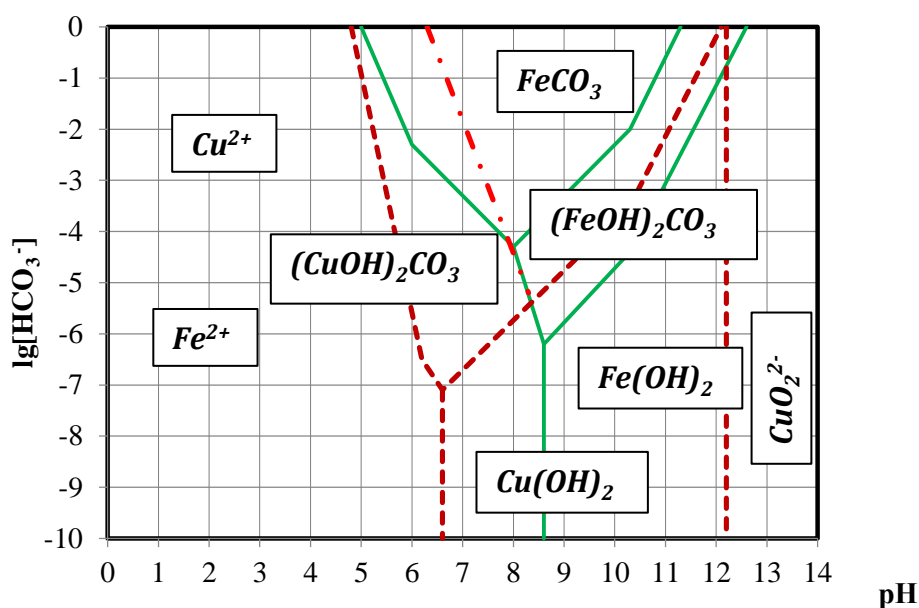


Рисунок 6.3 - Совмещенные диаграммы устойчивости соединений меди и железа в условиях взаимного осаждения. - . - - Графическая интерпретация уравнений для условий совместного осаждения меди и железа из фильтратов хвостохранилища или карьерных вод.

Другим теоретически возможным к использованию режимов удаления растворенных соединений меди является их совместное осаждение с карбонатом кальция.

Область одновременного осаждения карбоната кальция и гидрокарбоната меди лежит в слабощелочной области pH при достаточных концентрациях карбонат-ионов (более  $10^{-5}$  моль/л). Области вероятного совместного осаждения гидроксида кальция и гидрокарбоната меди в области используемых значений pH (6,0 -10,3) не существует (рисунок 6.4).

Для изыскания условий соосаждения, когда за счет образования термодинамически выгодных структур осадков возможен более полный переход ионов в труднорастворимые соединения, предлагается определить условия, в которых термодинамически вероятна реакция взаимодействия между собой соединений осаждаемых компонентов.



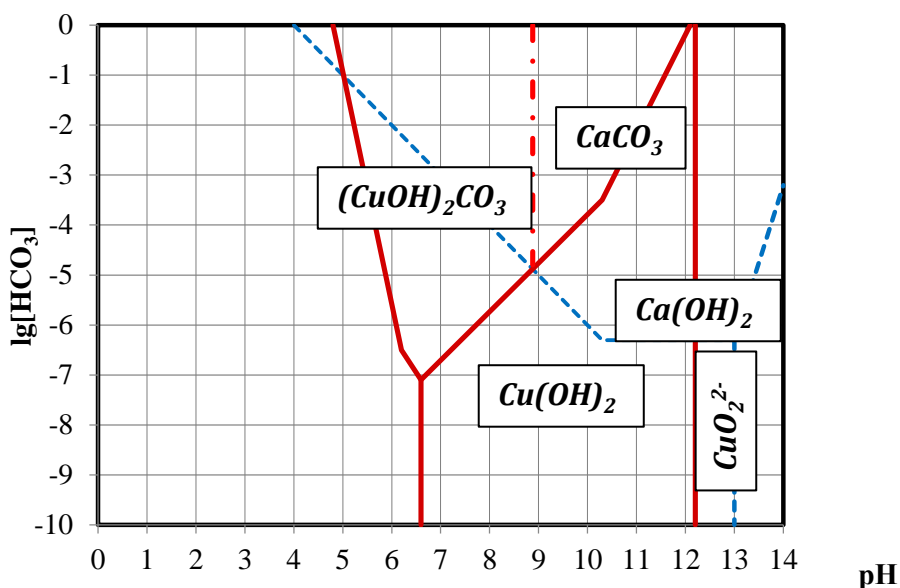
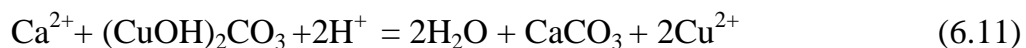


Рисунок 6.4 - Совмещенные диаграммы устойчивости соединений меди и кальция в условиях взаимного осаждения. - . - - Графическая интерпретация условий взаимного осаждения меди и кальция из поддамбных вод.

Так для совместного осаждения карбоната кальция и гидрокарбоната меди необходимо одновременное протекание реакций:



Условия одновременного протекания данных реакций можно определить, как условия образования гидрокарбоната меди и карбоната кальция при равновесной концентрации гидрокарбонатных ионов.



Уравнение для определения условий совместного осаждения (соотношения концентраций ионов) имеет следующий вид:

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] - \lg[\text{Ca}^{2+}] + 2\lg[\text{H}^+] = \lg K \quad (6.12)$$

Расчетное значение pH для условий совместного осаждения ионов из поддамбных вод составило 8,9.

Данное уравнение было экспериментально проверено и подтверждено в лабораторных условиях, когда из раствора, содержащего ионы кальция и меди, их осаждение проводили добавками соды. Как видно из рисунка 6.5, при  $\text{pH} = 8,5 - 10$  достигается снижение концентрации ионов меди до заданных значений (0,1-0,2 мг/л).

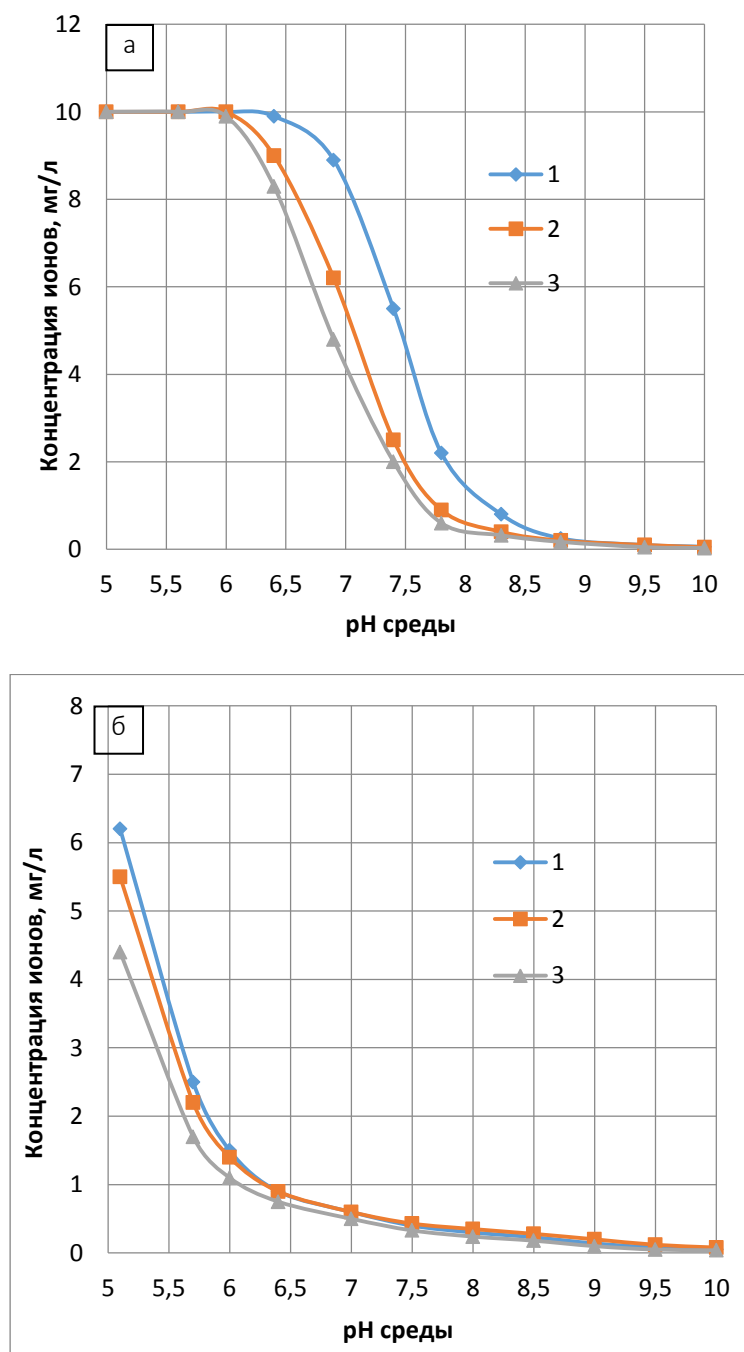


Рисунок 6.5 - Экспериментальные зависимости изменения концентраций ионов меди (а) и железа (б) от pH при кондиционировании подотвальных вод с использованием реагентов NaOH (1), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2) и Ca(OH)<sub>2</sub> в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3)

Анализ полученных зависимостей показывает, что наименьшие остаточные концентрации ионов меди и железа достигаются при содовом осаждении в присутствии извести, что доказывает эффект соосаждения тяжелых металлов с карбонатом кальция.

## **6.2. Исследование и обоснование малореагентных режимов кондиционирования оборотных вод с использованием эффекта взаимного осаждения загрязняющих примесей**

Смешивание кислых вод с нейтральными водами городских очистных сооружений с высокой концентрацией органических соединений и олеатов натрия приводит к протеканию реакций с возможностью образования олеатов кальция, магния, меди и железа.

Согласно выбранному подходу для очистки оборотных вод применен метод малореагентного осаждения, предполагающий использование добавок химических веществ, для создания наилучших условий для осаждения загрязнений естественными веществами (например, углекислотой воздуха) или их взаимодействием с другими загрязнениями, находящимися в водной фазе, с максимальным использованием эффекта соосаждения.

Поскольку условия осаждения ионов меди и железа достаточно хорошо изучены, то основное внимание было уделено процессам их осаждения в присутствии органических соединений, появляющихся при добавлении в оборотные воды стоков городских очистных сооружений.

В связи с этим, кроме вышерассмотренных реакций осаждения ионов меди и железа в гидроксиды и карбонаты необходимо рассмотреть возможность образования в изучаемых системах малорастворимых жирнокислотных соединений железа, меди, кальция и магния.

Для анализа процессов химического осаждения соединений из сточных вод была использована методика термодинамического моделирования образования малорастворимых веществ с расчетом диаграмм термодинамической стабильности, описанная в разделе 3.1. Из ряда непредельных жирных кислот ряда  $C_{17} - C_{21}$  была выбрана олеиновая кислота, которая с одной стороны является наиболее

распространенным представителем данного ряда, с другой стороны, характеризуется средней устойчивостью соединений с ионами меди и других металлов, содержащимися в оборотных водах [88,89].

При термодинамическом анализе гидроксокарбонаты, карбонаты, олеаты и гидроксиды металлов рассматриваются как фазы, склонные к совместному осаждению. Суммарная концентрация растворенных карбонатных форм принималась равной  $10^{-5}$  моль/л, ионов кальция и магния -  $10^{-4} - 10^{-2,5}$  моль/л (5-100 мг/л) соответственно, ионов железа -  $10^{-4}$  моль/л.

В таблицах 6.5, 6.7, 6.9, и 6.11 представлены полученные в результате термодинамических расчетов, уравнения реакций межфазных переходов соединений кальция, магния меди и железа с участием олеиновой кислоты в водной среде с приведенными величинами термодинамических параметров данных реакций. В таблицах 6.6, 6.8, 6.10 и 6.12 приведены уравнения связи между компонентами ионно-молекулярного состава водной фазы пульпы соответствующих реакций.

Таблица 6.5. Уравнения реакций межфазных переходов соединений кальция с участием производных олеиновой кислоты в водной среде с термодинамическими параметрами реакций

№	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ кДж/моль	lgK
1	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OI}^- = \text{Ca}(\text{OI})_2$	-20,04	14,7
2	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HOI} = \text{Ca}(\text{OI})_2 + 2\text{H}^+$	-3,73	2,7
3	$\text{Ca}(\text{OI})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	31,44	-23,06
4	$\text{Ca}(\text{OI})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	37,92	-37,6
5	$\text{Ca}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + 2\text{OI}^- + \text{H}^+$	22,75	-16,69
6	$\text{Ca}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 4\text{OI}^- + 3\text{H}^+$	-29,56	-21,74
7	$\text{Ca}(\text{OI})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 4\text{OI}^- + 4\text{H}^+$	12,26	-8,99
8	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	42,48	-31,24
9	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-28,64	21,06

Таблица 6.6. Соотношения между концентрациями компонентов жидкой фазы в уравнениях межфазных переходов соединений кальция с участием производных олеиновой кислоты

1	$\lg[\text{Ca}^{2+}] = -14.7 - 2 \lg [\text{OI}^-]$	6	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 21.74 + 4 \lg [\text{OI}^-] - 3\text{pH}$
2	$\lg[\text{Ca}^{2+}] = -2.7 - 2 \lg [\text{HOI}] - 2\text{pH}$	7	$\lg[\text{Ca}^{2+}] = -2.7 - 2 \lg [\text{HOI}] - 2\text{pH}$
3	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 23.06 + 2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH}$	8	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -31.24 + 2\text{pH}$
4	$2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH} = -37.6$	9	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 21.06 + \text{pH} - \lg[\text{CaOH}^+]$
5	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 16.69 + 2 \lg [\text{HOI}] + \text{pH}$		

Таблица 6.7. Уравнения реакций межфазных переходов соединений магния с участием производных олеиновой кислоты с термодинамическими параметрами реакций

№	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ , кДж/моль	lgK
1	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OI}^- = \text{Mg}(\text{OI})_2$	-15,82	11,59
2	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HOI} = \text{Mg}(\text{OI})_2 + 2\text{H}^+$	-7,64	5,6
3	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	35,79	-26,24
4	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	46,95	-34,42
5	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 + 2\text{OI}^- + \text{H}^+$	27,11	-19,88
6	$2\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{OI}^- + 3\text{H}^+$	71,61	-52,52
7	$(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-17,39	12,76
8	$\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	34,05	-24,96
9	$\text{Mg}(\text{OI})_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3 + 2\text{OI}^-$	13,02	-9,55

Таблица 6.8. Соотношения между концентрациями компонентов жидкой фазы в уравнениях межфазных переходов соединений магния с участием олеиновой кислоты

1	$\lg[\text{Mg}^{2+}] = -11.59 - 2 \lg [\text{OI}^-]$	6	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 52.52 + 4 \lg [\text{OI}^-] - 3\text{pH}$
2	$\lg[\text{Mg}^{2+}] = -2.6 - 2 \lg [\text{HOI}] - 2\text{pH}$	7	$\lg[\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 12.76$
3	$\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = 26.24 + 2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH}$	8	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -24.96 + 2\text{pH}$
4	$2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH} = -34.42$	9	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 9.55 + \lg[\text{OI}^-]$
5	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 19.88 + 2 \lg [\text{OI}^-] - \text{pH}$		

Таблица 6.9. Уравнения реакций соединений меди с участием производных олеиновой кислоты в водной среде с термодинамическими параметрами реакций

№	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ , кДж/моль	lgK
1	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OI}^- = \text{Cu}(\text{OI})_2$	-25,37	18,6
2	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{HOI} = \text{Cu}(\text{OI})_2 + 2\text{H}^+$	-9,0	6,6
3	$\text{Cu}(\text{OI})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	35,04	-25,69
4	$\text{Cu}(\text{OI})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	37,92	-27,79
5	$\text{Cu}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CuCO}_3 + 2 \text{HOI}$	9,98	-7,32
6	$\text{Cu}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{OI}^- + 3\text{H}^+$	56,93	-41,74
7	$\text{Cu}(\text{OI})_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3 + 2\text{OI}^-$	12,26	-8,99
8	$2 \text{Cu}(\text{OI})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{OI}^- + 4\text{H}^+$	14,88	-48,13
9	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{CuCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,22	3,1

Таблица 6.10. Соотношения между концентрациями компонентов жидкой фазы в уравнениях межфазных переходов соединений меди с участием олеиновой кислоты

1	$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -18,6 - 2 \lg [\text{OI}^-]$	6	$\lg [\text{HCO}_3^-] = 41,74 + 4 \lg [\text{OI}^-] - 3\text{pH}$
2	$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -6,6 - 2 \lg [\text{HOI}] - 2\text{pH}$	7	$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = 8,99 + 2 \lg [\text{OI}^-]$
3	$\lg [\text{H}_2\text{CO}_3] = 25,69 + 2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH}$	8	$\lg [\text{H}_2\text{CO}_3] = 48,1 + 4 \lg [\text{OI}^-] - 4\text{pH}$
4	$2 \lg [\text{OI}^-] - 2\text{pH} = -27,79$	9	$\lg [\text{HCO}_3^-] = -3,1 + \text{pH}$
5	$\lg [\text{HCO}_3^-] = 7,332 + 2 \lg [\text{HOI}] + \text{pH}$		

Таблица 6.11. Уравнения реакций межфазных переходов соединений железа с участием олеиновой кислоты в водной среде с термодинамическими параметрами

№	Уравнения реакций	$\Delta G^0$ кДж/моль	lgK
1	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OI}^- = \text{Fe}(\text{OI})_2$	-21,00	15,4
2	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HOI} = \text{Fe}(\text{OI})_2 + 2\text{H}^+$	-4,63	3,4
3	$\text{Fe}(\text{OI})_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3 + 2\text{OI}^-$	6,46	-4,73
4	$\text{Fe}(\text{OI})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	39,08	-28,65
5	$\text{Fe}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{FeCO}_3 + 2\text{OI}^- + \text{H}^+$	20,55	-15,06
6	$2\text{Fe}(\text{OI})_2 + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{FeOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{OI}^- + 3\text{H}^+$	43,84	-32,14
7	$2\text{Fe}(\text{OI})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{FeOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{OI}^- + 2\text{H}^+$	12,26	-8,99
8	$2\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{FeOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	16,83	-12,65
9	$(\text{FeOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	18,53	-13,59

Таблица 6.12. Соотношения между концентрациями компонентов жидкой фазы в уравнениях межфазных переходов соединений железа с участием олеиновой кислоты

1	$\lg[\text{Fe}^{2+}] = -15.4 - 2 \lg [\text{Ol}^-]$	6	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 32.14 + 4 \lg [\text{Ol}^-] - 2\text{pH}$
2	$\lg[\text{Fe}^{2+}] = -3.4 - 2 \lg [\text{HOl}] - 2\text{pH}$	7	$\lg[\text{Ca}^{2+}] = -2.7 - 2 \lg [\text{HOl}] - 2\text{pH}$
3	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = 4.73 + 2 \lg [\text{Ol}^-]$	8	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -12.65 + \text{pH}$
4	$2 \lg [\text{Ol}^-] - 2\text{pH} = -28.65$	9	$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = -13.9 + 2\text{pH}$
5	$\lg[\text{HCO}_3^-] = 15.06 + 2 \lg[\text{HOl}] + \text{pH}$		

Далее на рисунках 6.6 – 6.9 представлены результаты термодинамического моделирования систем металл – олеаты металлов для условий измельчения и коллективной флотации.

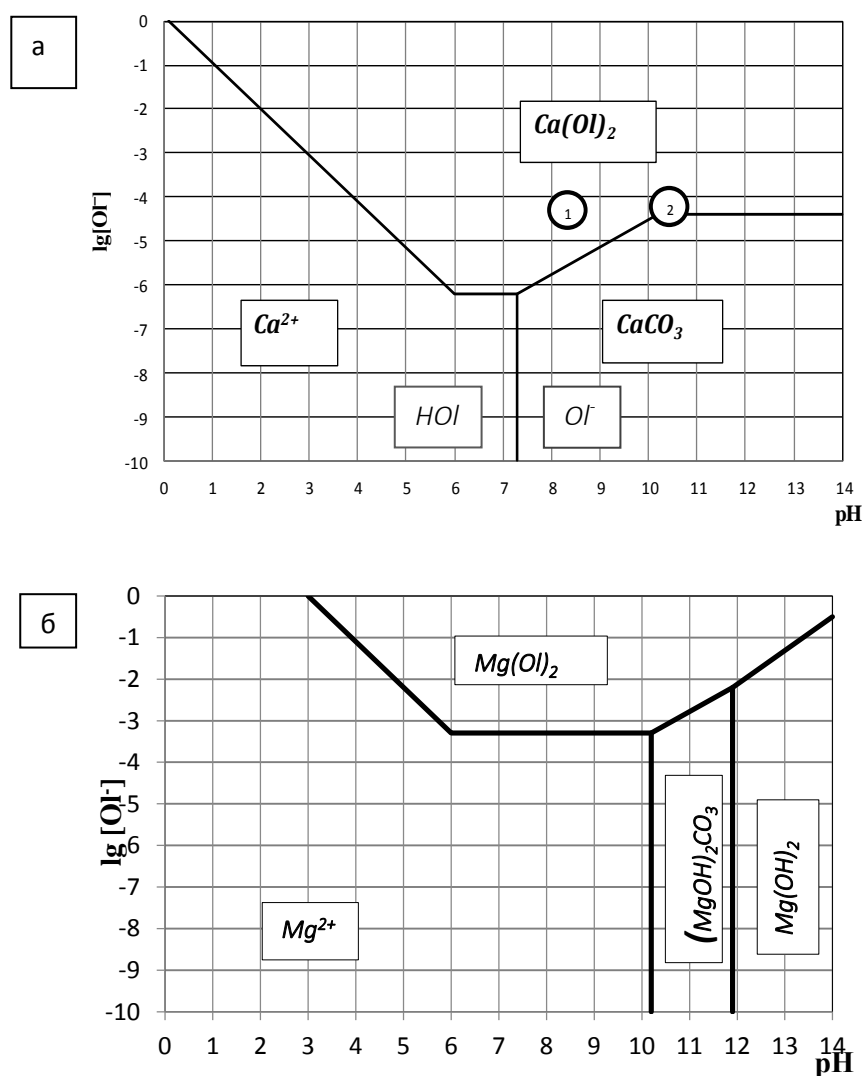


Рисунок 6.6 - Диаграммы термодинамической стабильности соединений кальция (а) и магния (б) в оборотных водах в присутствии жирных кислот и карбонатных (гидрокарбонатных) ионов: 1 – область измельчения; 2 – область флотации

Анализ диаграммы устойчивости соединений кальция в сточных водах в присутствии жирных кислот (рисунок 6.6а) показывает, что образование нормального олеата кальция возможно при концентрации олеиновой кислоты более  $10^{-6}$  моль/л и происходит в широком диапазоне рН.

В области реально измеренных концентраций высших карбоновых кислот при увеличении рН олеат кальция переходит в карбонат кальция. Образование олеатов кальция в диапазоне рН от 6 до 9 было подтверждено результатами спектральных исследований.

Анализ диаграммы устойчивости соединений магния в сточных водах в присутствии жирных кислот (рисунок 6.6 б) показывает, что образование нормального олеата магния возможно при концентрации олеиновой кислоты более  $10^{-4}$  моль/л и происходит также в широком диапазоне рН.

В области реально измеренных концентраций высших карбоновых кислот при увеличении рН олеат магния переходит в гидрокарбонат магния, а затем в гидроксид магния. Образование олеатов магния в диапазоне рН от 5 до 12 было подтверждено результатами спектральных исследований.

Таким образом, произведенные расчеты и результаты спектральной проверки состава полученных твердых осадков показывают, что в сточных водах происходит взаимодействие ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты с ионами кальция и магния, сопровождающееся образованием малорастворимых олеатов кальция и магния. Реакции протекают в диапазоне рН от 5 до 9 в случае олеата кальция, от 5 до 12 – в случае олеата магния. При снижении концентрации ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты олеата кальция не образуется. При повышении значений рН среды до перехода в щелочную область олеат кальция переходит в его карбонат. При величине рН более 9 образуется только карбонат кальция, являющийся самой термодинамически устойчивой формой. В кислой среде олеат кальция разлагается с образованием иона кальция и олеиновой кислоты. С уменьшением концентрации олеат иона область образования олеата магния сужается до рН = 5-10. При увеличении щелочности среды преимущественно образуется основная соль магния, а затем его гидроксид.

Построенная и представленная на рисунке 6.7а диаграмма термодинамической устойчивости соединений меди в присутствии ионно-молекулярных форм олеиновой



кислоты рассчитана для следующих условий, отвечающих реальному ионно-молекулярному составу оборотных вод:  $[H_nCO_3^{m-}] = [H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-}] = 10^{-4}$  моль/л,  $[HOI + OI^-] = 10^{-5}$  моль/л.

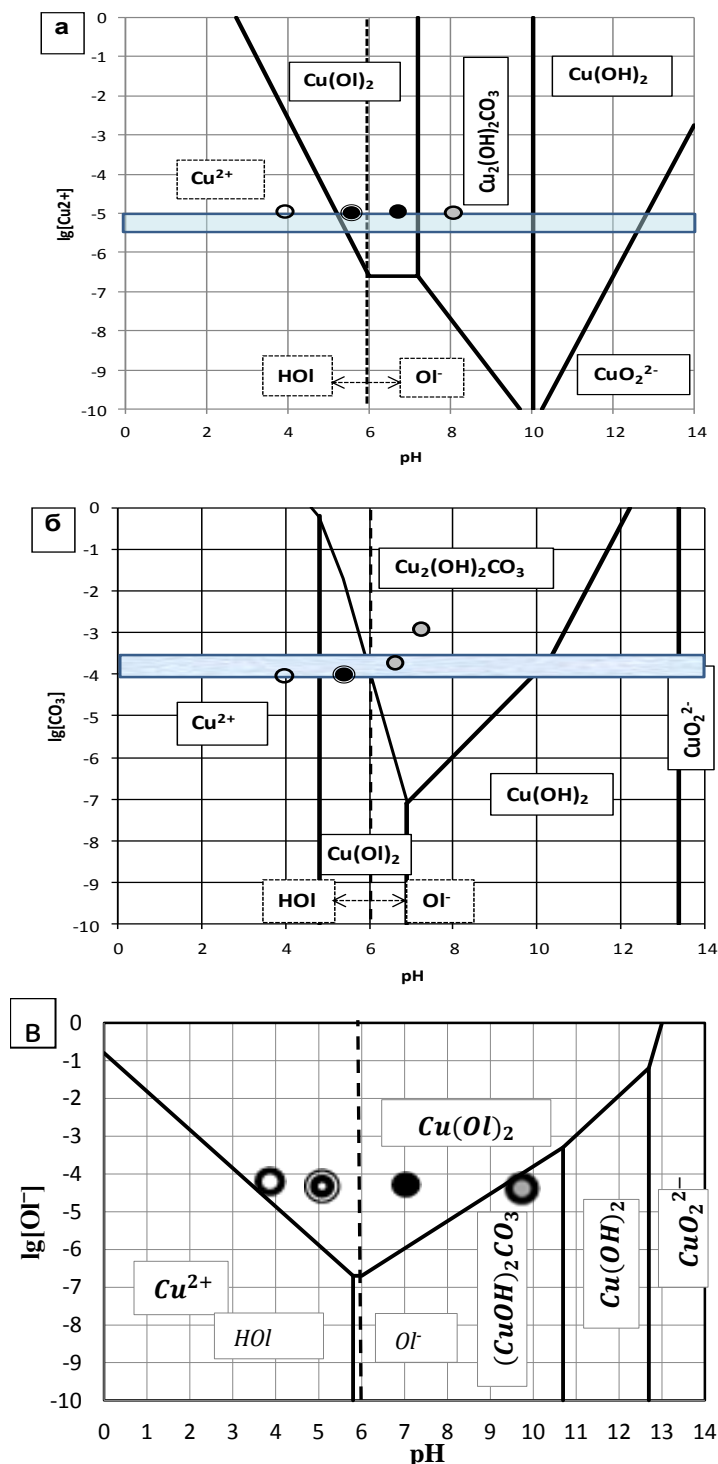


Рисунок 6.7 - Диаграммы стабильности соединений меди в оборотных водах в присутствии ионно-молекулярных форм олеиновой и угольной кислот с нанесенными результатами спектральной проверки осадков:  $\odot$  – олеиновая кислота;  $\odot$  - олеат меди и олеиновая кислота;  $\bullet$  - олеат меди;  $\bullet$  - гидроксокарбонат меди;  $\square$  - технологически допустимые концентрации ионов меди и угольной кислоты

Как видно из диаграмм термодинамической стабильности, при различной концентрации ионов меди, ионно-молекулярных форм угольной и олеиновой кислот, обнаруживаемых одновременно, состав осаждаемых соединений меди изменяется. При незначительных концентрациях ионно-молекулярных форм угольной кислоты происходит преимущественное образование олеата меди ( $\text{CuOl}_2$ ). Данное соединение образуется в слабокислой и нейтральной средах. При увеличении рН среды вместо олеата меди преимущественно образуется малорастворимый гидроксид меди -  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Если при этом повышается концентрация  $\text{HCO}_3^-$ , то образуется гидрокарбонат меди ( $\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

Смещение рН среды в кислую область приводит к переходу в раствор катионов меди и молекул олеиновой кислоты, что нежелательно, поскольку отрицательно влияет на показатели флотации [139,140].

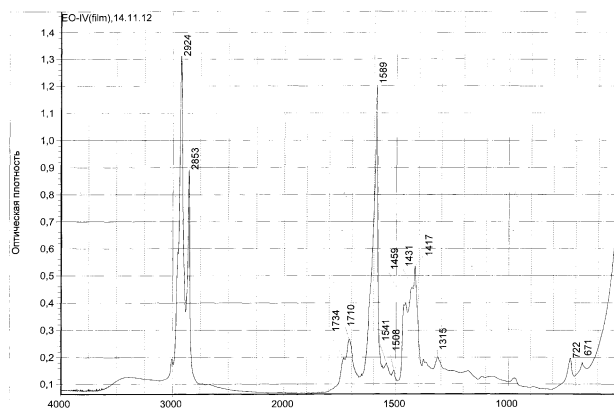
Добавление в систему значительного количества бикарбонат и карбонат- ионов (рисунок 6.7б) приводит к образованию гидрокарбоната и карбоната меди.

Диаграмма термодинамической устойчивости на рисунке 6.7в рассчитана для переменных концентраций производных олеиновой кислоты при расчетной концентрации ионов меди, равной  $10^{-5}$  моль/л, что соответствует требованиям, предъявляемым к составу оборотных вод.

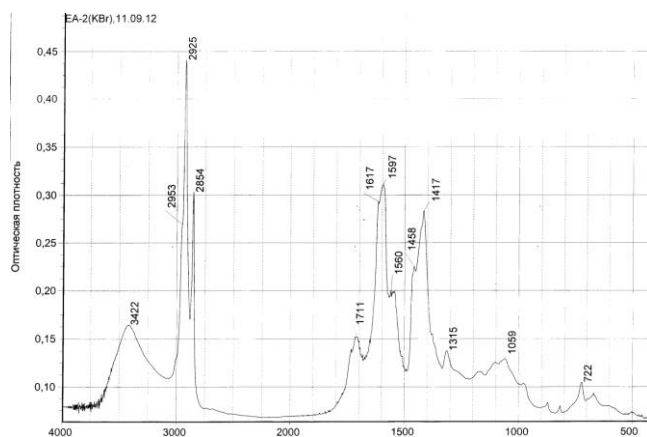
Проверка правильности расчетов проводилась путем идентификации состава осадков и диспергированных веществ (качественного и количественного анализа) с использованием метода инфракрасной спектроскопии.

Анализ результатов спектральных исследований подтверждает результаты расчетов и показывает (рисунок 6.8), что образование нормального олеата меди возможно при концентрации олеиновой кислоты более  $10^{-6}$  моль/л, и происходит в слабокислой и нейтральной средах (рисунок 6.8 а, б). При увеличении рН олеат меди переходит в гидрокарбонат меди (рисунок 6.8 в, г).

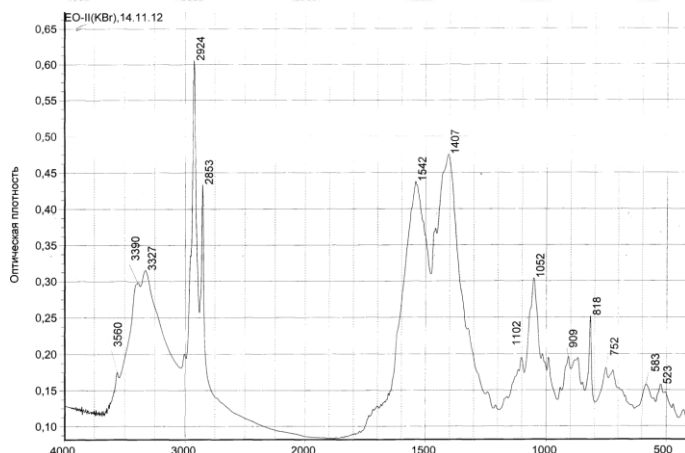
а



б



в



г

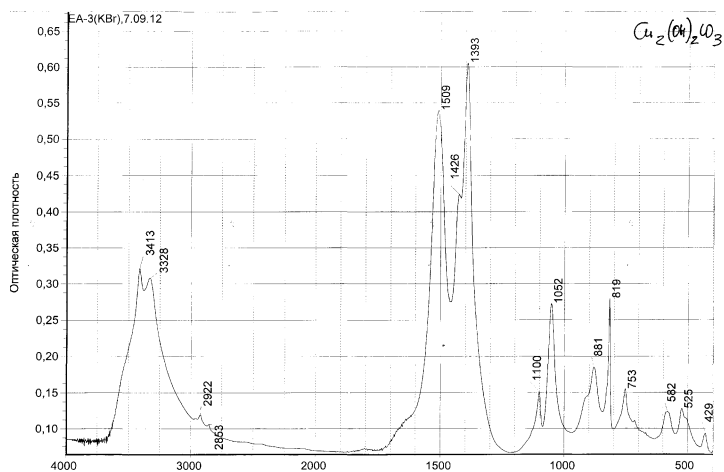


Рисунок 6.8 - Спектры продуктов взаимодействия олеиновой кислоты с хлоридом меди при pH: (а) – 5,5; (б) - 6,9; (в) – 8,5; (г) – 10,1

Построенные и представленные на рисунках 6.9 - 6.10 диаграммы термодинамической стабильности соединений железа в присутствии ионов и молекул олеиновой кислоты рассчитаны для следующих условий:  $[H_nCO_3^{m-}] = 10^{-4}$  моль/л,  $[HOI + OI^-] = 10^{-5}$  моль/л, что соответствует реальному ионному составу исследуемых оборотных вод. Диаграмма термодинамической устойчивости на рисунке 6.9а рассчитана для соединений железа (+2), на рисунке 6.9б - для соединений железа (+3).

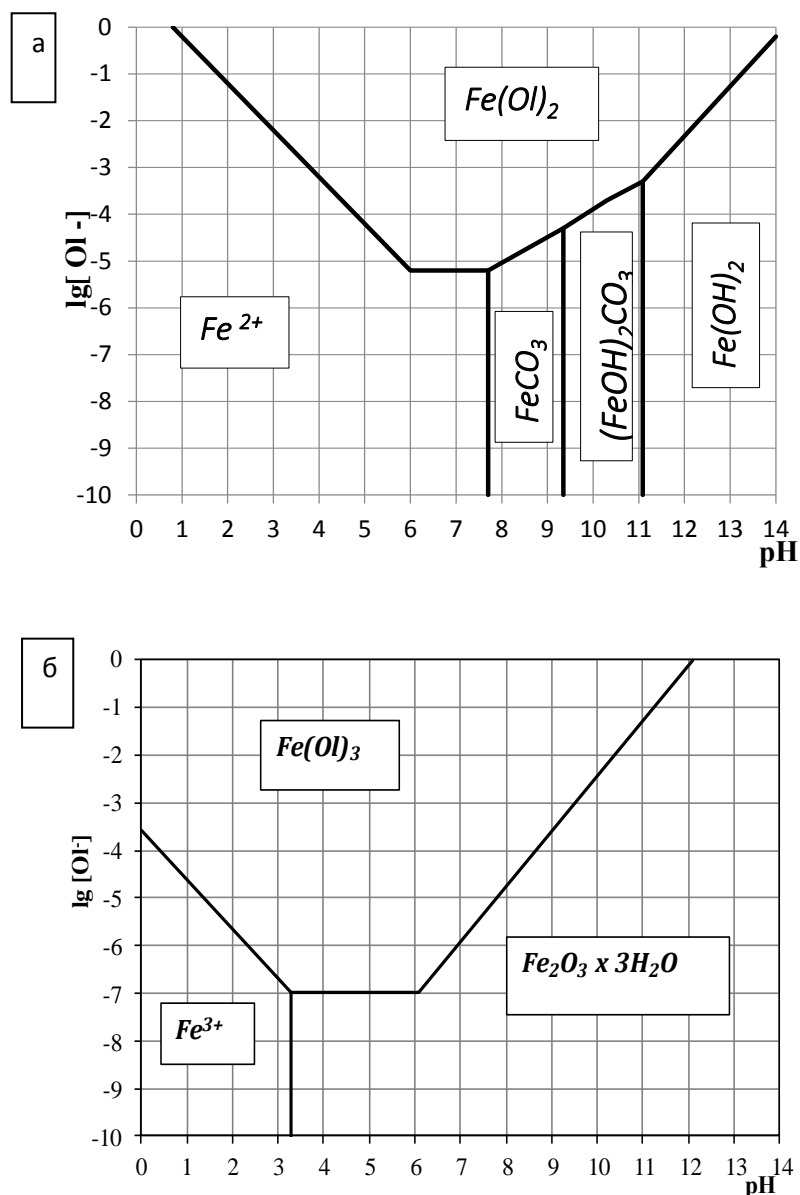


Рисунок 6.9 - Диаграммы термодинамической устойчивости соединений железа (+2) (а) и железа (+3) (б) в оборотных водах в присутствии ненасыщенной ионов и молекул олеиновой и угольной кислоты

Анализ результатов расчетов для соединений железа (рисунок 6.10) показывает, что образование нормальных олеатов железа возможно при концентрации олеиновой кислоты более  $10^{-6}$  моль/л и происходит в слабокислой и нейтральной средах.

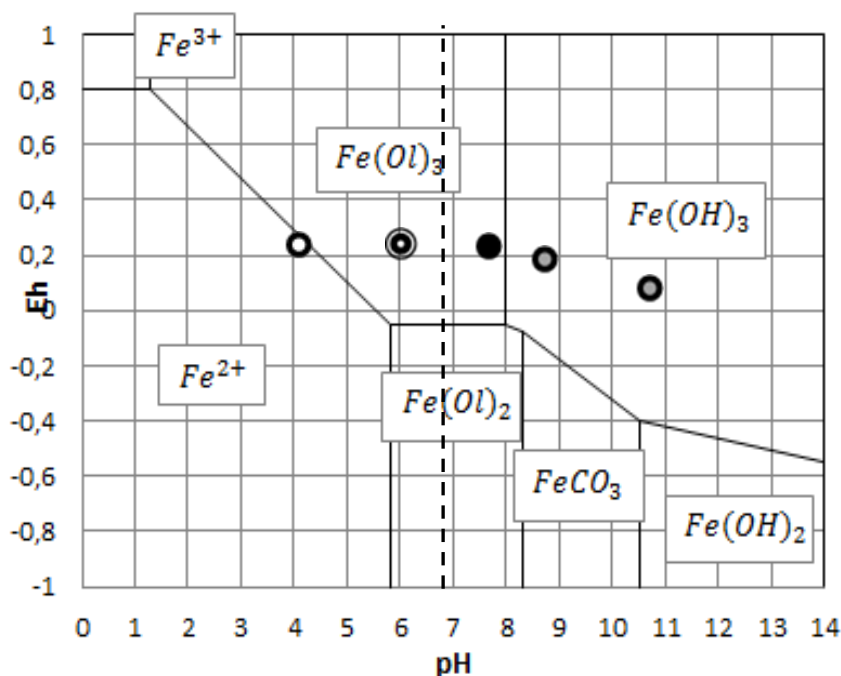


Рисунок 6.10 - Диаграмма термодинамической устойчивости соединений железа в оборотных водах с нанесенными результатами спектральной проверки состава образующихся соединений: ○ - олеиновая кислота; ⊙ - олеат железа и олеиновая кислота; ● - олеат железа; ⊖ - гидроксид железа;

В отличие от иона железа Fe<sup>2+</sup>, который может образовать соединение Fe(Ol)<sub>2</sub> при концентрации Ol<sup>-</sup> больших, чем  $10^{-5}$  моль/л (в интервале pH=5,5 - 7,5), ион Fe<sup>2+</sup> связывается в Fe(Ol)<sub>3</sub> при концентрации Ol<sup>-</sup> больших, чем  $10^{-7}$  моль/л (в диапазоне pH от 1,5 до 8). При уменьшении содержания олеат иона и увеличении щелочности среды образуется гидратированный оксид железа (+3).

Образование олеатов железа (+3) подтверждено результатами спектральных исследований (рисунок 6.11).

Анализ общей диаграммы (рисунок 6.10) показал следующее. Олеаты железа (+2) переходят в олеаты железа (+3) при Eh = -0,05 В. Это означает, что в условиях осаждения в контакте с воздухом могут образовываться только олеаты железа (+3).

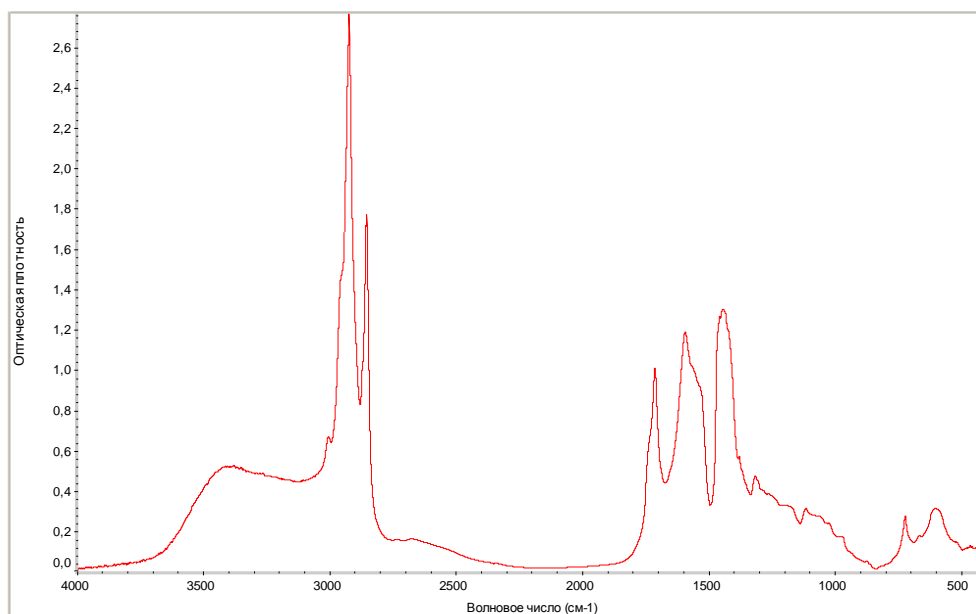


Рисунок 6.11 - ИК спектр продуктов взаимодействия олеиновой кислоты с сульфатом железа (+3) при рН 6,5

Образование олеатов железа (+2) (рисунок 6.10) возможно при концентрации олеиновой кислоты более  $10^{-6}$  моль/л в интервале рН = 6 - 8. При увеличении рН более 8,0 олеат железа (+2) переходит в карбонат железа (+2), а затем гидроксид железа (+2).

Смещение рН в область больших значений нежелательно, поскольку олеат-ион, освобождаясь, образует другие соединения, например, растворимые олеаты натрия, которые не осаждаются, а вместе с жидкой фазой попадают в оборотные воды. Аналогичным образом нежелательно смещение рН в кислую область, поскольку повышение кислотности среды приводит к гидролитическому разрушению олеатов железа с переходом в раствор катионов металлов и молекул олеиновой кислоты.

Сопоставление результатов расчетов для соединений меди и железа в присутствии производных олеиновой кислоты показывает, что условия осаждения ионов меди одновременно являются условиями осаждения олеатов железа (+2) и (+3).

Полученные результаты послужили основанием для выбора в качестве основного объекта процессы осаждения ионов меди.

### 6.3 Выбор и обоснование режимов совместного кондиционирования фильтратов, промышленных и хозяйственно-бытовых стоков

Недостатком карбонатного осаждения является необходимость использования реагента – осадителя, например, соды, что ввиду достаточно высокого расхода (до 10 г/м<sup>3</sup>) делает рассматриваемую технологию весьма затратной.

Кроме того, содовая технология не позволяет снизить концентрацию других загрязняющих компонентов, в частности непредельных жирных кислот ряда C<sub>17</sub> – C<sub>21</sub>.

Перспективным подходом к решению поставленной задачи повышения эффективности кондиционирования является создание условий для совместного осаждения ионов металлов, содержащихся в фильтратах хвостохранилища, с органическими компонентами, привносимыми со стоками городских очистных сооружений. Смешивание этих потоков сопровождается протеканием химических реакций растворенной меди и других металлов с содержащимися в стоках городских очистных сооружений жирными кислотами, в результате которых образуются нерастворимые металлоорганические соединения.

Согласно результатам термодинамического моделирования, область совместного осаждения олеатов, гидроксидов и гидроксокарбонатов меди и железа лежит в среде, близкой к нейтральной. Результаты исследований, проведенных на промышленных стоках (пробах поддамбного ручья и очищенных стоков городских очистных сооружений) показали, что в интервале рН 6 – 8 происходит интенсивное осадкообразование вследствие совместного образования и осаждения указанных соединений.

При увеличении рН до слабощелочной (рН=8,5, рисунок 6.12) олеат меди переходит в гидроксокарбонат меди, олеаты железа – в гидроксид железа.

Анализ спектров показывает, что в состав образовавшихся осадков входит вода, о чем свидетельствует интенсивный пик поглощения при частоте 3369 см<sup>-1</sup>. Присутствуют также небольшие количества производных олеиновой кислоты, что подтверждает поглощение при 2851 и 2924 см<sup>-1</sup>.

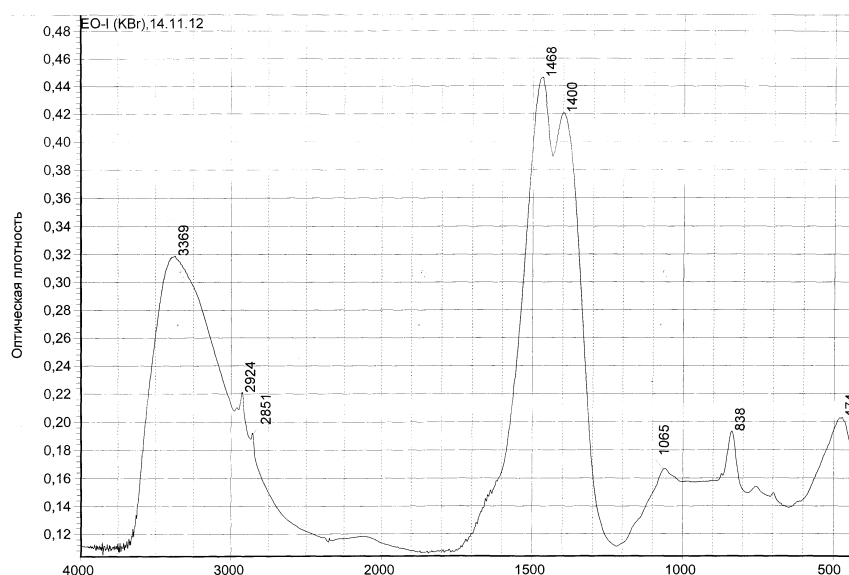


Рисунок 6.12 - ИК –спектры осадков, образующихся при смешивании фильтратов хвостохранилища и бытовых стоков при pH = 8,5

Таким образом, исследования, проведенные на реальных объектах – фильтрате хвостохранилища и стоках городских очистных сооружений подтверждают ранее проведенные термодинамические расчеты и правомерность применения результатов термодинамического моделирования для определения оптимальных условий малореагентного кондиционирования с применением подхода совместного осаждения загрязняющих примесей.

Дальнейшие исследования ставили задачей разработку физико-химической модели процесса взаимного осаждения нежелательных компонентов, которая была бы использована для выбора условий наиболее полного связывания в жидкой фазе, как ионов меди, так и ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты.

Анализ результатов проведенных исследований подтвердил вывод о том, что область образования олеата меди лежит между областями устойчивости ионной формы меди ( $\text{Cu}^{+2}$ ) и гидрокарбоната меди ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Снижение содержания ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты уменьшает область образования нерастворимого олеата меди (II). Она присутствует только в области перехода меди из катиона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  в области  $\text{HCO}_3^-$  и описывается реакцией 6.14:





Соотношение между концентрациями ионно-молекулярных компонентов при переходе меди из ионной формы в форму гидрокарбоната определяется уравнением

$$2\lg [\text{Cu}^{2+}] + \lg [\text{HCO}_3^-] + 3\text{pH} = -\lg K_1 \quad (6.15)$$

Выразим pH из уравнения 6.15. Для рассматриваемых условий: технологически обоснованная концентрация ионов меди  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,63$  мг/л или  $10^{-5}$  моль/л, средняя концентрация ионно-молекулярных форм угольной кислоты -  $10^{-4}$  моль/л, рассчитаем величину pH жидкой фазы:

$$\text{pH} = \lg K_3/3 - 2\lg [\text{Cu}^{2+}]/3 - \lg[\text{HCO}_3^-]/3 = 6,48. \quad (6.16)$$

Следовательно, для более полного протекания реакции образования малорастворимого олеата меди (II) (при заданных условиях и близких по значениям концентраций компонентов), необходимо поддерживать величину pH, равную 6,48.

Однако, на практике, как правило, концентрация растворенной меди превышает концентрацию ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты. Поэтому полное связывание последних не будет условием полного связывания самих ионов меди в нерастворимые соединения. В этом случае необходимо рассмотреть условия одновременного образования нерастворимых соединений, описываемых уравнениями реакций 6.14 и 6.17:



следовательно, уравнением 6.18, так оно является суммарным:



Соотношение между концентрациями ионов определяется уравнением:

$$\lg[\text{HCO}_3^-] - 4\lg[\text{OI}^-] + 3\text{pH} = -\lg K_5 \quad (6.19)$$

Выразим рН из уравнения 6.19. Для рассматриваемых условий: концентрация ионно-молекулярных форм угольной кислоты  $10^{-4}$  моль/л, технологически обоснованная концентрация ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты 0,1 мг/л или  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л; рассчитаем величину рН жидкой фазы:

$$\text{pH} = -\lg K_5/3 + \lg[\text{HCO}_3^-]/3 + 4\lg[\text{O}]/3 = 7,24 \quad (6.20)$$

Следовательно, при заданных условиях и превышении концентрации ионов меди над концентрацией ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты, с целью максимально полного осаждения меди необходимо поддерживать значение рН среды, равное 7,24. При таком значении рН образуются и олеат меди и его гидрокарбонат, что позволяет связать и перевести в осадки избыток меди

Проведенный термодинамический анализ позволил разработать физико-химическую модель процесса взаимного химического осаждения технологически нежелательных примесей (ионов меди и ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты) при кондиционировании оборотных вод.

Физико-химическая модель включает преобразованные уравнения, позволяющие количественно определить соотношения между компонентами оборотных вод, находящихся в ионно-молекулярной форме. Разработанная модель также дает возможность определить условия проведения процессов кондиционирования вод, в частности рН среды при различных соотношениях загрязняющих компонентов – катионов меди и ионно-молекулярных форм жирных кислот.

Как и для процессов осаждения ионов меди из подотвальных вод и фильтратов, так и из стоков, одновременно содержащих ионы тяжелых металлов целесообразно использовать эффект взаимного осаждения, например, олеатов и гидрокарбонатов меди и кальция. Для выбора наилучших условий соосаждения этих компонентов была рассмотрена совмещенная диаграмма устойчивости соединений меди и кальция в рассматриваемых условиях. Анализ результатов расчетов показал, что образование олеатов меди и кальция в области рН от 5 до 9 вполне возможно (рисунок 6.13).

Для описания условий совместного осаждения олеатов кальция и меди рассмотрим реакцию 6.21:



Это уравнение, по химической сути, представляет собой результирующую реакцию, описывающую равновесие в системе олеат кальция - олеат меди.

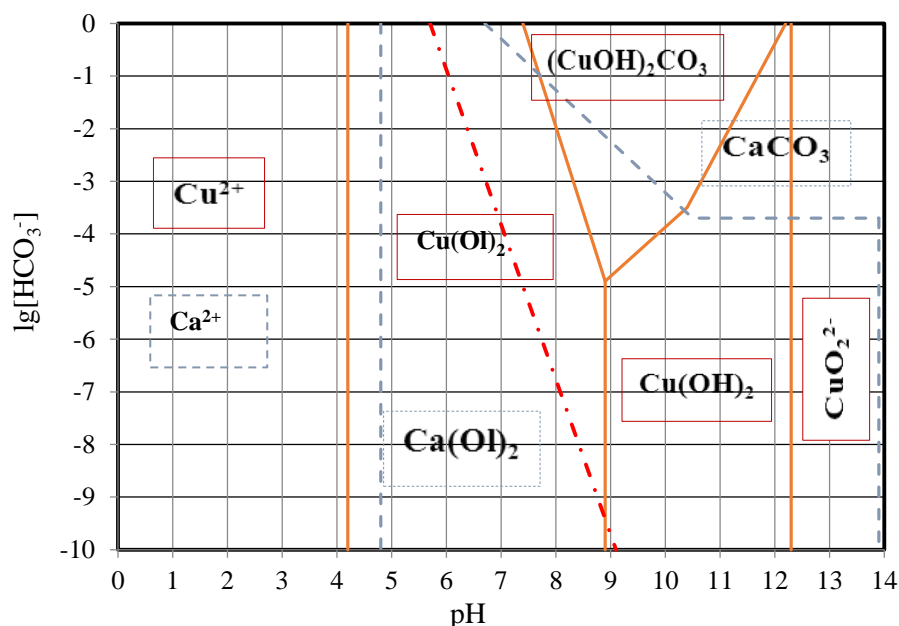


Рисунок 6.13 - Совмещенные диаграммы устойчивости соединений меди и кальция в условиях взаимного осаднения соединений меди и жирных кислот. - - - - графическая интерпретация уравнения для соотношений концентраций ионов в условиях совместного осаднения.

Условия одновременного протекания рассматриваемых процессов (процесса взаимного осаднения) описываются следующим уравнением:

$$\lg[\text{HCO}_3^-] = 12,36 - 2 \lg[\text{Ca}^{2+}] - 3 \text{pH}; \quad (6,36 \leq \text{pH} \leq 10,34) \quad (6.22)$$

После преобразования уравнения 6.22 было получено аналитическое уравнение для расчета значений рН в условиях одновременного связывания олеат-ионов в олеаты меди и кальция, что характерно для условий кондиционирования оборотных вод при смешивании фильтратов хвостохранилища, очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ при подаче в качестве регулятора среды гидроокиси кальция:

$$\text{pH} = 4,12 - 0,67 \lg[\text{Ca}^{2+}] - 0,33 \lg[\text{HCO}_3^-] \quad (6.23)$$

Используя данные о фактической концентрации бикарбонатных и кальциевых ионов в оборотных водах ( $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  моль/л), с применением уравнения 6.23 был определен оптимальный интервал значений рН от 7,2 до 7,8. В данном интервале достигается наиболее полное осаждение ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты, при высокой степени осаждения ионов меди с использованием эффекта совместного осаждения олеатов меди и кальция.

Заданный диапазон рН достигается при смешивании сточных вод в следующем объемном соотношении - фильтрат хвостохранилища – 1; сточные воды городских очистных сооружений – 0,8; сточные воды золоотвала ТЭЦ – 0,2. Концентрация ионов кальция при таком смешивании составляет  $10^{-3}$ - $10^{-3,5}$  моль/л. С учетом проведенных исследований для более полного и стабильного улавливания нежелательных ионов было предложено применять способ малореагентного регулирования процесса очистки (осаждения) с использованием дополнительных добавок извести ( $\text{CaO}$ ). Известь используется не только, как регулятор среды, но и одновременно, как источник ионов кальция, принимающих участие в связывании ионов жирных кислот.

Для проверки результатов расчетов были поставлены опыты по кондиционированию оборотных вод при смешивании водных потоков - фильтратов хвостохранилища (дренажных вод), сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в разных соотношениях. Регулирование рН проводили при использовании  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ , сравнивая между собой.

Анализ характера полученных зависимостей также показывает, что при использовании  $\text{Ca(OH)}_2$  в качестве регулятора щелочности концентрация ионов меди с увеличением рН снижается существенно, чем при использовании  $\text{NaOH}$  (рисунок 6.14).

Зависимость изменения концентрации олеат-ионов от рН, полученная при применении в качестве регулятора рН - гидроксида кальция  $\text{Ca(OH)}_2$  имеет более широкий диапазон рН, по сравнению с регулятором - гидроксидом натрия, в котором поддерживается минимум измеряемых концентраций жирных кислот. Величины рН изменяются от 6,5 до 8, что соответствует результатам термодинамического моделирования условий связывания олеат-ионов в олеаты меди и кальция. Диапазон рН от 7,2 до 7,8 соответствует условиям эффективного одновременного осаждения олеатов меди и кальция.

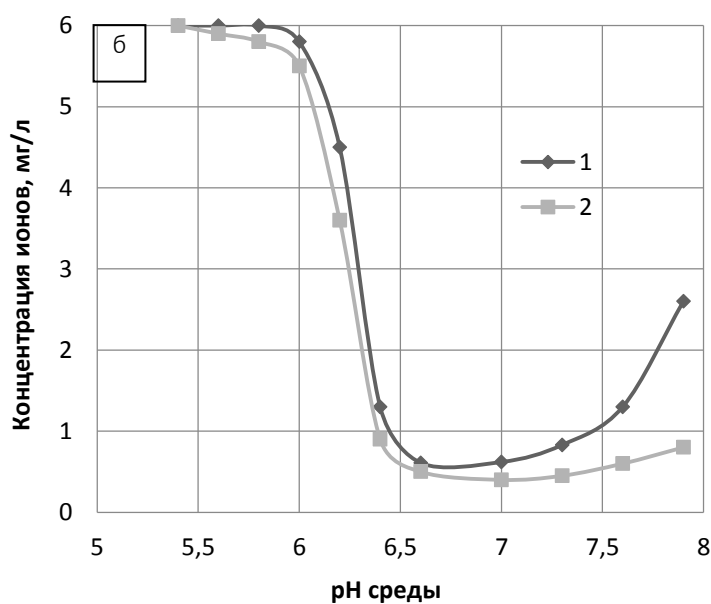
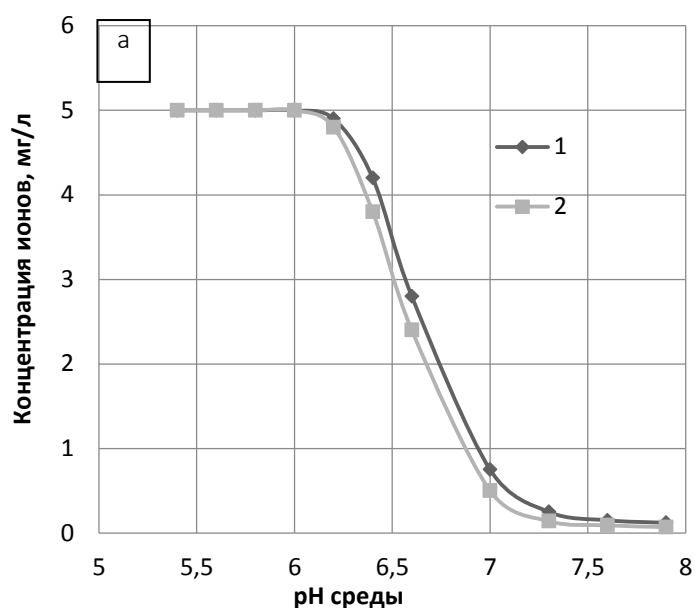


Рисунок 6.14 - Зависимости изменения концентраций ионов меди (а) и олеатных ионов (б) при регулировании pH объединенных дренажных вод хвостохранилища, стоков золоотвала и очищенных хозяйственно-бытовых стоков с использованием NaOH (1) и Ca(OH)<sub>2</sub> (2)

Полученные результаты показательны тем, что небольшие добавки извести (до 100 г/м<sup>3</sup>) позволяют одновременно уменьшить как концентрацию ионов меди, так и олеатных ионов. В данном диапазоне pH удастся достичь рекомендованных для оборотной воды значений концентраций нежелательных ионов, включая ионы железа (таблица 6.13).

Таблица 6.13. - ПДК и фактически достигаемые концентрации при известковом кондиционировании ионно-молекулярных компонентов в оборотной воде

Характеристика параметров	Параметры ионно-молекулярного состава				
	[Cu <sup>2+</sup> ]	[Fe <sup>2+</sup> ]	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	[Or]
Предельно-допустимые значения (pH=8,5)	0,3	0,3	4,5	300,0	0,5
Достижимые при известковом кондиционировании (pH =8)	0,15	0,1	2,5	360	0,4

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что разработанный способ малореагентного осаждения ионов тяжелых металлов и жирных кислот из сильно загрязненных стоков с использованием извести, как регулятора среды, обеспечивает наиболее полное связывание ионов тяжелых металлов и олеат-ионов в олеаты меди и кальция и достижение остаточных концентраций этих ионов, соответствующих требованиям, предъявляемым с позиции снижения негативного влияния растворенных веществ на результаты обогащения медно-молибденовых руд.

## Выводы к главе 6

1. С использованием методики термодинамического моделирования реакций межфазных переходов определены соотношения между концентрациями ионно-молекулярных компонентов и построены диаграммы стабильности соединений меди, железа и кальция в координатах  $\lg[\text{Cu}^{2+}] - \text{pH}$ ,  $\lg[\text{H}_n\text{CO}_3^{m-}] - \text{pH}$ , которые представляют собой физико-химическую модель процессов осадкообразования, позволяющую оценить равновесные концентрации компонентов в насыщенных медью фильтрах хвостохранилища и подотвальных водах в условиях осаждения загрязняющих примесей.

2. Анализ диаграмм стабильности определяет следующую последовательность осаждения металлов в области pH более 7,3 (по приоритету осаждения):  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Результаты расчетов обосновывают возможность осаждения растворенной меди при минимальных концентрациях реагента – осадителя - карбонатных ионов. Показана возможность уменьшения концентраций ионов меди до до уровня 0,1-0,3 мг/л, приемлемого для использования таких вод в технологических процессах измельчения и флотации.

Показано, что наименьшие остаточные концентрации ионов меди и железа достигаются при карбонатном осаждении в присутствии извести, что обусловлено эффектом соосаждения тяжелых металлов с карбонатом кальция.

3. Рассчитана диаграмма термодинамической устойчивости соединений кальция и магния в условиях при смешивании насыщенных ионами кальция и магния стоков и сточных вод, содержащих технические жирные кислоты. Установлено, что в результате химического взаимодействия ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты (при суммарной их концентрации свыше  $10^{-6}$  моль/л или 0,3 мг/л) с катионами металлов образуются олеаты кальция и магния. При увеличении pH до слабощелочной олеаты кальция и магния переходят в карбонаты соответствующих металлов.

4. Рассчитана диаграмма термодинамической устойчивости соединений меди и железа в условиях при смешивании насыщенных ионами меди и железа стоков и сточных вод, содержащих технические жирные кислоты. Установлено, что в результате химического взаимодействия ионно-молекулярных форм олеиновой кислоты (при суммарной их концентрации свыше  $10^{-6}$  моль/л или 0,3 мг/л) с катионами металлов происходит их взаимодействие с образованием олеатов меди(II) и железа (III). Реакции с образованием олеатов идут в слабокислой и нейтральной среде. Показано, что из олеата меди образуется гидрокарбонат меди при возрастании pH до значений 8,5.

5. Разработана физико-химическая модель процессов, протекающих в оборотных водах, описывающая химические взаимодействия с участием ионов меди и жирных кислот. На основе соотношений между ионно-молекулярными компонентами оборотных вод определен диапазон pH от 6,48 до 7,8, при поддержании которого возможно снизить содержание  $\text{Cu}^{2+}$  (меди) до технологически приемлемого уровня ( $10^{-5}$  моль/л или 0,6 мг/л).

6. Показано, что при кондиционировании оборотных вод с использованием в качестве регулятора pH извести, концентрация ионов меди снижается существенно, чем при использовании гидроксида натрия (NaOH). Форма зависимости снижения концентрации олеат-ионов от pH при использовании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и NaOH носят схожий характер, но при использовании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  интервал pH, в котором поддерживается минимум измеряемых концентраций жирных кислот, составляет 6,5 - 8. что не противоречит результатам термодинамического моделирования.

7. Разработан режим замкнутого водооборота в цикле переработки промпродукта по комбинированной флотационно-гидрометаллургической схеме с регулированием pH в операциях дешламации и осветления оборотной воды добавками извести. Укрупненными технологическими испытаниями на непрерывной измельчительно-флотационной установке показано, что использование замкнутого водооборота в промпродуктовом цикле обеспечивает снижение расхода собирателя на 10%, вспенивателя – на 12% и сокращение расхода электроэнергии на 30%.

8. Разработан режим малореагентного кондиционирования оборотных вод, предусматривающий осаждение ионов тяжелых металлов и жирных кислот из оборотных вод с использованием гашеной извести, как регулятора среды. Показано, что при использовании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в области pH от 7,2 до 7,8, обеспечивается наиболее полное связывание ионов тяжелых металлов и олеат-ионов в олеаты меди и кальция и достижение остаточных концентраций, соответствующих требованиям, предъявляемых с позиции снижения негативного влияния растворенных веществ на результаты обогащения медно-молибденовых руд.



## **ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ БЕЗРЕАГЕНТНОГО И МАЛОРЕАГЕНТНОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСОКОЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБОРОТНЫХ ВОД**

Выбор малореагентного метода кондиционирования оборотных вод обусловлен их значительными объемами, делающими неэкономичным применение методов адсорбционной очистки или содового осаждения. Попытка использования специальных реагентов - осадителей (извести, соды или др.) при их значительных расходах приводит к увеличению затрат и, одновременно, к накапливанию в водной фазе индифферентных ионов. Последнее обусловлено тем, что доля относительно чистой воды реки Селенга в схеме водооборота в настоящее время невелика и составляет около 15%.

В качестве объекта исследований были взяты рассмотренные в предыдущих разделах работы фильтраты хвостохранилища и подотвальные воды, накапливаемые в фильтрационном канале, а также очищенные стоки городских очистных сооружений и неочищенные стоки золоотвала энергоцеха.

### **7.1. Лабораторные исследования процессов удаления ионов меди и жирных кислот из оборотных вод**

При укрупненных испытаниях процессов очистки сточных вод была применена лабораторная установка, моделирующая на необходимом уровне процессы кондиционирования, сопровождающиеся осаждением или извлечением компонентов оборотных вод (рисунок 7.1).

Установка состоит из выполненной из стеклопластика реакционной емкости 1 с регулируемой мешалкой 2, вращаемой электроприводом 3. В нижней части установки имеется разгрузочный патрубок с вентилем 4. В верхней части реактора расположена заслонка 5 с изменяемым проходным сечением для регулирования степени контакта воды с атмосферой.

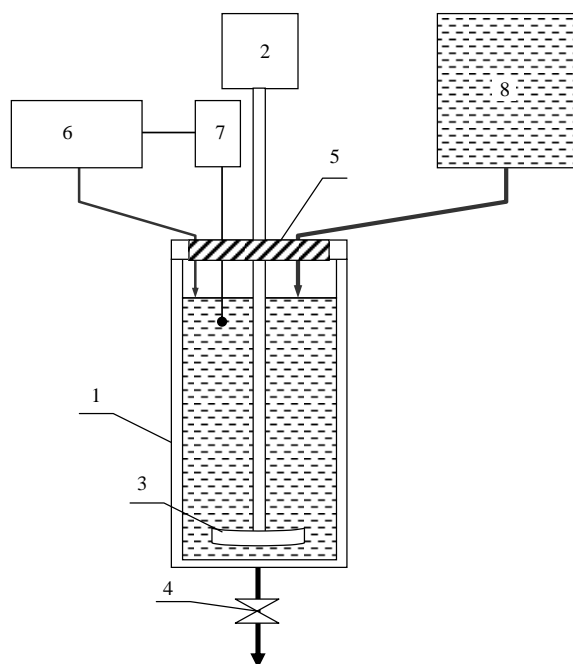


Рисунок 7.1. - Схема установки для моделирования процесса кондиционирования сточных вод: 1 – реакционная емкость; 2 – мешалка; 3- электропривод; 4 – разгрузочный клапан; 5 – регулируемая заслонка; 6 – дозатор реагентов; 7 – рН – метр; 8 – насос подачи обратной воды.

Регулирование рН водной среды осуществляется блоком - дозатором 6, связанным с датчиком рН 7. Подача исследуемого раствора в реакционную емкость производится дозатором 8.

Установка обеспечивает поддержание необходимого режима кондиционирования оборотных вод с углекислотой воздуха.

Продолжительность взаимодействия обратной воды с углекислотой воздуха и иными осадителями, составляла от 10 мин до 4 часов.

Для поддержания требуемой щелочности среды в исходный раствор обратной воды, который содержал заранее заданное постоянное количество растворимой соли меди, олеата натрия и других компонентов ионного состава, в режиме потенциометрического титрования для подщелачивания добавляли заданное количество раствора щелочного агента. Для подкисления водной фазы использовалась соляная кислота.

Состав исследуемых вод при изучении процессов безреагентной и малореагентной очистки представлен в таблице 7.1. Постоянный состав в условиях

колебаний отбираемых проб и их приближение к реальному объекту, создавался добавками растворимых солей натрия: бикарбоната и сульфата. Кальций в раствор подавался в виде хлорида и гидроокиси кальция в различных пропорциях. Жирнокислотные компоненты в модельном растворе были смоделированы путем добавки олеата натрия.

Таблица 7.1. Ионный состав модельных сточных вод промышленного узла ГОКа «Эрдэнэт»

№	Концентрация ионов	Вода фильтрац. канала	Стоки городских очистных сооружений	Стоки золоотвала ТЭЦ
1	$\text{CO}_3^{2-}$ (карбонатных), $\text{HCO}_3^-$ (бикарбонатных), мг/л	160	180	450
2	$\text{Na}^+$ (натрия), мг/л	45	60	140
3	$\text{Ca}^{2+}$ (кальция), мг/л	180	130	360
4	$\text{SO}_4^{2-}$ (сульфат ионов), мг/л	820	480	480
5	pH (показатель кислотности среды)	5,8	7,6	8,6
6	$\text{Cu}^{2+}$ (меди), мг/л	6,5	0,1	-
7	$\text{Fe}^{\text{общ}}$ (железа), мг/л	4,0	0,1	-
8	ОГ (олеат ионов), мг/л	0,1	8	-

Предварительно, или в продолжении всего эксперимента обеспечивался контакт оборотной воды с воздухом. В результате чего в оборотной воде поддерживались равновесные концентрации ионов угольной кислоты и кислорода.

Дальнейшие исследования были направлены на установление закономерностей формирования ионного состава оборотных вод стоков, а также при смешивании стоков в различных соотношениях при варьировании щелочности среды.

В первой серии опытов смешивали модельные растворы фильтрационного канала и стоков городских очистных сооружений в соотношении 1 к 3. Такая пропорция означает преобладание объемов городских очистных сооружений над объемами фильтратов. Такое соотношение соответствует равенству мольных концентраций ионов меди и жирных кислот в исследуемом растворе.

Результаты опытов по исследованию взаимодействия ионов меди с реагентом – осадителем, проводимые при различной щелочности (кислотности) среды при продолжительности взаимодействия 240 мин показывают, что в оборотных водах

протекают процессы химического взаимодействия между компонентами с последующим осадкообразованием. После протекания процессов осаждения наблюдаются существенные изменения концентраций ионно-молекулярных компонентов.

Анализ результатов исследований (таблица 7.2, опыт 1) показывает, что при смешивании модельных фильтратов хвостохранилища и стоков городских очистных сооружений (в течение 240 мин) наблюдается уменьшение концентрации ионов меди с исходной (1,5 мг/л) до 0,28 мг/л (равновесной). При этом наблюдается уменьшение концентрации олеатных ионов с 6,0 мг/л (исходная концентрация) до 0,7 мг/л (равновесная концентрация).

Таблица 7.2. Изменение состава оборотной воды при подщелачивании (опыты 1-5) и подкислении (опыты 6-11) исходной пробы (смеси фильтрационных вод и стоков очистных сооружений в соотношении 1:3)

№	рН	Концентрации ионов, мг/л		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{O}^-$	$\text{Ca}^{2+}$
1	6,61	0,28	0,7	165
2	6,78	0,1	0,65	165
3	7,05	0,06	0,9	160
4	7,22	0,05	1,2	158
5	7,43	0,04	4,4	155
6	6,4	0,6	1,25	165
7	6,2	1,4	6,0	168
8	6	1,5	6,0	170
9	5,78	1,5	6,0	170
10	5,63	1,5	6,0	175
11	5,38	1,5	6,0	175

Образующиеся осадки - олеаты меди. ИК-спектральный анализ показывает, что в осадках преобладают олеаты меди, карбонаты и олеаты кальция.

Подщелачивание ведет к изменению концентраций ионных компонентов (таблица 7.2, опыты 2 - 5). При повышении рН до 7,4 концентрации меди снижается до 0,04 мг/л. Концентрация олеат-ионов снижается до 0,65 мг/л при увеличении рН до 6,78, а затем увеличивается до 4,4 мг/л при повышении рН до 7,43. Концентрация ионов кальция уменьшается при возрастании рН от 165 до 155 мг/л. Такие результаты соответствуют данным термодинамических расчетов, из которых следует, что олеаты

меди и кальция могут образоваться в нейтральной среде. В щелочной среде олеаты разрушаются с образованием гидроксокарбонатов меди и карбонатов кальция.

Подкисление оборотной воды, которое сопровождается изменением рН с 6,6 до 5,38, ведет к увеличению концентраций ионов меди и олеат-иона, находящегося в устойчивой гидролизованной форме олеиновой кислоты. Увеличение концентраций происходит до 1,5 мг/л до 6 мг/л, соответственно. Концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (кальция) возрастает с 165 до 175 мг/л. Такие результаты вполне соответствуют результатам проведенных термодинамических расчетов, которые показали вероятность разрушения олеатов меди кальция, а также карбонатов кальция и магния при подкислении водной фазы.

Во второй серии экспериментов смешивали модельные растворы фильтрационного канала и стоков городских очистных сооружений, взятые в соотношении 1:1. Такая пропорция означает равенство объемов стоков городских очистных сооружений и стоков фильтратов и характеризуется преобладанием молярной концентрации ионов меди над молярной концентрацией жирных кислот.

Анализ результатов экспериментов (таблица 7.3, опыт 1) показывает, что при смешивании потоков (в течение 240 мин), как и предыдущем случае, происходит снижение концентрации ионов меди с 5 мг/л (исходная концентрация) до 4,15 мг/л (измеренная концентрация); а также снижение концентрации олеатных ионов с 3,0 мг/л (исходная концентрация) до 0,96 мг/л (измеренная концентрация).

Образующиеся осадки состоят из олеатов меди и олеатов и карбонатов кальция. Характерно, что степень связывания ионов меди и олеат-ионов в осадки существенно меньше, чем в предыдущей серии.

Полученные результаты соответствуют данным термодинамического моделирования, показавших, что в более кислых средах (в данном случае рН = 6,38, таблица 7.3, опыт 1) олеат меди разлагается с образованием иона меди и молекулы олеиновой кислоты.

Добавление в исходный раствор щелочи также изменяет концентрации ионных компонентов (таблица 7.3, опыты 2 - 6). Возрастание рН до 7,4 ведет к снижению содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (меди) до 0,05 мг/л. Изменение концентрации  $\text{Ol}^-$  (олеат-ионов) от рН имеет более сложный характер: первоначально уменьшается до 0,45 мг/л при

росте рН до 6,8, и затем снижается до 3,05 мг/л при увеличении рН до 7,4. Концентрация ионов кальция с увеличением рН снижается с 151 до 140 мг/л.

Таблица 7.3. Изменение ионного состава оборотной воды при подщелачивании (опыты 1-5) и подкислении (опыты 6-11) исходной пробы (смеси фильтрационных вод и стоков очистных сооружений в соотношении 1:1)

№ опыта	рН	Концентрации ионов, мг/л		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{O}^-$	$\text{Ca}^{2+}$
1	6,38	4,15	0,96	151
2	6,6	2,75	0,55	150
3	6,78	0,8	0,45	148
4	7,05	0,15	0,5	143
5	7,2	0,1	0,7	140
6	7,4	0,05	1,0	140
7	6,22	4,9	2,5	151
8	6,05	5	3,0	153
9	5,78	5	3,0	150
10	5,61	5	3,05	155
11	5,35	5	3,05	155

При подкислении раствора до значений рН = 6,4 - 5,35, также наблюдается существенное увеличение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (меди) и  $\text{O}^-$  (олеат-иона) в гидролизованной форме олеиновой кислоты, соответственно, до 5 мг/л и 3,05 мг/л (таблица 7.3). Концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (кальция) увеличивается с 151 до 155 мг/л.

Для выяснения общих закономерностей изменения состава водной фазы оборотных вод при варьировании щелочности среды были построены зависимости концентраций ионов меди и олеат-ионов от рН жидкой фазы пульпы.

Анализ полученных зависимостей, представленных на рисунке 7.2, показывает, что с увеличением рН среды концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (меди) закономерно снижается. Зависимость концентрации  $\text{O}^-$  (олеат-иона) от рН носит более сложный характер и характеризуется наличием отчетливого минимума в области рН оборотной воды от 6,5 до 6,8 для любых соотношений фильтратов хвостохранилища и стоков городских очистных сооружений. Полученные результаты вполне соответствуют данным

термодинамических расчетов, показывающих вероятность образования олеата меди в указанном диапазоне значений рН среды (6,7 – 7,23).

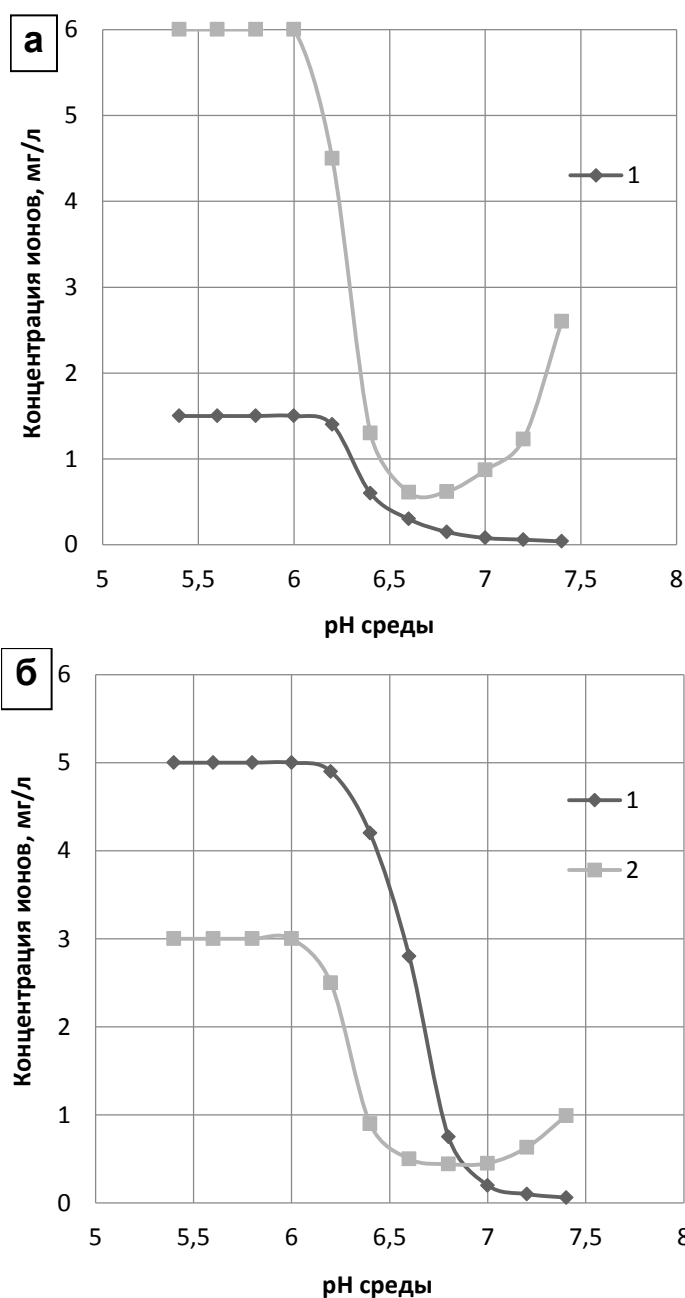


Рисунок 7.2 – Экспериментальные зависимости изменения концентраций  $\text{Cu}^{2+}$  (1) и  $\text{OI}^-$  (2) от рН оборотных вод при их кондиционировании в объемном соотношении фильтратов хвостохранилища и сточных вод городских очистных сооружений в соотношении 1:3 (а) и 1:1 (б)

Следовательно, экспериментально подтверждена правильность выполненных расчетов и снижение концентрации ионов меди и олеатных ионов в оборотных водах, до значений, соответственно, менее 0,5 и 1 мг/л. Такие результаты достигаются при

смешивании фильтратов хвостохранилища, подотвальных вод и сточных вод городских очистных сооружений за счет взаимного осаждения ионов меди, кальция и жирных кислот.

Проведенные исследования позволили определить интервал значений величины рН, при котором обеспечивается лучшая очистка от нежелательных примесей. Также экспериментально установлено, что при изменении соотношения фильтратов хвостохранилища и сточных вод городских очистных сооружений с 1:1 до 3:1 целесообразно повышать рН водной фазы с 6,48 до 7,24 добавлением щелочи или щелочных стоков.

В качестве щелочных агентов могут быть использованы добавки извести, каустической соды, их малоценных заменителей. В качестве щелочных стоков могут быть использованы, например, сточные воды золоотвала ТЭЦ, характеризующиеся повышенной щелочностью (рН = 8,6). При недостатке щелочного агента целесообразно использовать как щелочные стоки, так и небольшие добавки извести (малореагентное регулирование).

В следующих сериях опытов для подщелачивания среды дополнительно использовали щелочные стоки золоотвала ТЭЦ и известь. Полученные результаты (таблица 7.4) подтвердили данные лабораторных опытов о более полном связывании ионов меди и жирных кислот в осадки при использовании в качестве регулятора рН извести.

Необходимо отметить, что при использовании в качестве регулятора рН извести удается более полно связать в осадки ионы меди и жирных кислот (таблица 7.4). Так концентрация ионов меди снижается вдвое (до 0,05 мг/л) и становится существенно меньше необходимой для активации пирита в процессе измельчения. Концентрация олеатных ионов также существенно снижается при добавках извести и смещении рН до величины 7,7.

При добавках извести происходит закономерное увеличение концентрации ионов кальция (до 225 мг/л). Но данная концентрация не является критической и не изменяет флотированности молибденита (раздел 6.5).



Таблица 7.4. Изменение ионного состава оборотной воды при смешивании исходной пробы (модельные воды фильтрационного канала и стоков городских очистных сооружений в соотношении 1:1) со стоками золотвала ТЭЦ и известью

№	рН	Концентрации ионов, мг/л		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{OГ}$	$\text{Ca}^{2+}$
1	6,35	4,1	1,12	170
Регулирование рН стоками золоотвала ТЭЦ				
2	6,75	2,15	0,72	172
4	7,10	0,16	0,65	183
5	7,20	0,11	0,55	170
6	7,70	0,10	0,87	165
Регулирование рН известью				
7	6,70	2,34	0,76	167
9	7,15	0,12	0,60	185
10	7,25	0,07	0,35	210
11	7,70	0,05	0,37	225

Полученные результаты исследований показали, что регулирование щелочности оборотных вод добавками извести может использоваться для малореагентного кондиционирования. При этом снижаются концентрации меди и жирных кислот в водной фазе пульпы в операциях измельчения и флотации до технологически допустимых значений.

## 7.2. Укрупненные исследования малореагентного кондиционирования оборотных вод

Для выбора режимов кондиционирования были проведены укрупненные исследования в промышленных условиях с использованием реальных водных потоков.

В качестве аналога фильтратов использовались воды поддамбного ручья, практически идентичные входному потоку фильтрата. Пробы сточных вод городских очистных сооружений (г. Эрдэнэт) отбирались из коллектора сброса очищенных вод в реку Зуна-гол. Фильтраты хвостохранилища (сток поддамбного ручья) и сточные воды

городских очистных сооружений смешивались между собой в различных соотношениях (от 1:1 до 1:3) и выдерживались в течение 12-24 часов при контакте с атмосферой. Выбранная продолжительность обработки соответствовали условиям их совместного кондиционирования в фильтрационном канале. Измеренная концентрация ионов меди в водной фазе поддамбного ручья колебалась в пределах 2,4 – 4,5 мг/л, железа – 0,9 – 6 мг/л. Величина рН составляла от 4,86 до 5,85.

Результаты проведенных исследований позволили определить связь между концентрациями компонентов ионного состава оборотных вод и рН среды. Анализ полученных результатов, представленных в таблице 7.4 и на рисунке 7.5, показывает на наличие устойчивой связи между измеренной концентрацией ионов меди от рН среды (рисунок 7.3, кривая 1). Полученная зависимость характеризуется приближением концентрации к нулю при увеличении рН среды до 8, что вполне соответствует зависимости, полученной в лабораторных условиях (раздел 7.1).

Измеренная в тех же условиях концентрация ионов железа (рисунок 7.3, кривая 2) приближаются к нулю при росте рН. Выявленный характер зависимости также аналогичен характеру зависимости, полученной при лабораторных исследованиях (раздел 7.1).

Полученная зависимость концентрации ионов от рН среды (рисунок 7.3, кривая 3) имеет схожий характер с кривой, полученной в лабораторных условиях и характеризуется отчетливым минимумом значений концентраций (около 0,7 мг/л) в области рН от 6,5 до 7,4.

Установлено, что зависимость между концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  (кальция) и рН среды (представленная на рисунке 7.3 (кривая 4) слабо выражена. При регулировании щелочности среды каустической содой концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  (кальция) практически не изменяется.

Также установлено, что форма зависимости между концентрацией  $\text{HCO}_3^-$  (бикарбонатных ионов) и рН среды, приведенная на рисунке 7.3 (кривая 5), имеет вид, близкий к параболе. Величина молекулярно-ионных форм угольной кислоты с ростом рН в исследованном интервале рН возрастает от 145 до 180 мг/л.

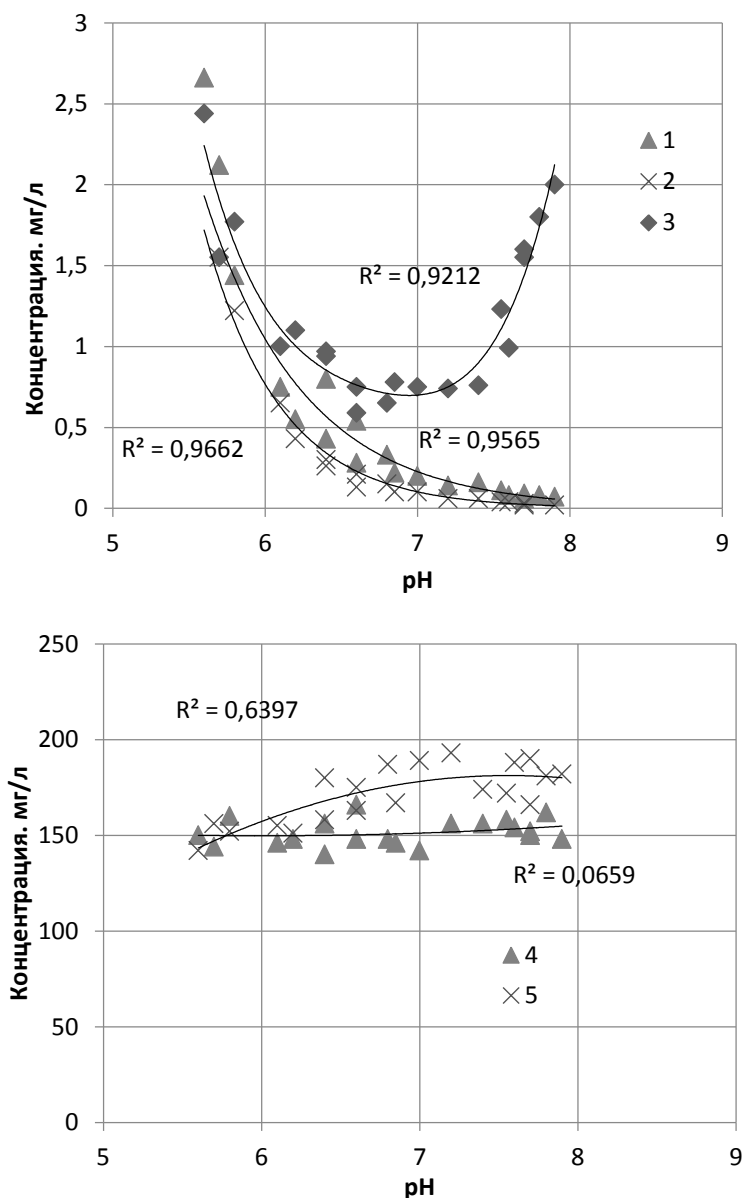


Рисунок 7.3 - Зависимости концентраций  $\text{Cu}^{2+}$ (1),  $\text{Fe}^{\text{общ}}$ (2),  $\text{Cl}^-$ (3),  $\text{Ca}^{2+}$  (4) и  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (5) от pH оборотных вод в фильтрационном канале, регулируемой добавками гидроксида натрия

Необходимо отметить, что достигаемые при осаждении в реальных условиях концентрации иона меди (0,2 мг/л при pH 7), несколько выше, чем измеренные в схожих условиях на модельных растворах (0,06-0,15 при pH 7,05). Что, по-видимому, связано с присутствием части меди в виде растворимых металлорганических соединений, осаждение меди из которых требует более щелочной среды [37,57].

Результаты регрессионного анализа полученных массивов данных показывают, что связь измеренных концентраций ионов меди ( $Y_1$ ) и железа ( $Y_2$ ) от pH ( $X$ ) с хорошей точностью описывается экспоненциальными уравнениями ( $R^2 = 0,96 - 0,97$ ,

таблица 7.5), а связь измеренной концентрации олеатных ионов ( $Y_3$ ) с рН описывается степенным уравнением ( $R^2 = 0,91$ ).

Высокая детерминированность полученных аппроксимационных уравнений свидетельствует о наличии устойчивой закономерности для процесса кондиционирования, формулируемой как условия достижения минимальной концентрации олеатных ионов при смешивании оборотных вод со стоками городских очистных сооружений при поддержании рН от 6,5 до 7,3. Механизм связывания обусловлен протеканием взаимного осаждения с образованием олеата меди.

Таблица 7.5. Уравнения и показатели детерминированности зависимостей параметров ионного состава жидкой фазы от рН при регулировании щелочности среды гидроокисью натрия

№	Уравнение связи	Показатель детерминированности $R^2$
1	$Y_1 = 10125E^{-1,53X}$	0,95
2	$Y_2 = 138037E^{-2,017X}$	0,96
3	$Y_3 = 0,15X^3 - 1,98X^2 + 5,9X + 4,71$	0,90
4	$Y_4 = 1,41X^2 - 16,9X + 200,5$	0,07
5	$Y_5 = -9,85X^2 + 148,9X - 381,9$	0,64

Полученные результаты подтверждают устойчивость выявленных связей между концентрациями нормируемых ионно-молекулярных компонентов и рН среды и обосновывают необходимость регулирования щелочности оборотной воды с целью достижения наиболее полного осаждения ионов меди, железа и олеат-ионов. Поученные данные показали, что при повышении рН до уровня 6,8-7,3 концентрация ионов меди снижается до 0,1 – 0,2 мг/л. Максимальное осаждение ионов технических жирных кислот  $C_{17}$ - $C_{21}$  также достигается в интервале рН от 6,8 до 7,3.

Аналогичные исследования были проведены при регулировании рН гидроксидом кальция. Выбор гидроксида кальция в качестве регулятора рН обусловлен способностью ионов кальция связывать жирные кислоты в нерастворимые соединения. Результаты анализа связей между компонентами ионного состава и величиной рН, представленные в таблице 7.4 и на рисунке 7.4, показали, что, как и в предыдущей

серии, зависимость между измеренной концентрацией ионов меди и рН (рисунок 7.4, кривая 1) имеет вид нисходящей кривой, приближающейся к нулю при увеличении рН к максимальным значениям в исследованном интервале (рН=8,5).

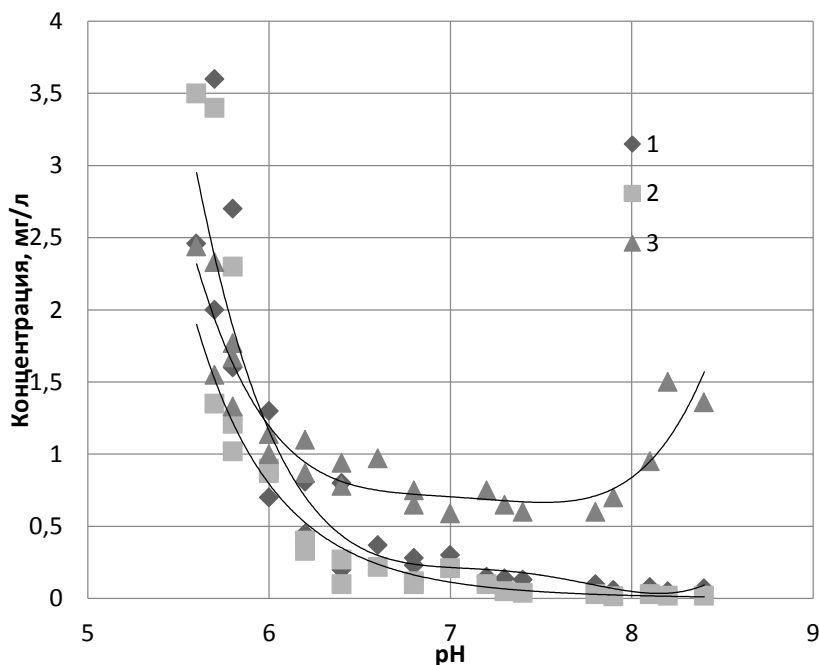


Рисунок 7.4 - Зависимости концентраций ионов от величины рН сточных вод в фильтрационном канале: 1-  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 –  $\text{Fe}^{\text{общ}}$ ; 3 –  $\text{OГ}$  (при регулировании рН известью)

Установлено, что зависимость между концентрацией  $\text{Fe}^{\text{общ}}$  и величиной рН, представленная на рисунке 7.4 (кривая 2), имеет вид кривой, стремящейся к нулю с ростом значений рН. Из полученных зависимостей также видно, что при повышении рН более 7,2 концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  может быть снижена до 0,1 – 0,25 мг/л, что меньше, чем при использовании в качестве регулятора рН каустической соды (рисунок 7.3а).

Несколько меняется вид зависимости концентрации жирнокислотных соединений от рН (рисунок 7.4, кривая 3). Также, как и в предыдущей серии опытов, полученная зависимость характеризуется наличием минимума концентраций (на уровне 0,6 мг/л) в области рН от 6,5 до 7,8 (в более широкой области, чем при регулировании рН гидроксидом натрия).

Зависимости концентрации ионов меди ( $Y_1$ ) и железа ( $Y_2$ ) от величины рН ( $X$ ) с высокой степенью точности описывается экспоненциальными уравнениям ( $R^2 = 0,84 - 0,87$ , таблица 7.6), а зависимость концентрации жирнокислотных ионов ( $Y_3$ ) от рН ( $X$ ) описывается степенным уравнением третьей степени ( $R^2 = 0,92$ ). Меньшая сходимость

к аппроксимирующему уравнению может быть обусловлена более сложным механизмом осаждения, в частности, протеканием процессов соосаждения ионами меди, железа и кальция, ионов жирных кислот.

Таблица 7.6 - Значения коэффициентов детерминированности параметров ионного состава сточных вод фильтрационного канала от рН (при регулировании рН известью)

№	Уравнение связи	Коэффициент детерминированности R <sup>2</sup>
1	$Y_1 = 0,3346X^4 - 9,4608X^3 + 100,29X^2 - 472,43X + 835,29$	0,87
2	$Y_2 = 0,2885X^4 - 8,5603X^3 + 95,062X^2 - 468,34X + 864,14$	0,84
3	$Y_3 = 5E+09X^{-12,64}$	0,92

Анализ полученных результатов подтвердил данные исследований на модельной воде и показал возможность более полного связывания жирных кислот при использовании извести в качестве регулятора рН в операции кондиционирования фильтратов хвостохранилища и стоков городских очистных сооружений с использованием принципа соосаждения.

### 7.3. Лабораторные исследования коллективной флотации при использовании малореагентного кондиционирования оборотных вод

Лабораторные испытания коллективной флотации в условиях водооборота проводились по схеме замкнутого опыта. Данная схема соответствует схеме коллективной флотации, принятой на 1-й секции обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт» (рисунок 7.5). Испытания проводились на полупромышленной установке исследовательского отдела. В процессы измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации подавалась оборотная вода, представляющая собой комбинацию отдельных водных потоков при заданных соотношениях объемов и прошедшая операцию кондиционирования.

При проведении испытаний использовалась усредненная проба руды текущей добычи, отобранная из накопленных сменных проб. В период опробования на обогащение поступали руды со всех участков карьера. Это позволяло считать

совокупность отобранных проб представительной. Основные параметры использованной при проведении испытаний руды представлены в таблице 7.7.

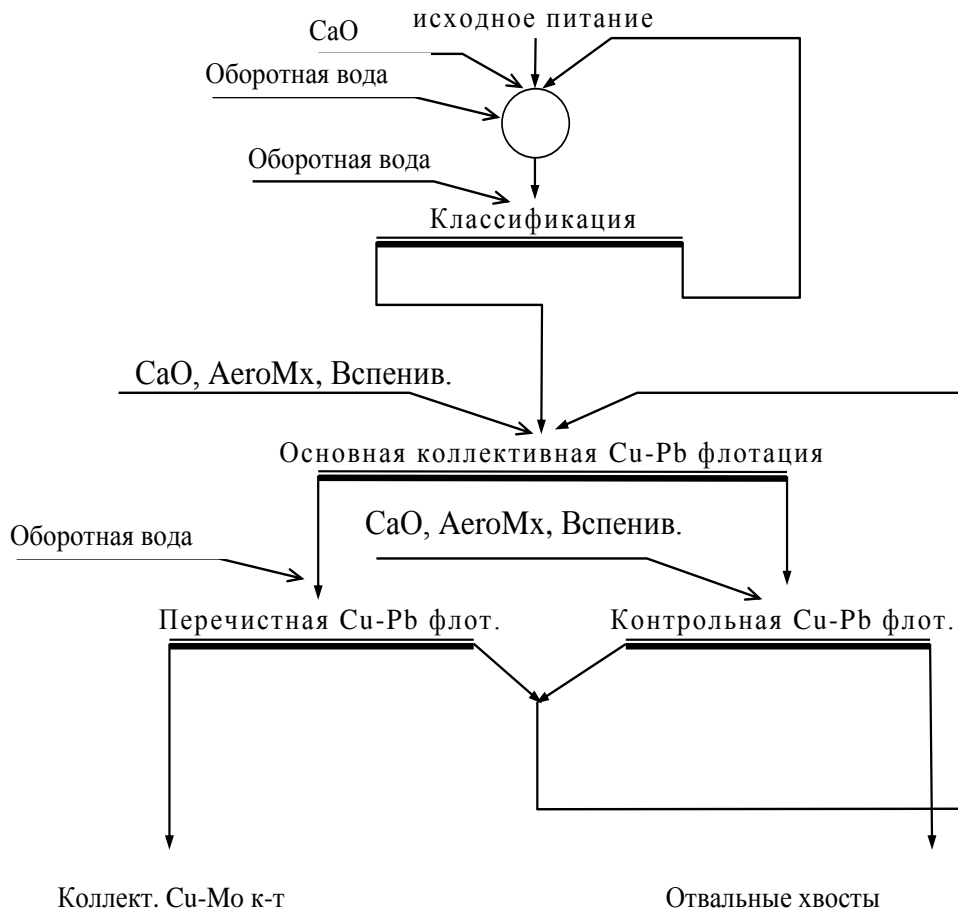


Рисунок 7.5 - Схема цикла коллективной медно-молибденовой флотации при лабораторных исследованиях в условиях применения расширенной схемы водооборота

Таблица 7.7. Элементный и минеральный состав руды ГОКа «Эрдэнэт», отобранной для проведения лабораторных исследований

№	Параметр состава руды	Руды текущей добычи
1	Массовая доля меди, %	0,65
2	Относительная доля меди в форме вторичных сульфидов, %	49,1
3	Относительная доля меди в форме халькопирита, %	47,0
4	Относительная доля меди в форме окисленных минералов, %	4,04
5	Массовая доля пирита, %	4,12
6	Массовая доля молибденита, %	0,026

Основной задачей проводимых лабораторных исследований было определение закономерностей изменения технологических показателей коллективной медно-молибденовой флотации при добавлении в оборотную воду фильтратов хвостохранилища и сточных вод городских очистных сооружений, прошедших кондиционирование по разработанному регламенту.

Результаты проведенных исследований, представленные в таблице 7.8, показывают, что включение в оборотные воды фильтратов и сточных вод городских очистных сооружений приводит к снижению извлечения в коллективный концентрат меди и молибдена, соответственно, на 2,2 и 1,9%. Анализ балансов металлов по операциям показывает, что происходит перегрузка промпродуктового цикла, рассчитываемая как сумма извлечений в хвосты перечистки и концентрат контрольной флотации.

Включение в оборотные воды сточных вод городских очистных сооружений также приводит к снижению извлечения в коллективный концентрат меди и молибдена, соответственно, на 2,5 и 0,9% (таблица 7.8).

Таблица 7.8. Показатели перечистой и контрольной операций коллективной флотации при добавлении сильнозагрязненных стоков в оборотной воде (ОВ)

№	Доля стоков в ОВ, %	Извлечение меди в, %				Извлечение молибдена в, %			
		конц-т перечист. флот.	хвосты перечист. флот.	конц-т контр. флот.	хвосты контр. флот.	конц-т перечист. флот.	хвосты перечист. флот.	конц-т контр. флот.	хвосты контр. флот.
С добавлением фильтратов хвостохранилища									
1	0	85,4	23,5	3,6	4,6	36,0	8,6	7,1	64,0
2	10	85,0	23,7	4,7	5,0	35,6	8,7	7,3	64,4
3	20	84,2	23,8	5,9	5,8	35,2	8,9	7,2	64,8
4	30	83,8	24,6	6,9	6,2	34,8	8,4	7,4	65,2
5	40	83,2	25,5	7,9	6,8	34,1	8,2	7,6	65,9
С добавлением стоков городских очистных сооружений									
7	0	85,4	23,5	3,6	4,6	36,0	10,36	7,1	64,0
8	10	85,1	23,4	3,8	4,9	36,1	10,08	7,2	63,9
9	20	84,3	23,3	3,9	5,7	36,0	9,8	7,4	64,0
10	30	83,6	23,2	4,2	6,4	35,8	9,5	7,3	64,2
11	40	82,9	23,1	5,1	7,1	35,1	9,45	6,8	64,9



Анализ балансов металлов показывает, что при добавках сточных вод городских очистных сооружений наблюдается заметное увеличение нагрузки на цикл контрольной флотации (сумма извлечений меди и железа в хвосты и концентрат контрольной флотации).

Данные подтверждают результаты лабораторных исследований и показывают, что включение неочищенных сильнозагрязненных водных потоков в водооборот фабрики ведет к существенному снижению технологических показателей коллективной флотации и флотационного обогащения руды в целом.

Дальнейшие серии опытов проводились на оборотной воде, состоящей из стоков прудка хвостохранилища, фильтрата хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений (г. Эрдэнэт) и золоотвала ТЭЦ. Общая доля сильнозагрязненных стоков относительно суммарного потока оборотных вод составляла 25%.

Исходя из целесообразности применения стоков золоотвала ТЭЦ в качестве регулятора рН смеси фильтратов хвостохранилища и стоков городских очистных сооружений, были поставлены опыты с переменным соотношением объемов стоков золоотвала ТЭЦ и остальных. При проведении исследований определяли содержание в водной фазе тонкодисперсных механических взвесей и изучали их состав. При этом учитывали, что стоки золоотвала являются источником шламовых классов.

В результате было установлено, что максимальное снижение содержания жирных кислот и ионов меди в водной фазе достигается при максимально-возможной доле стоков золоотвала ТЭЦ в общей смеси, составляющей 0,2 от объема фильтрата или 0,11 от общего объема (таблице 7.9).

Таблица 7.9. Параметры состава оборотных вод и показатели коллективной флотации при варьировании соотношения объемов сточных вод золоотвала ТЭЦ (СЗТ) и фильтрата хвостохранилища (ФХ)

№	Соотн. СЗТ к ФХ	рН среды	Содержание ионов и взвеси, мг/л				Извлечение в коллек. концентрат, %	
			Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	ЖК	ТВ	Cu	Mo
1	0,0	6,4	225,0	0,85	1,35	1,4	84,1	35,1
2	0,05	6,5	270,0	0,80	1,25	2,1	84,2	35,5
3	0,1	6,75	278,5	0,72	1,15	2,6	84,7	35,6
4	0,15	7,05	250,2	0,68	1,08	3,1	84,7	35,8
5	0,2	7,25	238,6	0,65	0,95	3,6	85,2	36,2

При максимальной доле стоков золоотвала ТЭЦ достигается рекомендуемое значение рН водной фазы (7,2).

Наблюдаемое возрастание содержания тонкодисперсных взвесей (ТВ, таблица 7.9) требует разработки технологии для их эффективного осаждения. Одним из вариантов повышения эффективности осветления стоков золоотвала является добавление извести.

В следующей серии флотационных опытов в смесь фильтрата хвостохранилища, городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ добавляли известь (СаО) в количестве до 100 г/м<sup>3</sup> с целью регулирования рН среды. Полученные результаты показали, что при использовании данного малореагентного режима кондиционирования удается повысить основные показатели коллективной медно-молибденовой флотации (таблица 7.10).

Таблица 7.10. Параметры коллективной медно-молибденовой флотации при добавлении извести в смесь фильтрата хвостохранилища, городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ

№	Расход извести, г/м <sup>3</sup>	рН	Концентрация ионов и взвесей, мг/л				Извлечение в колл. конц-т, %	
			Са <sup>2+</sup>	Сu <sup>2+</sup>	ЖК	ТВ	Сu	Мо
1	0	7,22	275,0	0,65	1,05	0,8	85,1	36,1
2	20	7,52	280,0	0,60	0,94	1,1	85,2	36,4
3	40	7,70	298,5	0,57	0,85	1,5	85,4	37,3
4	60	7,75	310,5	0,48	0,68	2,3	86,2	37,8
5	100	7,80	328,0	0,40	0,55	2,6	86,2	39,0

ЖК – жирные кислоты

Полученные результаты подтвердили возможность повышения эффективности очистки добавками извести и подтвердили предположение о возможности реализации технологии кондиционирования сильнозагрязненных стоков промышленного узла горно-обогатительного комбината с применением принципов взаимного осаждения и малореагентного регулирования. Показано, что применение такой технологии увеличивает извлечение меди и молибдена в коллективном цикле на 1,1 и 2,9%.

#### 7.4. Исследования цикла промпродуктовой флотации в условиях применения замкнутого водооборота

Технологические исследования цикла промпродуктовой флотации в условиях замкнутого водооборота проводились на флотационно-гидрометаллургической установке исследовательского отдела обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт». Флотацию вели при рН от 10,3 до 10,5, что превышало значение рН в контрольных опытах, без применения технологии с замкнутым водооборотом (рН = 9,8-10,1). Камерный продукт контрольной промпродуктовой флотации в операции обесшламливания сгущали до плотности более 55% твердого и подавали на операцию выщелачивания. Шламы сгущались и осветленный слив направлялся в операцию доизмельчения промпродукта (рисунок 7.6).

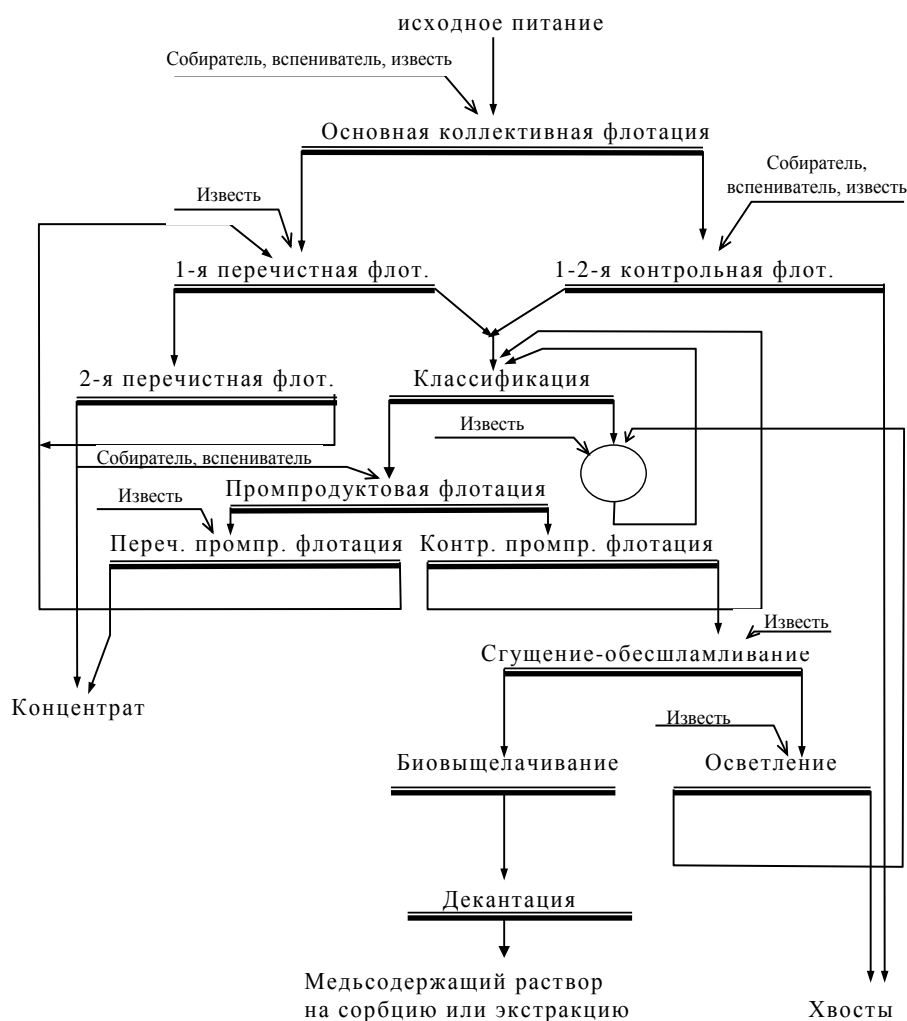


Рисунок 7.6 - Схема переработки промпродукта с применением замкнутой схемы локального поциклового водооборота с регулированием рН оборотной воды известью

Увеличение плотности сгущенного продукта способствует снижению расхода серной кислоты. Основные режимные параметры процесса, приведенные в таблице 7.11, показывают, что в части расходов собирателя и вспенивателя режимная карта не отличается от проектной. Отличия заключаются в изменении общего расхода и точек подачи извести, в частности в виде добавления точки подачи извести в операции сгущения-обесшламливания и осветления слива (рисунок 7.6).

Таблица 7.11. Основные технологические параметры промпродуктовой флотации в условиях поциклового замкнутого водооборота

Операции	Параметры				
	Содерж-е класса -74 мкм, %	pH пульпы	Расход собирателя, г/т	Расход извести, г/т	Расход вспенивателя, г/т
Доизмельчение песков классификации промпродукта	68-70	10,3-10,5		100	
Основная промпродуктовая флотация	72-75	10,3-10,4	2-3		2-3
Контрольная промпродуктовая флотация		10,2-10,3	1-2		1-2
Перечистная промпродуктовая флотация		10,4-10,45		200	
Обесшламливание хвостов промпродуктового цикла	-	10,4-10,5		60	

Результаты проведенных испытаний промпродуктовой флотации в условиях локального водооборота (приложение 1) показали высокую эффективность разработанной технологии, как на стадии флотационной переработки промпродукта, так и на стадии гидрометаллургической переработки хвостов. Для обоснованного выбора схемы и параметров комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии переработки промпродуктов обогащения медно-молибденовых руд в качестве критерия было выбрано суммарное извлечение ценных компонентов в товарные концентраты и катодную медь.

Сравнение показателей схем и режимов позволяет заключить, что использование замкнутого водооборота не приводит к ухудшению технологических показателей (таблица 7.12).

Таблица 7.12. Общие технологические показатели комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии обогащения медно- молибденовых руд

Характеристика применяемой схемы переработки руды	Извлечение в товарные концентраты, %		Извлечение в цикле гидрометаллур. переработки, %		Суммарное извлечение в товарные продукты, %	
	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo
Флотационная схема без переработки промпродукта в отдельном цикле (проектная)	84,22	44,50	-	-	84,22	44,50
Комбинированная схема с доизмельчением и дофлотацией промпродукта и выщелачиванием хвостов	84,02	44,30	1,40	0,20	85,42	44,50
Комбинированная схема с доизмельчением и дофлотацией промпродукта и выщелачиванием хвостов промпродуктового цикла (с замкнутым водооборотом)	84,10	44,00	1,60	0,20	85,70	44,20

Анализ полученных результатов показывает, что переход на замкнутый водооборот в промпродуктовом цикле обеспечивает снижение расхода собирателя на 10%, вспенивателя – на 12% при увеличении расхода извести на 20% (таблица 7.13). Основным экономическим эффектом достигается от сокращения расхода на электроэнергию на 30%.

С другой стороны, переход на замкнутый водооборот позволяет снизить потери воды на фильтрацию и испарение в общей схеме водооборота. Также важным ожидаемым эффектом является сокращение расхода кислоты или повышение извлечения меди в операции выщелачивания.

Таблица 7.13. Расходы реагентов и энергии на обогащение и водооборот в промпродуктовом цикле

Схема обогащения промпродукта	Расходы реагентов, г/т руды			Расход электроэнергии на водооборот, квтч/т
	AeroMX	МИБК	Известь	
Схема с доизмельчением и дофлотацией промпродукта и выщелачиванием хвостов промпродуктового цикла	3,2	4,1	300	2,34
Схема с доизмельчением и дофлотацией промпродукта и выщелачиванием хвостов (с замкнутым водооборотом)	2,9	3,6	360	1,60

Анализ результатов укрупненных флотационных исследований позволяет рекомендовать выбранный режим обогащения в условиях замкнутого внутреннего водооборота при поддержании рН оборотной воды в интервале от 10,2 до 10,4 при добавках извести по массе - до 100 г/м<sup>3</sup>, для создания условий, которые обеспечивают рациональную глубину обогащения промпродукта флотационным способом с последующей переработкой отходов флотации биогидрометаллургическим способом.

### Выводы к главе 7.

1. Анализ результатов лабораторных исследований процесса кондиционирования оборотных вод с использованием модельных растворов показывает, что при смешивании фильтратов хвостохранилища и стоков городских очистных сооружений протекают химические взаимодействия в режиме взаимного осаждения, приводящие к снижению концентрации ионов меди с 1,5 мг/л до 0,28 мг/л; олеатных ионов - с 6,0 мг/л до 0,7 мг/л.

2. Показано, что с повышением рН водной фазы при кондиционировании сточных вод сложного состава содержание меди непрерывно снижается. Полученная зависимость концентрации ионно-молекулярных форм олеиновой от рН имеет минимум в области рН от 6,5 до 7,2, что не противоречит термодинамическим расчетам физико-химического моделирования связывания олеатных ионов в олеат меди. Установлено, что при совместном кондиционировании сильнозагрязненных стоков за счет реализации механизма взаимного осаждения ионов меди, кальция и жирных

кислот можно одновременно снизить содержание меди до 0,3 мг/л и менее, а ионно – молекулярных форм олеиновой кислоты до 1 мг/л и менее.

3. Показано, что в качестве щелочного агента при осаждении меди и жирных кислот из смесей фильтратов хвостохранилища и стоков городских очистных сооружений могут быть использованы известь, каустическая сода или стоки золоотвала ТЭЦ, которые характеризуются среднещелочной реакцией среды ( $\text{pH} = 8,6$ ). Результаты исследований подтвердили данные лабораторных опытов в части применения извести и сточных вод золоотвала ТЭЦ, как реагентов, позволяющих регулировать  $\text{pH}$  жидкой фазы и более эффективно удалять жирные кислоты.

4. Результатами проведенных технологических исследований подтверждено, что эффективное удаление технических жирных кислот в операции смешивания фильтратов хвостохранилища и сточных вод городских очистных сооружений, достигается в интервале  $\text{pH}$  от 6,5 до 7,3. В качестве регулятора  $\text{pH}$  при этом использовали стоки золоотвала ТЭЦ с их долей 0,2 от объема фильтрата хвостохранилища, или 0,11 от общего объема (с учетом стоков городских очистных сооружений). При этом отмечается увеличение содержания тонкодисперсных твердых взвесей.

5. Лабораторными технологическими исследованиями показана возможность повышения эффективности операции соосаждения загрязняющих примесей, содержащихся в фильтрационных водах хвостохранилища, сточных водах городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ, при поддержании  $\text{pH}$  в интервале 7,5 – 7,8 добавками извести, с содержанием меди и жирных кислот, соответственно, 0,4 и 0,55 мг/л. Показано, что применение такой технологии повышает извлечение меди и молибдена в коллективном цикле на 1,1- 2,9%

6. Разработаны схема и режим замкнутого водооборота в цикле переработки промпродукта по комбинированной флотационно-гидрометаллургической схеме с регулированием  $\text{pH}$  на уровне 10,4-10,5 добавками извести в операциях обезвоживания питания выщелачивания и осветления оборотной воды. Укрупненными технологическими испытаниями на непрерывной измельчительно-флотационной установке показано, что использование замкнутого водооборота в промпродуктовом цикле обеспечивает снижение расхода собирателя на 10%, вспенивателя – на 12% и сокращение расхода электроэнергии на 30%.

## ГЛАВА 8. РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ СХЕМЫ И РЕГЛАМЕНТА КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОБОРОТНЫХ ВОД

Применяемая до 2012 г. схема водооборота предусматривала смешивание в насосной станции оборотного водоснабжения стоков отстойного прудка и фильтрационного канала хвостохранилища ГОКа Эрдэнэт. Соотношение этих потоков колебалось в интервале от 10:1 до 15:1. Фильтраты хвостохранилища в достаточно больших объемах использовать в схеме водооборота не получалось вследствие снижения технико-экономических показателей технологического обогатительного процесса.

В 2012 г. началось промышленное использование в схеме оборотного водоснабжения части стоков городских очистных сооружений, которые направлялись непосредственно в отстойный прудок хвостохранилища. Однако наблюдаемое снижение показателей флотационного обогащения потребовало поиска других схемных решений.

Основными задачами промышленных исследований являлись корректировка схемы и проверка эффективности регламента кондиционирования наиболее загрязненных стоков промышленной площадки ГОКа. К ним относятся фильтрационные воды хвостохранилища, карьерные и подотвальные воды, сточные воды городских очистных сооружений. В качестве критериев ионного состава использовались предельно-допустимые концентрации ионов меди и жирных кислот. Концентрации ионов железа и кальция также изучались, но главной целью разрабатываемой технологии было именно удаление ионов меди и жирных кислот.

Увеличение дебита оборотной воды предусмотрено необходимостью повышения объемов технологического производства на ГОКе Эрдэнэт (с 26 до 35 млн/т в год). Что достаточно сложно в Монголии, при ограничении потребления речной воды [14,31,77]. С учетом проведенных исследований была поставлена задача увеличения объемов, возвращаемых в водооборот фильтратов хвостохранилища и подотвальных вод и включения в схему водооборота очищенных стоков городских очистных сооружений.

Основной задачей и результатом исследований было определение рациональной схемы водооборота, в частности, точки введения дополнительных потоков в схему водооборота. Другой важной задачей было определение рациональных режимов



кондиционирования сильнозагрязненных стоков, вовлекаемых в схему водооборота, в режиме малореагентного регулирования.

### 8.1. Анализ показателей коллективной медно-молибденовой флотации при использовании расширенной схемы и регламента водооборота

Полупромышленные испытания коллективной медно-молибденовой флотации проводились на укрупненной флотационной установке ГОКа «Эрдэнэт», моделирующей полную схему флотационного обогащения медно-молибденовых руд (рисунок 8.1).

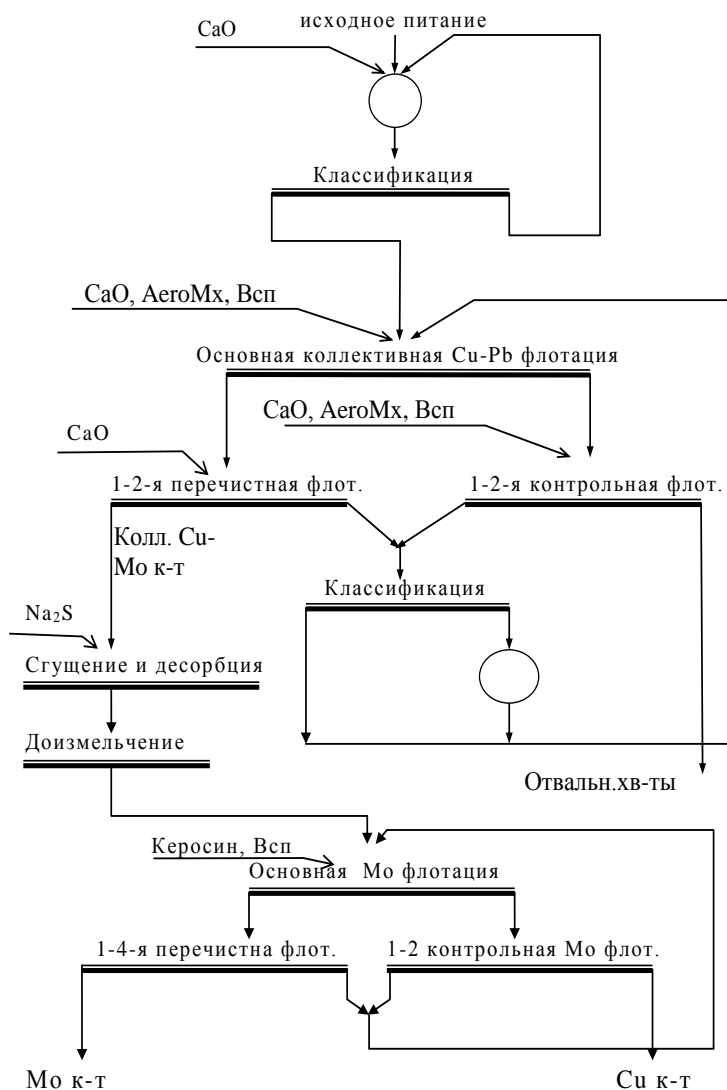


Рисунок 8.1 - Схема циклов коллективной и селективной флотации при полупромышленных испытаниях

Схема обогащения, которая применяется на 5 секции обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт», соответствует схеме рудоподготовки и коллективной флотации медно-молибденовых руд (рисунок 8.1).

Согласно технологической карте исходная руда предварительно дробилась до крупности – 12 мм и измельчалась до крупности 67% класса – 74 мкм. Схема включала основную, две перечистные и две контрольные операции коллективной флотации.

Промпродукты флотационной схемы доизмельчались и направлялись в голову процесса. Коллективный медно-молибденовый концентрат обрабатывался сернистым натрием для десорбции собирателя, доизмельчался и направлялся в цикл молибденовой флотации. Селективная схема молибденовой флотации включала основную, две контрольные и четыре перечистные операции. В результате селективной флотации получали готовый молибденовый и медный концентраты.

Установка непрерывного действия имеет в своем составе щековую (СМ-165А) и валковую дробилки, установленные последовательно. На разгрузке валковой дробилки установлен инерционный грохот ГИЛ-11. А также шаровую мельницу МШР 90\*90, гидроциклон ГЦ-50, десятикамерную флотационную машину 94Б-ФЛ, мельницу доизмельчения промпродукта коллективного цикла МЛ-40 с гидроциклоном ГЦ-50, мельницу доизмельчения коллективного концентрата МЛ-40, механические импеллерные флотационные машины для проведения операций молибденового цикла.

Оборотная вода отбиралась из указанных источников, смешивалась в определенной пропорции и выстаивалась в продолжении 12 часов, что соответствовало предполагаемому времени пребывания оборотной воды в промышленных резервуарах или емкостях. Прошедшая кондиционирование оборотная вода далее смешивалась со сливом осветлительного прудка хвостохранилища и подавалась в операции измельчения и в желоба приема и транспортирования пенных продуктов.

Учитывая задачу выбора режимов смешивания и кондиционирования сильнозагрязненных стоков со стоками прудка хвостохранилища было необходимо установить влияние на ионный состав оборотных вод и показатели флотации отдельных загрязненных стоков. При проведении исследований также были поставлены флотационные опыты, в которых при подготовке оборотной воды очистка фильтратов хвостохранилища проводилась с использованием ранее предложенной

сорбционной технологии и очистки на фильтре из мелкодробленых карбонатных пород (карбонатная очистка).

Анализируя полученные результаты (таблица 8.1), можно сделать вывод, что предварительное смешивание сточных вод сложного состава в разработанном режиме кондиционирования позволяет поддерживать концентрацию ионов меди и жирных кислот на уровне 0,18 и 0,4 мг/л, а добавление в эту смесь стоков золоотвала энергоцеха способствует уменьшению концентраций ионов меди и жирных кислот в оборотных водах до 0,14 и 0,25 мг/л [143].

Таблица 8.1. Содержание ионов металлов, бикарбонатных ионов в отдельных водных потоках и объединенной оборотной воде [138]

№	Водный поток	pH	Содержание, мг/л				
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ЖК
1	На сливе прудка хвостохранилища и фильтрационной воде	7,4	185,0	55,2	0,16	184,0	0,1
2	С карбонатной доочисткой фильтратов	7,6	170,0	45,0	0,15	190,0	0,1
3	С сорбционной доочисткой фильтратов	7,3	188,0	56,0	0,12	178,2	0,1
4	С добавлением в фильтраты в соотношении 1:0,8 сточных вод городских очистных сооружений	7,4	165,2	49,1	0,18	170,2	0,4
5	С добавлением в фильтраты в соотношении 1:0,2 сточных вод золоотвала ТЭЦ	7,8	198,5	57,5	0,25	179,4	0,1
6	С добавлением в фильтраты в соотношении 1:0,8:0,2 сточных вод городских очистных сооружений и стоков золоотвала ТЭЦ, соответственно	7,7	183,3	56,0	0,14	181,1	0,25

Из данных в таблице 8.1 следует, что предварительное смешивание сильнозагрязненных стоков сложного состава не позволяет достичь тех же результатов по содержанию ионов меди, которые достигаются при использовании для очистки фильтрационных вод хвостохранилища сорбционной технологии. Они сопоставимы с результатами, когда применяется использование доочистки сильнозагрязненных сточных вод с использованием карбонатной доочистки [146].

При проведении исследований был применен рентгенофлуоресцентный и химический анализ осадков операции кондиционирования сильнозагрязненных стоков. Полученные результаты показали, что осадки имеют карбонатно-силикатно-органический состав и характеризуются отличающимся содержанием меди (таблица 8.2). Наибольшее содержание меди в осадках (илах) наблюдается при использовании режима смешивания в соотношении 1:0,8:0,2 следующих водных потоков: фильтраты, сточные воды городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ, соответственно.

Таблица 8.2. Химический состав осадков операции совместного кондиционирования сильнозагрязненных стоков

№	Режим кондиционирования	Массовая доля металлов, %		Массовая доля кислотных остатков, %		
		меди	железа	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Si <sub>n</sub> O <sub>m</sub> <sup>k-</sup>	ОГ
1	Смесь фильтратов хвостохранилища и сточных вод городских очистных сооружений в соотношении 1:0,8	0,25	0,14	26,7	18,3	0,9
2	Смесь фильтратов хвостохранилища и сточных вод золоотвала ТЭЦ в соотношении 1:0,2	0,4	0,15	21,8	23,9	0,1
3	Смесь фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в соотношении 1:0,8:0,2, соответственно	0,55	0,16	25,5	19,1	1,5

Достигнутые результаты по уровню очистки и снижению концентрации нежелательных примесей в оборотной воде привели к ожидаемым положительным результатам флотационного обогащения. Наибольшее извлечение меди и молибдена было получено при очистке фильтратов хвостохранилища методом сорбции (таблица 8.3, опыт 3). Высокая степень очистки была достигнута при смешивании сильнозагрязненных стоков в заданном соотношении (таблица 8.3, опыт 6).

Данные, приведенные в таблице 8.3, показывают, что по сравнению с другими режимами проведение процесса флотации на оборотной воде, состоящей из смеси слива прудка хвостохранилища, фильтрационных вод хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ, позволяет получить хорошие результаты [138].

Таблица 8.3. Результаты испытаний по обогащению медно-молибденовых руд с использованием расширенной схемы водооборота

№	Состав оборотной воды при измельчении и коллективной флотации	Извлечение в товарный концентрат, %		Содержание в товарном концентрате, %	
		Медь	Молиб.	Медь	Молиб.
1	Смесь слива прудка и фильтрата хвостохранилища	84,4	35,3	21,5	49,5
2	После карбонатной доочистки фильтратов	84,9	36,0	21,8	49,8
3	После сорбционной доочистки фильтратов	85,4	36,3	21,8	49,9
4	Смесь фильтратов хвостохранилища и сточных вод городских очистных сооружений в соотношении 1:0,8	84,8	35,7	21,1	49,0
5	Смесь фильтратов хвостохранилища и сточных вод золоотвала ТЭЦ в соотношении 1:0,2	84,2	35,0	21,6	49,5
6	Смесь фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в соотношении 1:0,8:0,2, соответственно	85,2	36,0	21,6	49,5

Из результатов проведенных испытаний, представленных в таблице 8.3, видно, что концентраты более высокого качества (содержание меди составляет 21,6%, молибдена – 49,5%) и большее извлечение меди и молибдена (извлечение меди в концентрат составляет 85,2%, молибдена – 36%) получают при применении технологии кондиционирования, предусматривающей смешивание в соотношении 1:0,8:0,2 следующих водных потоков - фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ, соответственно. Представленные результаты сопоставимы с результатами, получаемыми при использовании технологии кондиционирования, предполагающей применение сорбционной очистки фильтратов, что более затратно по сравнению с другими технологиями кондиционирования, прошедшими испытания [138].

Как показали результаты дальнейших исследований, сорбционная технология требует тонкой очистки загрязненных стоков по ступенчатой технологии с применением фильтрации на песковых ловушках и механических фильтрах. При этом было показано, что процессы очистки идут медленно и сопровождаются затруднениями при регенерации фильтрующих приспособлений.

Предварительный расчет технико-экономической эффективности показал, что использование сорбционной технологии для очистки фильтратов нецелесообразно.

Поэтому, после сравнения всех вариантов отделом ООС и МГГУ для ГОКа «Эрдэнэт» была рекомендована технология кондиционирования оборотных вод, полученных смешиванием фильтрационных вод со сточными водами городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ [138]. В соответствии с результатами проведенных полупромышленных испытаний рекомендованная схема и технологический регламент кондиционирования применительно к сточным водам промышленного узла ГОКа Эрдэнэт включали кондиционирование водного потока, полученного в результате смешивания фильтрационных вод со сточными водами городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ. При таком формировании оборотной воды – смешивании потоков в приблизительной пропорции 1:0,8:0,2 удавалось поддерживать рН на уровне 6,9 – 7,3, чем достигалось существенное снижение концентрации ионов меди и жирных кислот в очищенных водных потоках и в целом в оборотной воде [147,207].

## **8.2. Разработка и испытания схемы и регламента малореагентной технологии кондиционирования загрязненных стоков**

Дальнейшее развитие схемы и регламента водооборота было обусловлено внешними факторами и задачей увеличения поступления на обогатительную фабрику оборотной воды, источником которой могли быть ранее сбрасываемые в окружающую гидросистему избыточные стоки городских очистных сооружений. Суть внешних факторов сводилась к росту дебита и ухудшению эффективности очистки стоков городских очистных сооружений. В этих условиях мольное соотношение концентраций растворенной меди и жирных кислот существенно уменьшалось и не обеспечивало связывания обоих компонентов в олеаты меди. Поэтому в технологию безреагентной взаимоочистки сильнозагрязненных стоков было необходимо внести изменения. Предложенные режим и схема водооборота, которая приведена на рисунке 8.4, предполагают предварительное смешивание сточных вод золоотвала ТЭЦ городских очистных сооружений. После этого объединенный сток направляется в основной фильтрационный канал, где смешивается с фильтратом хвостохранилища. Схема предусматривает полное использование сточных вод городских очистных сооружений и не предусматривает дебалансного сброса в окружающую гидросистему.



в диапазоне величины рН = 7,3 – 7,9, что возможно при использовании в качестве щелочного агента сточных вод золоотвала ТЭЦ и добавок извести (СаО).

Дальнейшие исследования проводились непосредственно на действующем регламенте водооборота, который использовал рекомендованную схему кондиционирования сильнозагрязненных стоков.

В процессе совершенствования технологии очистки сильнозагрязненных стоков была апробирована методика регулирования рН в фильтрационном канале добавками извести. В соответствии с результатами ранее проведенных исследований задатчик системы регулирования рН жидкой фазы в операции взаимного осаждения насыщенных медью фильтратов и насыщенных жирнокислотными соединениями стоков городских очистных сооружений был отрегулирован на величину рН= 7,8.

Результаты анализа ионно-молекулярного состава оборотной воды показали, что применением технологии малореагентного кондиционирования удается получить требуемые показатели. Так концентрация ионов меди в этих условиях была снижена до 0,22 мг/л, а концентрация жирнокислотных соединений уменьшилась до 0,35 мг/л (таблица 8.4). Такие концентрации вполне удовлетворяют требованиям к оборотной воде, согласно которым предельная допустимая технологическая концентрация ионов меди и жирных кислот составляет 0,35 и 0,6 мг/л

Таблица 8.4. Содержание ионно-молекулярных форм в отдельных стоках и в оборотной воде в промышленных испытаниях

Условия кондиционирования	рН	Концентрация ионов, мг/л			
		Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	ЖК
Смесь фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в соотношении 1:0,8:0,2, соответственно	6,8 – 7,3	0,3 – 0,5	0,1 – 0,3	180-213	0,4-0,7
	7,15	0,4	0,2	192	0,54
Смесь фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в соотношении 1:0,8:0,2 с регулировкой рН известью	7,3 - 7,9	0,2 – 0,25	0,05 – 0,1	200-275	0,3-0,4
	7,78	0,22	0,075	234	0,5



Полученные результаты послужили основанием для проведения промышленных испытаний усовершенствованной технологии кондиционирования загрязненных стоков.

Промышленные испытания, проведенные в течение 1 месяца по разработанной схеме обогащения руд на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт» с использованием оборотной воды, полученной по расширенной схеме водооборота, включающей предварительное смешивание фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в заданном соотношении и регулировании рН среды известью, показали, что технологические показатели обогащения медно-молибденовых руд улучшаются в сравнении с проектной схемой расширения системы оборотного водоснабжения (таблица 8.5) [139].

Таблица 8.5. Показатели коллективной флотации при промышленных испытаниях расширенной схемы водооборота с совместным кондиционированием сильнозагрязненных стоков

Режим кондиционирования оборотных вод	рН кондиционирования	Концентрация ионов в сливе фильтрационного канала		Содержание Cu в коллект. конц-те, %	Извлечение Cu в коллект. конц-т, %	Извлечение Mo в коллект. конц-т, %
		меди	жирных кислот			
Смешивание фильтратов с стоками городских очистных сооружений	$\frac{6,2-7,0}{6,78}$	$\frac{0,3-0,95}{0,62}$	$\frac{1,0-3,0}{1,8}$	21,5	85,1	47,5
Смешивание фильтратов с стоками городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ	$\frac{6,3-7,6}{7,2}$	$\frac{0,25-0,65}{0,48}$	$\frac{0,8-1,8}{1,5}$	21,8	85,5	45,0
Смешивание фильтратов с стоками городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ при добавках извести	$\frac{7,5-7,9}{7,78}$	$\frac{0,2-0,45}{0,3}$	$\frac{0,6-1,0}{0,74}$	22,0	85,9	48,5

Показатели процесса обогащения медно-молибденовой руды, которые приведены в таблице 8.5, достигнутые при испытаниях расширенной схемы и регламента оборотного водоснабжения, показывают, что за счет повышения флотуемости медных и молибденовых минералов, а также снижения флотуемости пирита и породобразующих минералов, удается на 0,5% повысить качество

коллективного концентрата, на 0,8 -1% и повысить извлечение в него меди и молибдена.

В завершении используемой схемы обогащения, в цикле селекции, было отмечено повышение извлечения меди и молибдена на 0,8 – 1,0 % и улучшение качества товарных концентратов (таблица 8.5).

В конечном итоге анализ результатов обогащения показал, что применение разработанного регламента позволяет повысить извлечение меди и молибдена в товарные концентраты на 0,35 и 0,5% соответственно (таблица 8.6).

Таблица 8.6. Показатели оборотных вод и процесса обогащения при использовании различных схем организации водооборота при промышленных испытаниях

№	Организация водооборота	Содержание в ОВ, мг/л		Содержание в товарных конц-тах, %		Извлечение в товарные конц-ты, %	
		Cu <sup>2+</sup>	RCOO-	Cu	Mo	Cu	Mo
1	Схема (исходная) с подачей городских сточных вод в прудок хвостохранилища	0,6	1,1	20,5	49,1	85,69	39,58
2	Схема (разработанная) со смешиванием фильтрата хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ с регулировкой pH известью	0,25	0,4	20,9	49,6	86,04	40,08

Включение стоков городских очистных сооружений и подотвальных вод в систему водооборота ГОКа существенно увеличивает ее емкость. Общий годовой расход оборотной воды при использовании расширенной схемы водооборота увеличивается на 13,04 млн. м<sup>3</sup> в год, что составляет 17,0% от текущего (таблица 8.7) [139].

Таблица 8.7. Объем оборотных вод по проектной и разработанной схемам

Применяемая организация водооборота	Объем оборотных вод, млн. м <sup>3</sup> /год,	Прирост дебита, %
Схема с объединением слива прудка хвостохранилища и фильтратов хвостохранилища	74,5	0
Схема (проектная) с подачей хозяйственно-бытовых сточных вод в прудок хвостохранилища	82,04	10,1
Схема с предварительным смешиванием фильтрата хвостохранилища, хозяйственно-бытовых сточных вод и стоков золоотвала ТЭЦ	87,54	17,0

Такой прирост объема оборотной воды, достигаемый без снижения ее технологических свойств, обеспечивает аналогичный прирост производительности фабрики, что обеспечивает возможность интенсификации производства на КОО «Предприятия Эрдэнэт» без увеличения потребления воды из природных источников [42].

Таким образом, предложенные схема и регламент кондиционирования оборотных вод на ГОКа «Эрдэнэт» дают возможность, во-первых снизить вовлечение речной воды, во-вторых - сократить потери ценных компонентов при переработке медно-молибденовых руд, в-третьих - снизить концентрации и сброс нормируемых компонентов загрязнений в окружающую среду. Разработанный технологический регламент водооборота, предусматривающий кондиционирование сильнозагрязненных стоков сложного состава, был включен в техническое задание на проект эксплуатации хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт».

### **8.3. Промышленное освоение расширенной схемы и регламента водооборота**

По результатам проведенных исследований и испытаний было разработано «Техническое задание на проект расширения системы оборотного водоснабжения на ГОКе предприятия «Эрдэнэт», включающего «Разработка схемы и регламента включения в схему водооборота стоков городских очистных сооружений без снижения показателей флотации» (приложение 3). Согласно заданию и проекту основными источниками оборотной воды являются слив пруда хвостохранилища и слив фильтрационного канала. В отстойном пруде хвостохранилища (рисунок 8.3) происходит осветление хвостовой пульпы с последующим возвратом их на обогатительную фабрику. В пруде аккумулируются воды, образованные за счет отстаивания хвостов обогатительной фабрики.

Площадь отстойного пруда составляет более 540 га, объем пруда 30,5 млн. м<sup>3</sup>, максимальная глубина составляет 15,8 м. В данном пруде обеспечивается осветление необходимого количества оборотной воды, которая возвращается в технологический процесс на фабрику. Подъем воды в отстойном пруде хвостохранилища, наиболее существенный в зимний период, происходит за счет вытеснения воды хвостовыми

отложениями и аккумуляции поверхностного водопритока с водосборной площади хвостохранилища.

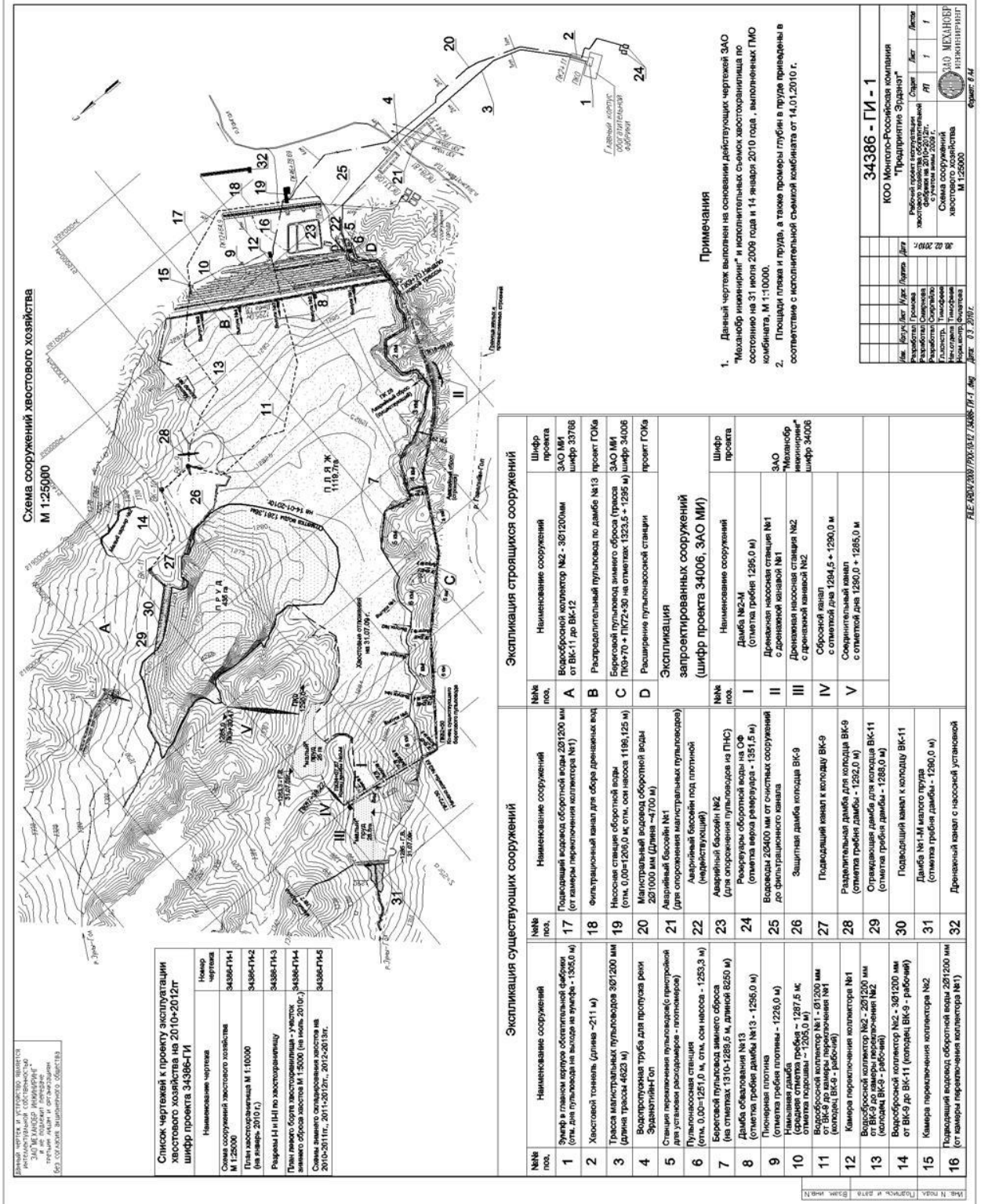


Рисунок 8.3. План-схема хвостового хозяйства и оборотного водоснабжения ГОКа Эрдэнэт

Регулирование уровня воды в пруде хвостохранилища производится путем изменения забора оборотной воды из коллекторов, производимого с помощью задвижек, установленных на подводящих водоводах к насосам оборотной воды.

Средний объем стоков очистных сооружений, попадающих в фильтрационный канал, оценивается в 5,04 млн.м<sup>3</sup>/год. Фильтрационный канал №1 (основной) обеспечивает сбор подземного фильтрационного потока хвостохранилища, а также поверхностного водного стока, который поступает в канал из дренажной канавы дамбы. В фильтрационный канал №1 согласно разработанному регламенту производится сброс стоков городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ. Ширина канала составляет 5,0 м, его длина - 1265 м, а откосы канала соотносятся как 1:2. Максимальная глубина канала составляет 11 м.

Воды фильтрационного канала №1 поступают во всасывающий коллектор промежуточных насосов, которые далее закачивают очищенные фильтрационные и другие воды во всасывающий коллектор насосной станции оборотной воды.

Фильтрационный канал №2, снабженный насосной установкой, располагается ниже насосной станции оборотной воды в сторону р. Хангал. Он используется для сбора фильтрационных вод от промышленной площадки установки выщелачивания, включая отвалы руды, прошедшей стадию выщелачивания, и возврата этих вод в систему оборотного водоснабжения через фильтрационный канал №1.

В фильтрационный канал №1 были направлены водоводы от городских очистных сооружений для сброса очищенных стоков. Для перекачивания оборотных вод из фильтрационного канала №2 в фильтрационный канал №1 использовались дренажные насосы.

Таким образом, фильтрационные каналы №1 и №2 обеспечивают перехват фильтрационных вод хвостохранилища и отвалов установки выщелачивания и исключают загрязнение нижележащих естественных водоемов. Фильтрационный канал №1 используется в качестве емкости для сбора и малореагентного кондиционирования сильнозагрязненных оборотных вод.

Эксплуатация фильтрационных каналов включает очистку от ила и восстановление оплывших и нарушенных откосов посредством их планировки. Очистка канавы и планировочные работы производят, используя драглайн и бульдозеры. Фильтрационный канал №1 периодически очищается от илов драглайном.

Для определения эффективности разработанной схемы был составлен водный баланс системы водоснабжения. При его составлении учитывался объем возвращающейся на фабрику оборотной технологической воды, которая поступает в хвостохранилище с хвостами флотации, аккумуляция поверхностного водопритока с водосборной площади хвостохранилища и сброс стоков. При расчете баланса использовались фактические данные о поступлении и отведении оборотной воды по данным расходомеров. Достоверных данных о величине испарения воды с поверхности хвостохранилища нет и эта величина принималась равной проектной ввиду незначительного изменения площади отстойного прудка.

Осветленная вода из отстойного пруда хвостохранилища через водосбросные сооружения поступает в насосную станцию оборотной воды, где смешивается со стоками фильтрационного канала №1 и рабочими насосами подается в резервуары оборотной воды обогатительной фабрики.

Для определения фактического расхода фильтрационных вод хвостохранилища, поступающих в насосную станцию оборотной воды и на фабрику, использовались данные расходомеров в насосной станции оборотной воды на напорном водоводе от дренажных насосов и данные расходомеров, находящихся на водоводах очистных сооружений.

Для осуществления контроля за технологическим процессом осветления и оборота осветленной воды на хвостохранилище определяют давление в насосной станции оборотной воды на напоре насосов и на магистральных водоводах на выходе из насосной станции и на входе оборотной воды на фабрику. Одновременно контролируется объем оборотной воды, подаваемой из фильтрационного канала, в насосную станцию. Контроль за технологическим процессом кондиционирования сильнозагрязненных оборотных вод в фильтрационном канале №1 производится путем поддержания расхода извести, обеспечивающего поддержание заданного рН среды.

В соответствии с результатами проведенных исследований задатчик системы регулирования рН жидкой фазы в фильтрационном канале для обеспечения наилучших условий взаимного осаждения насыщенных медью фильтратов и насыщенных жирнокислотными соединениями стоков городских очистных сооружений был отрегулирован на величину рН= 7,8.

В период промышленной эксплуатации расширенной схемы водооборота проводился периодический контроль параметров как исходных и очищенных вод, так и показателей обогащения медно-молибденовых руд. Регулярно проводилось определение химического состава водной фазы пульпы и оборотной воды, включая слив фильтрационного канала №1, включая измерение концентрации применяемых реагентов (технической извести).

Итогом проведенных работ стало существенное увеличение объемов оборотных вод на обогатительной фабрике, обеспечивающих увеличение ее производительности. Результаты промышленной эксплуатации показали, что применение разработанной схемы водооборота позволило в сравнении с ранее действовавшей схемой повысить дебит оборотных вод на 17%, что подтвердили результаты промышленных испытаний.

Результаты сравнения показателей промышленной эксплуатации внедренной флотационной схемы обогащения медно-молибденовых руд месторождения «Эрдэнэтийн-Овоо» на ГОКе «Эрдэнэт» подтвердили результаты промышленных испытаний. Полученные данные, представленные в таблице 8.8, показывают улучшенные показатели обогащения медно-молибденовых руд при применении оборотной воды, полученной по расширенной схеме водооборота, предусматривающей предварительное смешивание фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в заданном соотношении их объемов при регулировке рН известью в сравнении с проектной схемой расширения системы оборотного водоснабжения.

Как видно из данных таблицы 8.8 лучшие показатели обогащения достигаются при использовании проектной и разработанной схем водооборота. Но применение схемы со смешиванием фильтрационных вод хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ, при регулировке рН известью позволяет повысить качество медного и молибденового концентрата, соответственно, на 0,4 и 0,5%, и извлечение меди и молибдена, соответственно на 0,35 и 0,5%. Представленные результаты соответствуют данным, полученным в ходе полупромышленных испытаний (приложение 2), что говорит о надежности разработанного регламента и отсутствии негативных эффектов, связанных с накоплением тех или иных компонентов в оборотной воде. В настоящее время разработанный регламент увеличения водооборота на ГОКе «Эрдэнэт» освоен в

полном объеме и обеспечил повышение производительности предприятия за прошедшие годы на 20%.

Таблица 8.8. Содержание нежелательных компонентов в оборотной воде (ОВ) и показатели процесса обогащения при промышленной эксплуатации различных схем организации водооборота

№	Схема организованного водооборота	Содержание в ОВ, мг/л		Содержание в товарных концентратах, %		Извлечение в товарные концентраты, %	
		Cu <sup>2+</sup>	ЖК	Cu	Mo	Cu	Mo
1	Схема (ранее действовавшая) с объединением слива прудка и фильтратов хвостохранилища	0,65	0,25	21,5	49,0	86,23	36,3
2	Схема (проектная) с дополнительной подачей сточных вод городских очистных сооружений в прудок хвостохранилища	0,55	1,35	20,5	49,1	85,01	35,5
3	Схема (разработанная) со смешиванием фильтрационных вод хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ при регулировке рН известью	0,25	0,45	21,9	49,6	86,58	36,8

Экономическая оценка результатов работы предусматривала сравнение данных процесса обогащения при прежней схеме, включающей объединение слива прудка и фильтратов хвостохранилища (таблица 8.8, схема 1) с предлагаемой схемой, в соответствии с которой смешивание водных потоков: фильтрата хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ, происходит в фильтрационном канале при регулировке рН известью (таблица 8.8, схема 3). В качестве сравниваемых параметров учитывался только прирост извлечения меди и молибдена в товарные концентраты (0,35 и 0,5%).

В качестве затрат на расширение системы водооборота принимались во внимание затраты на систему дозирования извести, удаления и складирования илов и затраты на реагенты (известь). Результаты расчетов определили годовой экономический эффект от внедрения расширенной схемы водооборота с узлом



малореагентного кондиционирования сильнозагрязненных стоков в размере 650,2 тыс. долларов США

#### **8.4. Оценка экологического результата от промышленного применения схемы и технологического регламента оборотного водоснабжения**

Применение новой схемы и регламента водооборота предполагает риски увеличения сброса меди и железа из фильтрационного канала в окружающую среду и ставит задачу утилизации или хранения медьсодержащих илов фильтрационного канала.

Проводимый химический анализ твердой фазы – илов и водной фазы показал, что в илах фильтрационного канала происходит существенно большее накопление меди, что обусловлено увеличением, как степени улавливания, так и общего объема входящих медьсодержащих вод. Количество осаждаемой меди вдвое превышает аналогичное количество при использовании прежней схемы с подачей стоков городских очистных сооружений в отстойный прудок хвостохранилища. По ранее используемой схеме медь практически не концентрировалась в илах фильтроканала и ее содержание составляло около 0,028%. После подачи сточных вод городских очистных сооружений в фильтрационный канал, добавок извести для поддержания рН среды в нем с целью связывания ионов меди в малорастворимые соединения концентрация ионов меди в фильтратах увеличилась с 0,28 до 0,45% (таблица 8.9).

Илы такого состава могут быть переработаны с извлечением дополнительной меди по технологии выщелачивания – осаждения при условии разработки технологии связывания и удаления образующихся органо-минеральных соединений. Вероятным путем разрушения таких соединений является их естественное окисление в контакте с атмосферой. На сегодняшний день получаемые илы складываются на специально подготовленной площадке, где проводится их окисление в естественных условиях.

Снижение содержания меди, органических веществ и других нормируемых компонентов кондиционируемых вод в фильтрационном канале пропорционально снижает концентрации этих веществ в приповерхностных водах, распространяющихся в нисходящем гидрогеологическом ареале гидротехнических сооружений ГОКа Эрдэнэт (таблица 8.10).

Таблица 8.9. Химический состав илов фильтрационного канала

№	Схема водооборота	Объем образ. илов, м <sup>3</sup> /год	Концентрация, %				
			Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	CaO	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub>
1	Безреагентное кондиционирование сточных вод отвалов ТЭЦ и городских очистных сооружений, фильтрационных вод хвостохранилища,	2300	0,28	1,60	15,0	29,0	20,1
2	Расширенная схема водооборота с кондиционированием сточных вод отвалов ТЭЦ и городских очистных сооружений, фильтрационных вод хвостохранилища, с применением извести	2500	0,45	1,50	19,9	42,2	8,1

Таблица 8.10. Содержание нормируемых компонентов, находящихся в водных потоках и попадающих в окружающую гидросистему

№	Нормируемый компонент	ПДК компонента, мг/л	Содержание нормируемых компонентов в приповерхностных водах, мг/л		Уровень снижения концентрации и сброса
			Проектная схема	Разработанная схема	
1	Железо общее	0,30	0,52	0,44	на 15%
2	Медь (Cu <sup>2+</sup> )	1,00	1,55	0,75	в 2,1 раза
3	Молибден (Mo <sup>2+</sup> )	1,00	0,55	0,47	на 15 %
4	Технические жирные кислоты	1,00	1,6	0,5	в 2,7 раза

Как видно из данных таблицы 8.11, снижение концентраций меди(II), молибдена(IV), железа(III) в не улавливаемых стоках фильтроканала, ведет к снижению сверхнормативного сброса с грунтовыми водами нормируемых загрязняющих веществ. Экологический эффект от реализации разработанной схемы оборотного водоснабжения повышается.

Анализ большого массива данных проводимых в 2013-2016 гг. опробований показал, что в результате внедрения разработанной технологии кондиционирования оборотных вод ГОКа «Эрдэнэт» наблюдается устойчивое снижение концентраций вредных веществ, включая медь, железо, ПАВ и других органических соединений на 15 – 20% (приложение 4).

Таблица 8.11. Сброс нормируемых компонентов в водных потоках, попадающих в окружающую среду

№	Наименование вещества	Сброс, кг/сутки		Уровень снижения сброса
		Проектная схема	Разработанная схема	
1	Железо общее	1,71	1,36	20%
2	Медь	4,35	3,47	20%
3	Молибден	1,4	1,2	15 %
4	ПАВ и органические вещества	2,4	2,05	15%

Можно сделать вывод о том, что использование метода малореагентного кондиционирования вод сложного состава позволяет снизить содержание меди, железа, ПАВ и органических веществ, находящихся в молекулярной и ионной формах, в оборотной воде, что уменьшает сброс нормируемых вредных компонентов в окружающую гидросистему.

### **Выводы к главе 8.**

1. Разработаны схема и технологический регламент кондиционирования сильнозагрязненных сточных вод промышленного узла ГОКа «Эрдэнэт», которые предусматривают операцию совместного кондиционирования водных потоков: фильтрационные воды, сточные воды городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ. Включенное в технологический регламент смешивание фильтрационных вод хвостохранилища со сточными водами городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ в пропорции 1:0,8:0,2 обеспечивает поддержание концентрации ионов меди и жирных кислот в оборотных водах на уровне 0,25 и 0,4 мг/л.

2. Промышленные испытания технологии совместного кондиционирования водных потоков: фильтрационные воды, сточные воды городских очистных сооружений и золоотвала проведены с применением регулирования рН в фильтрационном канале добавками извести для поддержания рН = 7,8. Применение технологии малореагентного кондиционирования с регулированием рН известью позволяет снизить концентрацию ионов меди в стоках фильтрационного канала до 0,35 мг/л, а концентрацию жирнокислотных соединений - до 0,72 мг/л. Концентрация ионов меди и жирнокислотных соединений в оборотных водах была снижена до 0,25 мг/л и 0,45 мг/л соответственно, что ниже граничных концентраций (0,3 и 0,5 мг/л).

3. Разработанный регламент увеличения водооборота на ГОКе «Эрдэнэт» освоен в полном объеме. В ходе промышленной эксплуатации разработанных расширенной схемы, регламента оборотного водоснабжения показано, что применение технологии малоореагентного кондиционирования вод сложного состава позволяет повысить качество товарного медного концентрата на 0,4%, молибденового концентрата - на 0,6%, и извлечение меди на 0,35%, молибдена - 0,5%. Годовой экономический эффект от снижения потерь ценных компонентов в условиях применения разработанной схемы и регламента водооборота составил 650,2 тыс. долларов США.

4. При использовании расширенной схемы водооборота общий дебит технической оборотной воды возрастает на 13,04 млн. м<sup>3</sup> в год, что составляет 17% от текущего уровня. Увеличение дебита технической воды обеспечивает повышение производительности фабрики, что соответствует планам интенсификации производства на КОО «Предприятия Эрдэнэт».

5. Химический анализ осадков, получаемых в операции кондиционирования сильнозагрязненных стоков, показал, что они имеют карбонатно-силикатно-органический состав и характеризуются содержанием меди 0,45%. Наибольшее содержание меди в осадках наблюдается при применении режима, предусматривающего добавление в сточные воды городских очистных сооружений, смешанные с фильтратами хвостохранилища и золоотвала ТЭЦ, извести при рН 7,5-7,8. Для утилизации илов перспективна технология выщелачивания с предварительным окислением металлоорганических соединений.

6. При применении разработанного технологического регламента водоподготовки снижается содержание тяжелых металлов в грунтовых водах. Использование разработанной схемы и режима водоподготовки позволило уменьшить в приповерхностных водах в долине реки Зуна-Гол содержание меди в 2,1раза, жирных кислот – в 2,7 раза. За счет снижения концентрации растворенной меди, железа, молибдена и жирных кислот сброс загрязняющих веществ по ГОКу «Эрдэнэт» снизился на 15-20%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований дано решение актуальной научной проблемы развития научных основ малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава при обогащении медно-молибденовых руд в условиях дефицита водных ресурсов, обеспечившее сокращение потерь меди и молибдена и сокращение потребления природной воды.

### Основные выводы

1. Установлены общие закономерности формирования состава жидкой фазы оборотной воды и флотационной пульпы при обогащении медно-молибденовых руд, заключающиеся в накоплении ионов металлов: меди, кальция, железа, а также молибдат - ионов, сульфат-ионов, хлорид - ионов, жирных кислот и других компонентов, вносимых фильтрами хвостохранилища и отвалов, стоками промышленных и городских очистных сооружений и других загрязненных стоков сложного состава, вовлекаемых в водооборот в условиях дефицита водных ресурсов.

2. На основании статистического анализа корреляционных связей между извлечением меди и молибдена, качеством получаемых концентратов и концентрациями ионно-молекулярных компонентов оборотных вод, а также термодинамического моделирования процессов взаимодействия этих компонентов водной фазы с поверхностью минералов, установлена совокупность параметров, вызывающих модификацию состояния поверхности и изменение флотационных свойств молибденита, пирита и нерудных минералов, приводящих к снижению показателей обогащения медно-молибденовых руд.

2. Термодинамическими расчетами и результатами спектрального анализа поверхности установлен эффект активации молибденита содержащимися в водной фазе пульпы ионами меди в интервале рН от 7,3 до 8,6 и при концентрации катионов меди более 0,175 мг/л, заключающийся в образовании сульфидов меди по обменно-окислительной реакции, приводящий к увеличению количества закрепившегося собирателя и флотируемости минерала в коллективном цикле, а с другой стороны, приводящий к уменьшению контрастности флотационных свойств рудных минералов

и снижению селективности их разделения, что обуславливает общий негативный эффект на конечные технико-экономические показатели.

3. С использованием термодинамических расчетов и спектрального анализа установлен механизм и закономерности гидрофилизации молибденита в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод с повышенными концентрациями ионов кальция, заключающиеся в образовании на его поверхности в условиях измельчения в интервале рН 8,0 - 9,0 молибдата кальция, а при повышении рН среды более 10 в коллективной флотации - перехода молибдата кальция в карбонат кальция вследствие замещения анионов молибденовой кислоты карбонатными ионами, что препятствует закреплению собирателя и приводит к снижению флотиремости молибденита в операции коллективной флотации.

4. Установлены закономерности процесса гидрофобизации кальциевых и магниевых породообразующих минералов в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод сложного состава с повышенными концентрациями предельных и непредельных жирных кислот, определяющие взаимосвязь между рН среды, содержанием органических компонентов и составом поверхности основных гипергенных породообразующих минералов в условиях измельчения и коллективной флотации, проявляющаяся в том, что в интервале рН от 8,0 до 10,3 и при концентрации жирнокислотных соединений в водной фазе пульпы от 0,22 до 1,8 мг/л происходит образование и закрепление на поверхности нерудных минералов олеатов кальция, что приводит к повышению их флотиремости и ухудшению показателей коллективной медно-молибденовой флотации.

5. Установлены причины снижения показателей обогащения медно-молибденовых руд и увеличения расхода собирателя при флотации в нейтральной и слабощелочной средах в интервале рН 7 – 9,5, заключающиеся во взаимодействии содержащихся в жидкой фазе пульпы катионов меди и железа с основным компонентом применяемого собирателя AeroMX-5140 - аллиловым эфиром амилксантогеновой кислоты, приводящим к снижению активности собирателя вследствие образования не склонных к адсорбции на сульфидных минералах металл-органических координационных соединений.

6. Дано экспериментальное обоснование значений предельно допустимых концентраций ионов меди, железа, кальция, молибдат-ионов и жирных кислот во

флотационной пульпе и оборотной воде в процессах измельчения, флотационной и флотационно-биогидрометаллургической переработки медно-молибденовых руд в условиях общего и поциклового водооборота, определяющих требуемый уровень снижения концентраций этих компонентов в процессах кондиционирования оборотных вод.

7. На основе термодинамического анализа и экспериментальной проверки состава продуктов, образующихся в процессах химического взаимодействия ионно-молекулярных компонентов, обоснован принцип малореагентного регулирования процессов кондиционирования оборотных вод сложного состава, заключающийся в поддержании в водной фазе заданных значений рН среды (7,2-7,8), при которых происходит максимально полное взаимное связывание и осаждение подлежащих удалению компонентов (ионов меди, железа, кальция, жирных кислот).

8. Определены механизм, закономерности и на их основании установлены оптимальные параметры процессов малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава, обеспечивающих снижение концентраций контролируемых ионно-молекулярных компонентов до технологически обоснованных значений.

9. Разработаны схема и выбраны параметры технологических режимов малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава, включающие смешивание различных водных потоков в заданном соотношении при регулировании рН среды в заданном диапазоне значений, обеспечивающие устойчивые технологические показатели флотационного обогащения медно-молибденовых руд, приводящих к повышению извлечения меди и молибдена на 0,35 и 0,5% соответственно и сокращению потребления природной воды на 17% с экономическим эффектом 650,2 тыс. долларов США.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. Том IV. Учебник для вузов. - М.: МГГУ, 2008. - 710 с.
2. Абрамов А.А. Технология обогащения руд цветных металлов, М. : Недра, 1993, 4 стр. 347-349.
3. Абрамов А.А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов. - Том 6. - М.: МГГУ, 2010. – 607 с.
4. Авдохин В.М. Физико-химические основы оптимизации флотации сульфидов // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 1995. - Вып. 6. - С. 3–8.
5. Авдохин В.М. Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. - М.: Недра, 1989. 232 с.
6. Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых, М.МГГУ. - 2008. в 2-х т. - 417 с.
7. Авдохин В.М., Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения.- М.: Недра, 1989.- 231 с.
8. Адрышев А.К., Узденбаева Ж.К. Очистка сточных вод и оборотное водоснабжение обогатительных фабрик цветной металлургии // Вестник ВКГТУ, №1, Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2006. –С./74-77.
9. Айриянц А.А., Бортникова С.Б. Хранилище сульфидсодержащих отходов обогащения как источник тяжелых металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) в окружающей среде // Химия в интересах устойчивого развития. -2000, Т.8. –С. 315-326.
10. Александрова, Т. Н. Галченко Ю. П., Липина Л. Н. К вопросу об охране природных экосистем при освоении золоторудных месторождений Дальнего Востока // Экологические системы и приборы: Научно-технический и производственный журнал. - 2011. - №1. - С. 2-6.
11. Алтушкин И.А., Левин В.В., Сизиков А.В., Король Ю.А. Опыт освоения месторождений медно-порфиrowого типа на Урале. – Записки Горного института. - 2017. - 228. Горное дело. - С. 641-648.
12. Антипова И.И., Грибов Л.А. Возможности ИК- спектроскопии в решении задачи идентификации нормируемых органических примесей в природных и сточных

водах // Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. М.: Наука. -1987. - С.152-165.

13. Антоненко Л.К., Зотеев В.Г. Проблемы переработки и захоронения отходов горно-металлургического производства // Горный журнал. 1999. №2. -С.70-73.

14. Антонинова Н.Ю., Борисков Ф.Ф. Биологическая очистка сточных вод // Научные основы и практика разведки и переработки руд и техногенного сырья: матер. межд. конф. - Екатеринбург, 2004. - С. 161-164.

15. Ануфриева С.И., Критерии экологической целесообразности создания и применения синтетических сорбентов для очистки водных растворов // Горный информационно- аналитический бюллетень. -2009. -№8. - С.283-290.

16. Аренс В.Ж. Перспективы применения физико-химических методов добычи твердых полезных ископаемых //Физ.-тех. проблемы разработки полезн. ископаемых. -2002. -№6. -С.3-7.

17. Арустамян А.М. Арустамян К.М. Совершенствование технологии обогащения медно-молибденовых руд Каджаранского месторождения // Горный журнал. - 2010. - № 10. - С. 44-47.

18. Ахметов Т. О., Назаров В. Д., Горячев В. С. Применение геохимических барьеров для очистки природных вод // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. - 2015. - № 1. - С. 76-85

19. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия. -1983.- 295 с.

20. Баатархуу Ж., Туя Ц., Хандмаа С. Комбинированная технология переработки медно-порфириновых руд // Горный журнал. -2004. - № 8. -С.69-73.

21. Баатархуу Ж., Хандмаа С. Технологическая классификация примесей в оборотных водах ОФ, перерабатывающих руды цветных металлов // Тезисы научно-практической конференции СП Эрдэнэт, Эрдэнэт, 1998. -С.48-49.

22. Баатархуу, Ж. Влияние вещественного состава перерабатываемых руд технологию обогащения // Цветные металлы. - 2007. - №9. - С. 38-43.

23. Баглай Е.Б., Баглай С.В., Риянова Э.А. Современные биологические технологии очистки сточных вод // Чистая вода России: материалы XI Международного науч.-практического симпоз. и выст. Екатеринбург, 2011. С. 369–374.

24. Баймаханов М. Т. Комплексная переработка минерального сырья. - Т. 8. Опыт перевода обогатительных фабрик на оборотную систему водоснабжения. - Астана, 2003. - С. 88-102.
25. Баймаханов М.Т. Бессточная система водооборота обогатительных фабрик цветной металлургии с одновременным совершенствованием их технологии. - Цветные металлы. - №4. -2010. –С. 22-25.
26. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Наука, Ленинград. отд-ние, 1973. - 446 с.
27. Беренгартен М.Г., Баранов Д.А., Воробьева Т.Э. Создание систем очистки шахтных (рудничных) вод // Вода: химия и экология. - 2008. - № 1. - С. 13-17.
28. Беспмятников Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. -151 с.
29. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. - М.: Недра, 1990. - 364 с.
30. Бортникова С.Б. Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах (вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы).- Автореф. дисс. ... д.т.н. - Новосибирск. -2001. -24 с.
31. Бочаров В.А. Технология обогащения полезных ископаемых. М.: Руда и металлы, т.1 – 470 стр., т.2 – 405 стр.
32. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Видуецкий В.Г. Факторы, определяющие формирование ионного состава жидкой фазы пульпы и технологической воды при флотации сульфидных руд. Горный информационно- аналитический бюллетень. – 2006. -№8. -С. 385 -392.
33. Бочаров В.А., Хачатрян Л.С., Игнаткина В.А., Баатархуу Ж. Исследования усовершенствованного реагентного режима флотации порфириновых медно-молибденовых руд // Физико-технические проблемы переработки рудных полезных ископаемых. -2008. - №1. –С. 27-31.
34. Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. - Алма-Ата: Наука, 1975. - 395 с.
35. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии. - Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1974. - 184 с.

36. Варламова, И.А. Калугина Н.Л., Чалкова Н.Л. Исследование остаточного содержания ионов меди (II) в сточных водах с различными значениями pH // Материалы 3 Международной научной школы молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». – М: ИПКОН РАН, 2006. – С. 186–189.
37. Вдовина И. В. Сафарова В. И., Шайдулина Г. Ф. Анализ технологических решений по очистке сточных вод горно-обогатительных комбинатов // Безопасность жизнедеятельности. -2009. -№ 7. -С. 43–48.
38. Вигдергауз В.Е., Данильченко Л.М., Саркисова Л.М. Ресурсная ценность, физико-химические особенности и методы переработки техногенного медьсодержащего сырья // Цветная металлургия. -1999. -№1. -С.25-31.
39. Вигдергауз В.Е., Марченкова Т.Г., Кунилова И.В. Сорбционное концентрирование растворов выщелачивания хвостов обогащения медно-цинковых руд // Цветные металлы. -№3. – 2001. - С. 21-23.
40. Волкова, Е.А. Совершенствование способа очистки низкоконцентрированных сточных вод медноколчеданных месторождений с попутным извлечением ценных компонентов: дис... канд. техн. наук: 03.00.16. – Магнитогорск, 2008. – 179 с.
41. Ганбаатар З. Развитие схемных решений при переработке медно-молибденовых руд на примере КОО "Предприятие "Эрдэнэт" // Горный журнал. -2012. - № 11. - С. 34-39.
42. Ганбаатар З., Дэлгэрбат Л., Кузнецов А.Ф., Дуда О.М., Морозов В.В. Оптимизация процесса измельчения на основе применения алгоритма взаимосвязанного регулирования производительности и водных режимов // Горный журнал. - 2011. - № 10. - С.79-82.
43. Ганбаатар З., Зимин А. В., Соловьева Л. М., Назаров Ю.П. Совершенствование технологии обогащения медно-молибденовых руд месторождения Эрдэнэтийн-Овоо // Горный журнал, 2010. - №10. – С.34-36.
44. Гаррелс Ч., Крайст Г. Растворы, минералы, равновесия. -М.: Мир, 1967. - 407 с.
45. Гершенкоп А.Ш., Скороходов В.Ф., Сулименко Л.П., Креймер Л.Л.

Интенсификация очистки сточных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень, МГГУ. – 2000. -№3. - С.167-170.

46. Глазунов Л.А. Роль окислительно-восстановительных процессов во флотации руд цветных металлов // Цветная металлургия. -1996. -№ 2-3.- С. 23-26

47. Голосницкая В.А., Кутырев И.М. Анализ природных и сточных вод. - Новочеркасск. -1988. -88 с.

48. Горячев Б.Е. Николаев А.А. Термодинамика взаимодействия сульфидов цветных тяжелых металлов с сульфгидрильными собирателями при неполной информации о стандартных энергиях образования исходных веществ и продуктов реакции (на примере галенита) // Изв. Вузов Цветная металлургия. -2014. -№4. –С.3-8.

49. Горячев Б.Е. Чжо За Яа, Николаев А.А. Исследование влияния сульфатов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита сульфгидрильными собирателями // Цветные металлы. - 2017. - №3. - С. 7-12

50. Горячев Б.Е. Наинг Лин У., Николаев А.А. Особенности влияния катионов меди, цинка и железа на флотуемость пирита одного из медно-цинковых месторождений Урала // Цветные металлы. -2015. -№1. –С.12-18.

51. Гусев А.А. Организация оборотного водоснабжения и складирование хвостов обогащения // Горный журнал. - 2004. - №6. -С. 59 – 62.

52. Гэзэгт Ш., Соколов В.И., Ганбаатар З., Баатархуу Ж., Совершенствование процесса коллективной медно-молибденовой флотации // Горный журнал, 2004. - №8. – С.63-65.

53. Давааням С., Ганболд М. Гидрометаллургия меди. –Эрдэнэт. -2007. -65 с.

54. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. – 672 с.

55. Двойченкова Г. П., Миненко В. Г. Электрохимическая технология интенсификации процесса утилизации технологических вод // В сб. науч. тр. между. совещания «Прогрессивные методы обогащения и технологии переработки руд цветных, редких и платиновых металлов»: Плаксинские чтения. Красноярск, 2006. С. 162-164.

56. Двойченкова Г.П., Чантурия В.А., Стегницкий Ю.Б. и др. Экспериментальное обоснование кинетики формирования ионного состава оборотных

водных систем и методики оценки эффективности способов их обесшламливания для условий переработки алмазосодержащего сырья // Збагачення корисних копалин. - 48(49). – 2012. – С. 150-159.

57. Динкель В.Г., Фрехен Ф.-Б., Динкель А.В. и др. Биохимическая очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2004. - 12.- №3. - С. 22-28.

58. Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки. Справ. пособие. Днепропетровск, 2000. – 43 с.

59. Домрачева, В.А Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 152 с.

60. Дэлгэр Р., Баатархуу Ж., Туяа Ц., Десятов А.М., Херсонский М.И. Совершенствование схемы и реагентного режима медно-молибденовой флотации в цикле доводки черного концентрата на обогатительной фабрике Эрдэнэт // Цветные металлы.- 2012. - №2. - С. 21-24.

61. Ермолов В.А., Ларичев Л.Н., Мосейкин В.В. Геология. В 2-х частях. Изд. МГГУ, 2004, -568 с.

62. Захаров М.С., Захарчук Н.Ф. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод. -Новосибирск: Наука. - 1985. -221 с.

63. Зелинская Е.В., Бурдонов А.Е., Власов С.Г., Гаращенко А.А. Переработка подземных вод горных предприятий // В сб. Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований. Матер. Всеросс. Науч.-технич. Конф. Ирк. нац. иссл. технич. университет. - 2016. - С.113-117.

64. Зубарева Г.И. Методы очистки кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. - №1. -С. 4-7.

65. Игнаткина В. А. Самыгин В. Д., Процессы и аппараты очистки сточных вод. учебное пособие. -М.: МИСиС. -2009. -222 с.

66. Игнаткина В.А. В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров Влияние сульфидрильных собирателей на образование осадков с ионами меди в водных растворах // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2009.- №1-с.92-97.

67. Игнаткина В.А. Самыгин В.Д., Бочаров В.А. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия ионов меди с сульфгидрильными // Горный информационно-аналитический бюллетень. -2007.-№ 6-с.262-270.
68. Игнаткина В.А. Экспериментальные исследования изменений контрастности флотационных свойств кальциевых минералов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2017. - № 5. - С. 113-122.
69. Изойтко В.М. Особенности минералов и руд, определяющих их технологические свойства // Топорковские чтения. Межд. науч. горно-геол. конф. Рудный, 1999, вып.4. -С.310-317.
70. Изойтко В.М. Технологические особенности молибденовых руд // Горный журнал. -1997. -№4. - С.20-24.
71. Изыскание эффективных реагентов для нейтрализации вредного действия жирных кислот, содержащихся в оборотной воде в цикле флотации сульфидов Карагайлинской руды. Отчет по теме 9П - 79- 2725, Механобр, Ленинград. - 1991. – 79 с.
72. Каковский И.А, Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. – М.: Металлургия. -1975. - 224 с.
73. Калинин В.Т., Макаров Д.В., Васильева Т.Н. Физико-химические процессы в сульфидсодержащих горнопромышленных отходах. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. -163 с.
74. Калинин В.Т., Макаров Д.В., Макаров В.Н. Последовательность окисления сульфидных минералов на действующих и выведенных из эксплуатации хранилищах горнопромышленных отходов // Теоретические основы химической технологии. -2001. -Т.35. -№1. -С.68-72.
75. Карнаухов С.Н., Плясовица С.С., Вилкова Н.В. Технология переработки молибденсодержащих руд // Цветные металлы. - №8. -2011. - С.23-26.
76. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. - М.: Химия, 1983. - 535 с.
77. Китаева Н.Б. Исследование физико-химических свойств и флотационного действия аллиловых эфиров алкилксантогеновых кислот: дис. ... канд. техн. наук. - М., 1970. - 147 с.

78. Козин В.З. Решение экологических проблем в цветной металлургии // Горный журнал. -1996. - №3-4. - С.3-8.
79. Козин В.З., Морозов Ю.П., Корюкин Б.М. и др. Хвосты и хвостохранилища обогатительных фабрик // Изв. ВУЗов. Горный журнал. - 1996. - №3/4. - С. 103-116.
80. Кондратьев С.А., Гаврилова Т.Г. Механизм работы физической формы сорбции на примере активации сульфидных минералов ионами тяжелых металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2018. -№3. – С.121-135.
81. Кондратьев С.А., Коновалов И.А физическая форма сорбции и ее влияние на активацию флотации сфалерита ионами тяжелых металлов // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2018. -Т. 2. - № 5. - С. 66-73.
82. Конев В. А. Флотация сульфидов. - М.: Недра, 1985. - 262 с.
83. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под. ред. Исаева Л.К., СПб.: Крисмас+, 1998. - 98 с.
84. Коренман И. М. Методы количественного химического анализа. -М.: Химия, 1989. -410 с.
85. Косиков Е.М. Окисление некоторых сульфидных минералов и руд в условиях обогащения // Цветные металлы. - 1981. -№6. – С. 29 - 32
86. Косиков Е.М. Совершенствование технологии складирования отходов обогащения руд цветных металлов. Рациональные технологии переработки руд цветных металлов // Сб. научных трудов Унипромеди. Свердловск, 1990. -С.112-123.
87. Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Т. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1986. - 246 с.
88. Кушни, Дж. К. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение. – М.: Металлургия, 1987. – 176 с.
89. Лапин Э.С. К проблеме использования отходов добычи и переработки руд // Изв. ВУЗов. Горный журнал. - 1994. - №5. -С. 116-121.
90. Латина М.А., Фарносова Е.Н. Технико-экономический анализ методов очистки шахтных вод // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXI. - 2017. - № 5. – С.70-72.



91. Леонов С.Б. Окислительно-восстановительные процессы в сульфидной флотации // Современное состояние и перспективы развития теории флотации.- М.: Недра, 1979. - С. 220-226.
92. Лившиц А. К., Митрофанов С. И. Изыскание новых флотореагентов и пути улучшения реагентных режимов флотации // Юбилейная науч.-техн. сессия ин-та «Механобр». Л., 1970. - С. 27.
93. Лондонг Й., Розенвинкель К. Х. Очистка промышленных сточных вод. — Научные основы и технологии, СПб.: «Новый журнал», 2012. - 384 с.
94. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. - М.: Химия, 1973. - 376 с.
95. Макаров В.Н., Васильева Т.Н., Макаров Д.В., и др. Потенциальная экологическая опасность выведенных из эксплуатации хранилищ хвостов обогащения медно-никелевых руд // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - Т. 13. -№1. - С.85-93.
96. Макаров Д.В. Методы снижения негативного влияния на окружающую среду сульфидсодержащих отходов горнопромышленного комплекса // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М.: Академия наук о Земле, 2002. - Т.3. -С.67-69.
97. Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Макаров В.Н. Электрохимическое окисление халькопирита в щелочных растворах // ЖПХ. - 1999. - Т.72. - №3. - С.406-409.
98. Макаров Д.В., Макаров В.Н., Васильева Т.Н. Электрохимическое окисление минералов железа в щелочных растворах // журнал прикладной химии. - 2000. - Т.73. - №3. - С.425-430.
99. Малевич И.А. Современные методы анализа природных и сточных вод и водных растворов // Ж. прикл. спектроскопии. -1993. -58. - №1-2. -С. 720-726.
100. Малкин В.П. Технологические аспекты очистки промстоков, содержащих ионы тяжелых металлов. – Иркутск.: Изд. ИУ. - 1991.- 64 с.
101. Маркович Т.И., Птицын А.Б. Неконтролируемое кислотное выщелачивание тяжелых металлов из сульфидных отвалов // Химия в интересах устойчивого развития. - 1998. - №6. -С.349-354.

102. Матвеева Т.Н., Громова Н.К. Влияние тиосульфата натрия на окисление сульфидных минералов при селективной флотации медно-никелевых руд // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. – 2006. – №3. – С.89-94.

103. Машковец Г.А. Современное состояние минерально-сырьевой базы отечественной металлургии / Г.А.Машковец // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. - 2007. -№5. –С.16-25.

104. Медяник Н. Л., Калугина Н. Л., Варламова И. А. Изучение процесса осаждения ионов тяжелых металлов предприятий медного комплекса // Современные методы переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения) материалы международного совещания. Апатиты, 2007. - Ч. 2. - С. 569–570.

105. Медяник Н.Л. Теоретическое обоснование и разработка ресурсо-воспроизводящих технологий комплексной переработки техногенных вод медно-цинковых горных предприятий. Дис. ... докт. техн. наук: 25.00.13. – Москва, 2012. – 374с.

106. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Гиревая Х.Я. Удаление тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации. // Вестник МГТУ. - 2016. - С.18-26.

107. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А. Изучение возможности селективного извлечения меди методом известкования // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. 2010. № 2 (42). С. 188-193.

108. Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Какушкин С.Н., Вафин В.Р. Моделирование процесса очистки сточных вод горных предприятий // В сб.: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. - 2018. С. - 22-25.

109. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы решения задач теории и практики флотации: Учебное пособие. - М.: «Горная книга», 2013. — 363 с.

110. Мигачев И.Ф. Минина О.В., Звездов В.С. Перспективы территории Российской Федерации на медно-порфиновые руды // Руда и металлы. - 2015. - № 1. - С. 74-92.

111. Митрофанов С.И. Селективная флотация. М.: Недра, 1968. -563 с.
112. Мишурина, О.А. Влияние природных и техногенных факторов на формирование гидротехногенных образований на территории ГОКов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2016. – № 12–1. – С. 82–85.
113. Морозов В.В., Пестряк И.В., Эрдэнэзуул Ж., Влияние концентрации неиногенного собирателя – аллилового эфира амылксантогеновой кислоты на флотацию медно-молибденовых руд // Цветные металлы. -2018. - №11. - С. 14-20.
114. Морозов В.В., Пестряк И.В., Баатархуу Ж., Хандмаа С., Обогащение медно-молибденовых руд с применением комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии // Горный журнал. - № 4. – 2014. -С. 88-94.
115. Морозов В.В. Научные основы очистки сточных и кондиционирования оборотных вод горно-обогатительных комбинатов с утилизацией ценных компонентов // Горный информационно-аналитический бюллетень. –№ 6. -1999. - С.14-16.
116. Морозов В.В., Авдохин В.М. Оптимизация обогащения полиметаллических руд на основе контроля и регулирования ионного состава пульпы и оборотных вод // Горный информационно-аналитический журнал. М.: МГГУ, 1998. - №1. -С. 27-32.
117. Морозов В.В., Колоколенков А.А., Сидоркин А.В. Моделирование процессов активации пирита и разработка комплексных оптимизационных параметров ионного состава для циклов измельчения и флотации // Совершенствование технологии обогащения комплексных полезных ископаемых. - Сб. науч. трудов МГГУ. М.: МГГУ, 1996. - С.75-83.
118. Морозов, В. В. Моделирование взаимодействия органических компонентов оборотных вод с пороодообразующими минералами при обогащении полиметаллических руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 1995. – №. 6. - С. 65 – 72.
119. Мязин В.П. Физико-химическая технология кондиционирования сточных и оборотных вод горнодобывающих предприятий на основе использования цеолитсодержащих туфов // Вестник Читинского ПТИ. -1995, №2. - С. 171-176.
120. Наранхуу Х., Чертков Ю. А., Ганбаатар З., Гэзэгт Ш. Повышение

эффективности обогащительного производства на СП «Эрдэнэт» // Горный журнал. - 2004. - №8. – С.51-56.

121. Наумов Г.Б., Руженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - М.: Атомиздат, 1971. -240 с.

122. Околович А.М. Контроль и автоматизация состава жидкой фазы флотационных пульп // Переработка минерального сырья. М.: Наука, 1976. – С.49-60.

123. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах / под. ред. Сенявина М.М. - М.: Наука, 1987. - 199 с.

124. Орехова Н.Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий: дис. ... д-ра техн. наук. Магнитогорск, 2014. - 388 с.

125. Орехова Н.Н., Шадрунова И. В. Исследование технологии извлечения цветных металлов из шахтных и подотвальных вод // Горный информационно–аналитический бюллетень. - 2013. - № 9. - С. 125–134.

126. Освоение проектной технологии водоподготовки для нужд технологического процесса // Отчет по теме 9-81-2279.-Механобр, Ленинград.-52 с.

127. Очистка природных и сточных вод. Аналитический обзор: -М.: ВНИИЦ, 1991. -93 с.

128. Патент РФ № 2386592. Способ очистки кислых маломутных шахтных и подотвальных вод / Шамуков С.И., Чистяков В.Н. Жариков Л.А. и др. // 2010, БИ №8.

129. Патент РФ № 2294316 Способ очистки кислых сточных вод от цинка / С.А. Куценко, Ж.В. Хрулева.// БИ № 6. – 2007.

130. Патент РФ №2260565 Способ очистки шахтных вод. / Шувалов Ю.В., Кузьмин Д.Н., Грищенко А.Е., Волковская С.Г. // - 2005. БИ №26.

131. Патент РФ №2285669 Способ очистки подземных вод от железа, марганца и солей жесткости / Журба М.Г., Говорова Ж.М., Говоров О.Б., и др. // 2006. -БИ №29.

132. Патент РФ №2411193 Способ очистки шахтных вод от железа / Ефимов А.М., Солмин В.А., Стулов Ю.Д.. // - 2010. - БИ №5.

133. Пашкевич М.А. Техногенные массивы и их воздействие на окружающую среду. СПб.: Изд-во СПГГИ, 2000. -132 с.

134. Пестриков С. В., Исаева О. Ю. Экологические технологии: применение

карбонатного эколого-геохимического барьера для удаления тяжёлых металлов из водных сред // Инженерная экология. - 2006. - №2. - С. 8 – 19.

135. Пестриков С.В., Исаева О.Ю., Сапожникова Е.Н., Набиев А.Т., Астахова В.Л., Легуш Э.Ф., Красногорская Н.Н Упрощенный термодинамический расчет эффективности гидроксидного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Фундаментальные исследования. – 2004. – № 5. – С. 48-51;

136. Пестряк И.В. Морозов В.В., Хандмаа С. Обогащение промпродуктов переработки медно-молибденовых руд с применением комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2011, -№ 2. - С 19-22.

137. Пестряк И.В., Морозова О.В., Разработка технологии кондиционирования оборотных вод горно-обогатительного производства // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле, 2011, № 1. - С. 146-153.

138. Пестряк И.В., Морозов В.В., Моделирование и исследование влияния ионов кальция на флотирруемость молибденита // Обогащение руд - 2019. -№ 3, С.72-81.

139. Пестряк И.В., Морозов В.В., Исследование влияния ионов меди на поверхностные свойства и флотирруемость молибденита // Известия высших учебных заведений, Горный журнал. – 2018. - № 3. - С. 72-81.

140. Пестряк И.В., Обоснование и разработка эффективных методов кондиционирования оборотных вод обогатительных предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. - № 7. - С 153-159.

141. Пестряк И.В., Морозов В.В., Моделирование и исследование влияния ионов меди на флотирруемость молибденита // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. - № 12. -С. 176-182.

142. Пестряк И.В., Моделирование и исследование физико-химических процессов при кондиционировании оборотных вод // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - № 4. – 2015. -С. 143-150.

143. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Морозов В.В., Совершенствование процесса кондиционирования оборотных вод на ГОКе "Эрдэнэт" // Обогащение руд. -2013. - № 2(344). - С. 3-8.

144. Пестряк И.В., Морозова О.В., Эрдэнэтуяа О. Исследование процессов естественного выщелачивания меди из складированных хвостов обогатительной фабрики // Экология промышленного производства. - 2012. - № 2. – С. 47-51.

145. Пестряк И.В., Хандмаа С., Ж. Баатархуу Ж. Повышение эффективности комбинированной флотационно-биогидрометаллургической переработки медно-молибденовых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. -№ 11. -С.209-216.

146. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О. Совершенствование системы оборотного водоснабжения горно-обогатительного комбината // Горный информационно-аналитический бюллетень. -2012. -№2. - С. 233-240.

147. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Морозов В.В. Исследования и испытания безреагентного кондиционирования стоков промышленного узла горно-обогатительного комбината // Научный вестник МГГУ. -2012. - №12. - С. 66 – 80.

148. Пивоваров С.А. Физико химическое моделирование поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах (Комплексы в растворе, адсорбция, ионный обмен, транспортные явления): дисс. ... канд. хим. наук: – Москва, 2003. – 137 с.

149. Плаксин И.Н. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых. М.: Наука, 1970. - 310 с.

150. Плеханова В.А., Цыба А.А. Повышение эффективности очистки шахтных вод горнодобывающей промышленности // Инновации в науке: сб. ст. по матер. LVI междунар. науч.-практ. конф. № 4(53). Часть II. – Новосибирск: СибАК, 2016. – С. 38-44.

151. Покопова Ю.В. Эффективные адсорбенты для очистки и выделения тяжелых металлов из водных растворов: -Л.: ЛДНТП, 1991. – 87 с.

152. Порубаев В.П., Лебедев К.Б., Пятигорец Л.Ф., Салин А.А. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия // Синтез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии. Алма-Ата: Камеханобр. - 1970. -С.161-178.

153. Радченко Д. Н. Исследования технологии кучного выщелачивания меди из хвостов обогащения медно-цинковых руд // Комбинированная геотехнология: Развитие способов добычи и безопасность горных работ: Материалы II Международной

конференции. - Магнитогорск, 2003. - С. 60-62.

154. Рогалев В.А. Влияние горно-металлургических процессов на окружающую среду // Безопасность труда в промышленности.- 1994. -№12. -С.20-24.

155. Самусев А.Л., Миненко В.Г., Чантурия Е.Л. Электрохимическая технология водоподготовки в процессах выщелачивания медно-цинковых руд. Материалы международного совещания «Плаксинские чтения 2010». - 2010. - С.327-328.

156. Сатаев И. Ш., Баранов В. Ф. О мировой практике обогащения медно-порфиновых руд (обзор) // Обогащение руд. -2011. - №4. С. 45-49.

157. Сафарова В. И., Шайдулина Г. Ф., Вдовина И. В. Аналитическое сопровождение процесса нейтрализации шахтных и подотвальных вод горнообогатительных комбинатов // Аналитика и аналитики: материалы докладов II Международного форума. Воронеж, 2008. - С. 431.

158. Сафарова В. И., Шайдулина Г. Ф., Вдовина И. В. Пути формирования сточных вод горно-обогатительных предприятий по переработке медно-цинковых руд и их влияние на малые реки // Актуальные проблемы в науке и технике. Сб. труд. 4-ой Всероссийской зимней школы-семинара аспирантов и молодых ученых. Уфа, 2009. - С. 59–63.

159. Свиридов А. В. Предложения по созданию замкнутых водооборотных циклов и очистке сточных вод, содержащих катионы тяжелых и цветных металлов // Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения: сбор. статей. Екатеринбург, 2013. - С. 56–63.

160. Свительский В.П.,Омецинский В.П.,Тарасевич Ю.И. и др. Применение бентонитовых глин для очистки сточных вод // Химия и технология воды. - 1981, вып.3-4. - С.376-379.

161. Селицкий Г. А. Технологическая схема очистки карьерных и подотвальных вод // Экология производства. - 2005. - № 9. - С. 83–87.

162. Селицкий Г. А., Уласовец Е. А., Ермаков Д. В. Технологии очистки сточных вод горнорудных предприятий // Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения : сборн. стат. Екатеринбург, 2013. - С. 32–48.

163. Семенова И. В., Хорошилова А. Н., Флорианович Г. М. Коррозия и защита

от коррозии. М.: Физматлит, 2010. - 416 с.

164. Симкин В.А., Бебчук Б.Д., Хохряков А.В. Оценка последствий техногенного воздействия горного производства на окружающую среду // Горный журнал. -1989.- № 3. – С 35-38.

165. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние значения рН на растворимость мыл тяжелых металлов, образующихся при взаимодействии их ионов с жирнокислотными собирателями // Изв. Вузов цветная металлургия. -1992, №3-4. -С. 21-25.

166. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л., Яхова Е.А. Термодинамический анализ процесса взаимодействия ПАВ с ионами цветных металлов // Изв. Вузов Цветная металлургия. -1991. -№6. -С.8-11.

167. Соложенкин П. М., Кондратьев С. А., Ангелова Е. И. Квантово-механические представления флотации пирита // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. - 2013. -№5. - С.166-179.

168. Соложенкин П.М. Ковалёва О.В., Шавакулева О.П. Электрохимические методы очистки сточных вод и утилизация осадков. – Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 2010. – 153 с.

169. Соложенкин, П.М. Делиянни Е.А, Бакояннакис В.Н. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод // Водоочистка. – 2008. – № 6. – С.34–39.

170. Соломин Г.А., Крайнов СР. Кислотные составляющие природных и сточных кислых вод. Процессы нейтрализации этих вод кальцитом // Геохимия. - 1994. - №12. - С.1755-1776.

171. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов // Методические рекомендации №15 Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья. М.: ВИМС, 1981. - 33 с.

172. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. - М.: МИСИС, 2011. - 411 с.

173. Стремовский, Р.А. Диаграммы Пурбе в технологии очистки воды от тяжелых металлов. Термодинамические и технологические принципы очистки сточных вод. – Хабаровск: Хабаровское ЦНТИ, 1990. -76 с.

174. Термические константы веществ: база данных. -



URL:<<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.plshow=welcome.html>>

175. Технологическая инструкция по обогащению медно-молибденовых руд на обогатительной фабрике совместного Монголо-Российского предприятия «Эрдэнэт», Монголия, г. Эрдэнэт, 2017. - 194 с.

176. Технологический регламент для проектирования системы водоподготовки бессточной технологии обогатительной фабрики ЗСК // Отчет по теме № 11-88-811. - Алма-Ата, Казмеханобр. - 1990. - 131 с.

177. Тихонов О.Н. Закономерности эффективного разделения минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. – М.: Недра, 1984. – 220 с.

178. Трубецкой К.Н. Современное состояние минерально-сырьевой базы и горнодобывающей промышленности России // Горный журнал. - 1995. - №1. -С.3-7.

179. Фаткуллин З.З., Шитова В.О., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Разработка мембранной технологии очистки шахтных вод // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 2 (161). – С. 110-112.

180. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1996. - 680 с.

181. Хабаров О.С. Безреагентная очистка сточных вод. -М.: Химия, 1982. - 150 с.

182. Хасид Е.В. Опыт внедрения новых мембранных методов водообработки стоков. –Л. Химия, 1989. -49 с.

183. Хенце М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. – М.: Мир, 2004. - 432 с.

184. Херсонский М.И., Десятов А.М., Дэлгэр Р. Разработка эффективных реагентных режимов флотации медно-молибденовых пирит-содержащих руд с применением композиций различных собирателей // Сб. научных трудов ФГУП Институт Гинцветмет, 2008. - С. 83- 94.

185. Химия промышленных сточных вод // под ред. А. Рубана. -М.: Химия, 1983. -360 с.

186. Цветков С.Н. Сорбционная очистка сточных вод горнодобывающих, обогатительных и металлургических предприятий цветной металлургии // Год. Мин.-геол. университет, София. - 1992-1993. -39. -№2. - С. 157-160.

187. Чантурия В.А. Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 204 с.
188. Чантурия В.А. Шадрунова И.В., Емельяненко Е.А. Сорбционная технология извлечения меди из стоков горнорудных предприятий гранулированными пиритсодержащими отходами //Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск. - 2004. – С.54-58.
189. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Васильева Т.Н., Макаров Д.В., Кременецкая И.П. Особенности процессов окисления сульфидов меди, никеля и железа в за-складированных горнопромышленных отходах // Цветные металлы. -1998. -№8. -С.14-18.
190. Чантурия В.А., Макаров Д.В., Макаров В.Н., Васильева Т.Н. Процессы окисления нерудных и сульфидных минералов в модельных экспериментах и на реальных хвостохранилищах // Горный журнал. - 2000. - №4. - С.55-58.
191. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Каплин А.И., Самусев А.Л., Чантурия Е.Л. Электрохимическая технология водоподготовки в процессе выщелачивания Cu-Zn-руд. Цветные металлы. -2011. -№ 4. - С. 11-15.
192. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Копорулина Е.В., Самусев А.Л., Чантурия Е.Л. Обоснование эффективности использования электрохимической технологии водоподготовки в процессах кучного выщелачивания руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2011. - №5, - С. 115 ÷ 124.
193. Чантурия Е. Л., Иванова Т. А., Зимбовский И. Г. О повышении селективности флотации сульфидов колчеданных руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2013. -№11. – С.146-152.
194. Черный М.Л. Сорбционное извлечение редкоземельных и цветных металлов из шахтных вод и пульпы: дис. ... канд. техн. наук; Уральский государственный технический университет. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. - 142 с
195. Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
196. Чуянов Г.Г. Хвостохранилища и очистка сточных вод. Учебное пособие. Изд. УГГУ, Екатеринбург, 2005. - 230 с.

197. Шадрунова И. В., Емельяненко Е. А. Влияние климатических условий на формирование медьсодержащих стоков горных предприятий // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы Международной научно-технической конференции. Екатеринбург, 2004. - С. 162–167.

198. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н. Исследование технологии извлечения цветных металлов из шахтных и подотвальных вод Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2013. - № 9. - С. 125-134.

199. Шадрунова И.В., Самойлова А.С., Орехова Н.Н. закономерности формирования медьсодержащих стоков на горных предприятиях Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2008. - № 3. - С. 304-311.

200. Шадрунова, И.В. Орехова Н.Н. Извлечение цветных металлов из гидро-минеральных ресурсов: теория и практика. – М., Изд-во ИПКОН РАН, 2009. – 215 с.

201. Швецов В.Н. Классификатор технологий очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. -2004. -№ 5. -С. 2–3.

202. Шевцов М.Н. Пути снижения негативного воздействия хвостохранилищ на окружающую среду // Тезисы докладов международной конференции «Экологически чистые технологические процессы в решении проблем охраны окружающей среды» Иркутск. -1996. -С. 67-69.

203. Штыков С.Н., Сумина Е.Т., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. Спектофотометрический анализ органических фракций сточных вод // Ж.Аналит.химии. -1985. -Т.40. -№ 5. -С.907-910.

204. Шуй Р. Т. Полупроводниковые рудные минералы. М.: Наука, 1979. - 288 с.

205. Щербакова Е.П. Некоторые аспекты геохимической устойчивости сульфидсодержащих хвостохранилищ // Ресурсо-воспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Доклады Первой межд. конф. -Москва, 16-18 сентября, 2002. М.: РУДН, 2003. - С. 311-312.

206. Эрдэнэтуяа О. Ганбаатар З., Пестряк И.В, Поливанская В.В., Исследование и разработка регламента очистки и кондиционирования стоков промышленного узла ГОКа «Эрдэнэт» // Сб. материалов 8-й науч.-практ.конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии». Ин-т Гинцветмет, Москва. -

2012. – С.100-104.

207. Эрдэнэтуяа О., Пестряк И.В., Морозов В.В. Разработка безреагентного метода кондиционирования оборотных вод горно-обогатительного комбината «Эрдэнэт» // Горный информационно-аналитический бюллетень. -2012. -№8. - С. 133-136.

208. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. -Л.: -Стройиздат. -1987. -312с.

209. Яшина Г.М., Олерская Н.Л. Исследование электрохимического поведения пирита по кривым спада потенциала //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -1979. -№ 6, - С.92-96 .

210. Abramov A. A., Avdohin V. M. Oxidation of Sulfide Minerals in Beneficiation Processes. Gordon and Breach Science Publishers (Netherlands), 1997. -321 p.

211. Aitken, A., Rivera, D., Godoy-Faúndez, A., Cost-effectiveness of strategies to reduce water consumption in the copper mining industry // In: 5th International Congress on Water Management in the Mining Industry. Gecamin, Santiago, Chile. - 2016. – Pp. 213-219.

212. Albrecht, T.W.J.; Addai-Mensah, J.; Fornasiero, D. Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector. Int. J. Miner. Process. - 2016, 146. - Pp.15–22. [

213. Ametov I., Grano S. R., Zanin M., Gredelj S. Copper and Molybdenite Recovery in Plant and Batch Laboratory Cells in Porphyry Copper Rougher Flotation // XXIV International Mineral Processing Congress (IMPC 2008), Beijing, 2008. –Pp.1129-1137.

214. Ata S., Ahme, N. and Jameson G.J., The effect of hydrophobicity on the drainage of gangue minerals in flotation froths. Minerals Engineering. - 2004. - 17(7-8), - Pp. 897-901.

215. Banks D., Younger P.L., Arnesen R.T., Iversen E.R., Banks S.B. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly // Environmental Geology. -1997. -V.32. -№3. - P.157-174.

216. Bewtra J., Ali H. Physical and chemical treatment of waste waters // Enciclopedia of sciens and Engineering. - 1993. -Pp.849-880.

217. Bicak O., Ozturk Y., Ozdemir E. Ekmekc Z. Modelling effects of dissolved ions in process water on flotation performance // Minerals Engineering. –V. 128. – Nov.

2018. – Pp. 84-91.

218. Bleiwas, D.I., Estimated Water Requirements for the Conventional Flotation of Copper Ore. -Tech. rep s // US Geological Survey. - 2012. - Pp. 1089-2002.

219. Bokanyi L. Effect of CuSO<sub>4</sub> on surface properties and recycling flotation of copper and lead, Proceedings of XXIII Int.Mineral Proc. Congress. Ed. Onal.Promed.Ad. Ageincy, Istambul, 2006. - Pp. 2147-2151.

220. Boulet M.P., Larocque A.C.L. A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two sites in New Mexico // Env. Geol. - 1998. - V.33. - N2-3. - Pp.209-217.

221. Bruckard W.J., Sparrow G.J., Woodcock J.T., A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. International Journal of Mineral Processing. - 2011. - 100(1-2). -Pp. 1-13.

222. Castro, S., Lopez-Valdivieso, A., Laskowski, J.S., Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability. International Journal of Mineral Processing. - 2016. – 148. - Pp.48–58.

223. Castro, S., Physico-chemical factors in flotation of Cu-Mo-Fe ores with seawater: a critical review // Physicochem. Probl. Miner. Process. - 2018. - 54(4). - Pp. 1223-1236.

224. Castro, S., Rioseco, P. and Laskowski., J.S., Depression of molybdenite in sea water // In: Proc. XXVI International Mineral Processing Congress, New Delhi-India. – 2012. - Pp. 29-40.

225. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite // Advances in Colloid and Interface Science. – 2009. -145. - Pp. 97–110.

226. Chanturiya V.A., Chanturiya E.L., Minenko V.G., Samusev A.L.Intensifying the process of sub- grade copper-zinc ore leaching based on the application of electrochemically treated waste-dump acid water // Proceedings of the XV Balkan Mineral Processing Congress, Sozopol, Bulgaria, June 12-16, 2013. – Pp. 785-788.

227. Chanturiya E.L., Samusev A.L. Application of electrochemically treated waste-dump acid water // Proceedings of IMEC 2014: International Minerals Engineering Congress 21 - 24 September, 2014, San Luis Potosi, Mexico. – Pp. 232-234.

228. Chen G. H. Electrochemical technologies in wastewater Treatment // Sep. Purif.

Technol. - 2004. - 38(1), -Pp. 11–41.

229. Chen J. Liu R., Sun W. Effect of mineral processing wastewater on flotation of sulfide minerals // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. -Volume 19, Issue 2. –Pp. 454-457.

230. Christian F. Ihle , Willy Kracht The relevance of water recirculation in large scale mineral processing plants with a remote water supply // Journal of Cleaner Production. – 2018. -177. - Pp.34-51.

231. Çilek E.C. Umucu Y., A statistical model for gangue entrainment into froths in flotation of sulphide ores. Minerals Engineering. - 2001. -14(9). - Pp. 1055-1066.

232. Deng J., Wen S., Liu J. et al. Adsorption and activation of copper ions on chalcopyrite surfaces: A new viewpoint of self-activation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. -2014. – V. 24, Issue 12. - Pp. 3955-3963.

233. Doyle F.M. Acid mine drainage from sulphide ore deposits // Inst. Min. and Metal. - 1990. - Pp.301-310.

234. Elberling B. Evaluation of sulphide oxidation rates a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release // Canadian Geotech. J. – 1994. –V. 31. -N 3. - Pp. 375-383.

235. Ellet D.S. Solution purification // Hidrometallurgy.- 1992. –V.30.- N1-3.- Pp.45-47.

236. Finkelstein N. P. The activation of sulfide minerals for flotation: a review // Int. J. Miner. Process. - 1997. - V. 52. - Pp. 81–120.

237. Finkelstein, N.P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review // International Journal of Mineral Processing.- 1997. - 52(2-3). - Pp. 81-120.

238. Gray N.F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem // Environmental Geology. - 1997. -V.30. - N1/2. -Pp.62-71.

239. Hui Li, Juanping Qu, Tingshu He A New Concept on High-Calcium Flotation Wastewater Reuse // Minerals. – 2018. - 8(11):- Pp. 496 – 504.

240. Ikumapayi, F.K., Makitalo, M., Johansson, B., Rao., K.H.,. Recycling of process water in sulphide flotation: Part A Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena Submitted to Minerals Engineering. 2012. –V. 39. –Pp. 77–88

241. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. J.Phys. Chem. Ref. Data.1985.Vol.14, Suppl.1.

242. Johnson, D.B. Biological removal of sulfurous compounds from inorganic wastewaters. // Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering. International Association on Water Quality, 2000. – London. - Pp. 175-206.

243. Laskowski J. S. Castro S. Hydrolysis of metallic ions in mineral processing circuits and its effect on flotation // Proceedings of COM 2017 Conference of Metallurgists, Vancouver, 2017. - Pp. 217 -223.

244. Leay G, Smart R. Skinner W. The impact of water quality on flotation performance // J. of the South African Institute of Mining and Metallurgy – 2001. - V. 101. - Pp. 69-75.

245. Li Y., Chen, J., Kang D., Guo, J. Depression of pyrite in alkaline medium and its subsequent activation by copper // Minerals Engineering, -2012/ -V. 26(1). - Pp. 64-69.

246. Lin Q, Gu G., Wang H., et al. Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via iso-flotability flotation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – 27.I- 10, - Pp. 2260-2271.

247. Li Z., Rao F., García R.E., Li H., Song S. Partial replacement of sodium oleate using alcohols with different chain structures in malachite flotation // Minerals Engineering. - 2018. -V. 127, – Pp.185 – 191.

248. Liu J., Wang Yu., Luo D., Chen L., Deng J. Comparative study on the copper activation and xanthate adsorption on sphalerite and marmatite surfaces // Applied Surface Science. - 2018. - V. 439. - Pp. 263–271.

249. Liu W., Moran C.J. and Vink S., A review of the effect of water quality on flotation // Minerals Engineering, 2013.53. - Pp. 91-100.

250. Liu X., Chen B., Li W. et al. Recycle of Wastewater from Lead-Zinc Sulfide Ore Flotation Process by Ozone/BAC Techonlogy // Journal of Environmental Protection. – 2013. – 4. - Pp. 5-9.

251. Lotter, N.O. and Bradshaw, D.J., The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. Minerals Engineering. - 2010. - 23(11-13). - Pp. 945-951.

252. Lu Xiao-bing, Zhang Jia-hui. Study of mineral processing process affected by recycle water // Jiangxi Metallurgy. -2001. - 21(2). - Pp. 39–41.

253. Lundkvist A. The weathering of waste rock from the Kirunavaara magnetite mine // Proceedings Swemp'96. ed. R. Ciccu. - Pp.827-834.

254. Mailula, T. D., Bradshaw, D. J., Harris, P. J. & Laskowski, J. S. (2003). Copper

ions in flotation of sulfide ores // Proceedings of Int. Conference Copper 2003. - Vol. 3. - Pp. 243-256.

255. Martin, C.J., McIvor, R.E., Finch, J.A. and Rao, S.R., Review of the effect of grinding media on flotation of sulphide minerals // Minerals Engineering. – 1991 -4(2). - Pp. 121-132.

256. Muzenda, E. An investigation into the effect of water quality on flotation performance // World Academy of Science, Engineering and Technology. - 2010. – 70. - Pp. 237- 241.

257. Nagaraj Ray Farinato Chemical factor effects in saline and hypersaline waters in the flotation of Cu and Cu-Mo ores // In Proceedings of the Processing Congress Presented at the XXVII International Mineral, Santiago, Chile, 2014. –Pp. 1626-1633.

258. Nicholson R.V. Iron-sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies // Environmental Geochemistry of sulfide mine-wastes // Mineralogical Association of Canada. - 1994. -Pp. 163-183.

259. Pestriak I., Morozov V. Erdenetuya O., Modelling and development of recycled water conditioning of copper-molybdenum ores processing // International Journal of Mining Science and Technology, 2019, V. 29. –Pp. 313-317.

260. Radić R., Milošević Ž., Jurić S., Čudić S. Flotation of ores and waste waters // Metalurgija. -2016. -55. – 4. - Pp. 832-834

261. Rao S. R., Finch J. A. A review of water reuse in flotation // Minerals Engineering. – 1989. - 2. – Pp. 65-85.

262. Rao S.R., Nasset J. E., Finch J. A. Activation of sphalerite by Cu ions produced by cyanide action on chalcopyrite // Minerals Engineering. - 2011. - V. 24, - Iss. 9. Pp. 1025–1027.

263. Roger S. C. Smart J. Amarantidis W., et al. Surface Analytical Studies of Oxidation and Collector Adsorption in Sulfide Mineral Flotation / Solid—Liquid Interfaces. Springer-Verlag, Berlin. - Pp 3-62.

264. Saito T., Hagiwara K. Research survey on Adsorbents in the waste water treatment // Bull. of the Government Industrial Research Inst., Osaka. - 1985. -Pp.237-245.

265. Schumann R, Levay G., Ametov I. The impact of recycling on process water quality in mineral processing // in Proceedings Water in Mining, 2009, Pp 79- 86.



266. Shuhua He, Skinner William, Fornasiero Daniel. Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite // *Int. J. Miner. Process.* – 2006. - V. 80. - Pp 169–176.
267. Sinche, M., Levay, G., Zanin, M. A case study on the effects of recycled process water on Cu-Mo sulfide flotation // *In Proceedings of 10th International Mineral Processing Conference, University of South Australia.* - 2013. –Pp. 137-144.
268. Triffett B., Veloo C., Adair B.J. Bradshaw D., An investigation of the factors affecting the recovery of molybdenite in the Kennecott Utah Copper bulk flotation circuit // *Minerals Engineering.* - 2008. – 21(12–14), - Pp. 832-840.
269. Wang J. Y., Liu Q. X., Zeng H. B. Understanding copper activation and xanthate adsorption on sphalerite by time-offlight secondary ion mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and in situ scanning electrochemical microscopy // *J. Phys. Chem.* - 2013. - V. 117 (39). - Pp. 20089–20097
270. Wang Jian-bing, Liu Yun-jie, Yang Rong-yue. The experimental research and industrial practice on purification and recycling of a flotation plant wastewater // *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2003 (1). - Pp. 14-17.
271. Wei Y.H., Zhou G.Y., Roelf F.S. Effects of recycled water on flotation of a complex sulphide ore // *Nonferrous Metals.* – 2006. - 58(2). -Pp. 82-85.
272. Wenying Liu C.J. Moran Sue Vink. A review of the effect of water quality on flotation // *Minerals Engineering.* 2013, - 53. - Pp. 91-100.
273. Westell J.C. Zachary J.L., Morel F.M. A MINEQL Computer Program for the Calculation of the Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems // *Technical Note*, 1986. –18. – 91 p.
274. Wong G., Lascelles D., Finch J.A. Quantifying accidental activation. Part II. Cu activation of pyrite. // *Minerals Engineering.* – 2002. - V. 15, - 8. -Pp. 573-576.
275. Zanin, M.; Ametov, I.; Grano, S.; Zhou, L.; Skinner, W. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit // *Int. J. Miner. Process.* – 2009. - 93. -Pp. 256–266.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

АКТ №24-09/2010

От 15 сентября 2010 г.

Проведения полупромышленных испытаний по научно-техническому мероприятию «Испытания технологического режима флотации и выщелачивания промпродукта смешанной руды в условиях цехового водооборота на 5-й секции обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт»

Комиссия в составе 8 человек рассмотрев материалы по результатам полупромышленных испытаний технологического режима флотации и выщелачивания промпродукта обогащения смешанной руды в условиях цехового водооборота на 5-й секции обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт», проведенных согласно плана НИОКР обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт» на 2010 г. по контракту с МГГУ пришла к следующему заключению.

1. Результаты испытаний показали, что разработанный режим флотации и выщелачивания промпродукта обеспечивает улучшение технико-экономических показателей переработки смешанных руд. За время испытаний достигнуты следующие показатели переработки руд на 5-й секции

Характеристика схемы переработки руды.	Содерж. осн. металла в товарном конц-те. %		Извлечение в товарный концентрат. %		Извлечение при электролизе. %		Суммарное извлечение. %	
	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo
При переработке смешанной руды по флотационной схеме	21.12	48.5	84.22	44.5	-	-	84.22	44.5
При переработке по комбинированной флотационно-биогидрометаллургической схеме	21.12	48.7	84.02	44,3	1.2	0.2	85.22	44.5
Изменение показателей при использовании новой техники	0.0	+0.2	-0.2	-0.2	+1.2	0.2	+1.0	0.0

2. Ожидаемый экономический эффект от повышения извлечения меди и молибдена составляет 405 тыс. долларов США (12,2 млн. рублей) на годовой объем переработки руды по секции №5 в ценах на 15 сентября 2010 г.

3. Разработанная схема и технологический режим включены в техническое задание на проект реконструкции секции №5 в обогатительной фабрики КОО «Предприятие Эрдэнэт».

Председатель



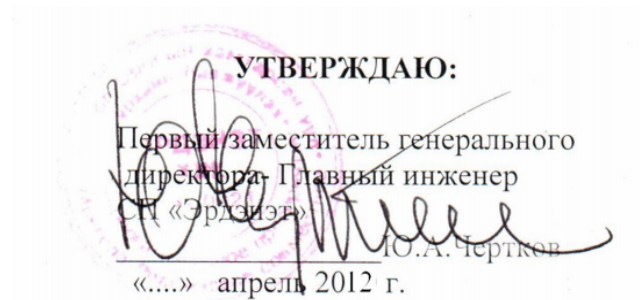
Гл. обогатитель.д.т.н., Ж.Баатархүү

Члены комиссии:



Зам.нач.ОФ., В.Өлзийхутаг

)



АКТ № 112-ОФ/2013

От 23 марта 2012 г.

Проведения полупромышленных испытаний по научно-техническому мероприятию «Разработка технического задания на проект расширения системы оборотного водоснабжения на ГОКе предприятия «Эрдэнэт», в части разработка схемы и регламента включения в схему водооборота стоков городских очистных сооружений без снижения показателей флотации»

Комиссия в составе: председатель: Ю.А. Чертков – первый заместитель генерального директора-главный инженер; А.А. Дмитриев – начальник экономического отдела; Ж. Баатархуу – зам. Начальника ПТО, главный обогатитель, Ш.Гээзэгт – начальник обогатительной фабрики; Ц. Туяа – начальник центральной исследовательской лаборатории, Н. Мэргэнбаатар - - зам.начальника ПТО рассмотрев материалы по результатам испытаний схемы и регламента включения в схему водооборота стоков городских очистных сооружений, проведенных по плану ОКР «Разработка технического задания на проект расширения системы оборотного водоснабжения на ГОКе предприятия «Эрдэнэт», выполняемых согласно концепции развития ГОКа на 2012-2020 гг. сделал выводы.

1. Разработана и испытана схема оборотного водоснабжения ГОКа «Эрдэнэт», предусматривающая использование в качестве дополнительных источников оборотной воды после операции безреагентного кондиционирования фильтраты хвостохранилища, хозяйственно-бытовые стоки и стоки энергоцеха, обеспечивающая повышение технологических показателей флотации медно-молибденовых руд и снижение концентраций и выброса вредных компонентов в окружающую гидросистему.

2. При испытаниях были получены следующие результаты.

Сравнительные показатели оборотных вод и процесса обогащения при использовании схем водооборота для обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт»

№	Схема водооборота	Концент-ция в ОВ, мг/л		Содержание в конц-те, %		Извлечение в конц-т, %	
		Сu	ЖК	Сu	Мо	Сu	Мо
1	С подачей хозяйственно-бытовых стоков в прудок хвостохранилища	0,6	1,1	20,5	49,1	85,69	39,58
2	Со смешиванием фильтрата, хозяйственно-бытовых стоков и стоков шламоотвала энергоцеха	0,25	0,4	20,9	49,6	86,04	40,08



«Утверждаю»

Заместитель генерального  
директора КОО «Предприятие  
«Эрдэнэт»


  
«16» \_\_\_\_\_ Ганбаатар  
\_\_\_\_\_ 2013 г.  

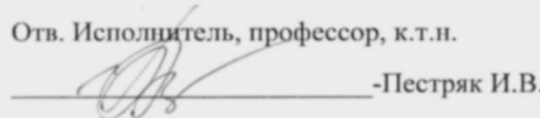

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ НА РАЗРАБОТКУ РЕГЛАМЕНТА ЗАМКНУТОГО  
ВОДООБОРОТА НА ГОКЕ «КОО «ПРЕДПРИЯТИЕ ЭРДЭНЭТ»

(отчет по этапу 4 договора Н-2012/03 от 23.11.2011)

Исполнитель НИР: Государственное учреждение высшего профессионального  
образования «Московский государственный горный университет»

От исполнителя:

Руководитель НИР, Зав. кафедрой, д.т.н.  
  
\_\_\_\_\_ Морозов В.В.

Отв. Исполнитель, профессор, к.т.н.  
  
\_\_\_\_\_ -Пестряк И.В.

Москва – Эрдэнэт 2013



**ЭРДЭНЭТ ҮЙЛДВЭР ХХК**  
**КОО ПРЕДПРИЯТИЕ ЭРДЭНЭТ**  
**ERDENET MINING CORPORATION**

61027 Орхон аймаг, Баян-Өндөр сум, Найрамдал талбай,  
 Утас: 976 (01-352) 7 35 01, Факс: 976 (01-352) 7035 3002,  
 E-mail: info@erdenetmc.mn, http://www.erdenetmc.mn

2016.03.25 № 126/28  
 танай \_\_\_\_\_-ны № \_\_\_\_\_-т

МГГУ-МИСиС

**СПРАВКА**

об участии профессора НИТУ МИСиС Пестряк И.В. во внедрении научно-технического мероприятия: «Совершенствование схемы оборотного водоснабжения ГОКа «Эрдэнэт»

Настоящим удостоверяется участие докторанта каф. «Химия» МГГУ Пестряк И.В. во внедрении НТМ «Совершенствование схемы оборотного водоснабжения ГОКа «Эрдэнэт»» в комплексе с техническим перевооружением на КОО «Предприятие Эрдэнэт», в части «Научно-техническое обоснование и разработка схем водооборота при обогащении медно-молибденовых руд», проведенным в 2012-2014 г.

В результате работ, выполненных с участием МГГУ - МИСиС, под руководством проф. Пестряк за счет оптимизации режима и схемы оборотного водоснабжения достигнут существенный экологический эффект, заключающийся в снижении концентраций вредных веществ в стоках горно-обогатительного комбината: меди и железа на 20%, ПАВ и других органических соединений на 15%.

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА  
 ПО СОЦИАЛЬНЫМ ВОПРОСАМ



С.СУВДАА

000173