

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Сәтбаев университеті

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология

специальных материалов»

УДК 669.334(043)

На правах рукописи

Мухаметтусупов Дамир Ерланович

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации «Разработка способа повышения флотационной активности окисленных минералов с использованием синтезированного синтетического сульфидизатора»

Направление подготовки 6M070900 – Металлургия

Научный руководитель

Ассоц. профессор,

канд. техн. наук

_____ Гусейнова Г.Д.

«__» _____ 2020 г.

Научный руководитель от

РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ

ПРОБЛЕМ ГОРЕНИЯ" н.с.

_____ Осеров Т. Б.

«__» _____ 2020 г.

Рецензент

_____ Квятковский С.А.

«__» _____ 2020 г.

Нормоконтроль канд. техн.

наук

_____ Қоңыратбекова С.С.

«__» _____ 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МПТиТСМ

доктор PhD, д.т.н., ассоц. профессор

_____ Чепуштанова Т.А.

«__» _____ 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Сәтбаев университеті

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология

специальных материалов»

6M070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

МПТиТСМ доктор PhD, д.т.н.,

ассоц. профессор

_____ Чепуштанова

Т.А.

«__» _____ 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Мухаметтусупову Дамиру Ерлановичу

Тема: Разработка способа повышения флотационной активности окисленных минералов с использованием синтезированного синтетического сульфидизатора.

Утверждена приказом ректора университета от «29»10 2018г. № 1202–М

Срок сдачи законченной диссертации: «05» июля 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: патенты, литература по производству синтетического полисульфида натрия и флотации окисленных минералов, каустическая сода и элементная сера, труднообогатимая медьсодержащая руда Иртышского и Шатыркульского месторождения, лабораторное оборудование.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) современное состояние рассматриваемой проблемы переработки окисленных минералов;

б) экспериментальная часть: синтез полисульфида натрия механохимическим способом; термодинамический анализ получения полисульфида натрия механохимическим способом; анализ синтезированного полисульфида натрия; использование механохимической обработки для подготовки флотореагента; определение влияния на флотуруемость нового сульфидизатора; определение экономической эффективности производства синтетического полисульфида.

Перечень графического материала, (темы презентационных слайдов):
демонстрационный материал с результатами исследований представлен на 15 слайдах.

Рекомендуемая основная литература:

1 А.А. Абрамов. Флотационные методы обогащения // Москва, издательство «Горная книга» –2016, с. 405.

2 Т.Осеров, Г. Гусейнова, Т. Кетегенов, К. Мамырбаева. Термодинамический анализ получения полисульфида натрия механохимическим способом//Журнал «Промышленность Казахстана» 1(102) – Алматы 2018, с.84.

3 Механохимическая активация минерального сырья, как средство интенсификации обогатительных и гидрометаллургических процессов. Часть II, «Методическое пособие для студентов–обогатителей». Красноярск, 2007.

4 Ж.С. Оскембекова. Разработка способа получения нового сульфидирующего реагента на основе механоактивированной серы/Отчет о научно исследовательской работе. Караганда. 2013, 19 с.

5 Т.Б. Осеров, Д.Е. Мухаметтусупов, Г.Д. Гусейнова. Механохимический метод синтезирования полисульфида натрия/ Статья, Международная научно–практическая конференция, посвященная 120–летию академика К. И. Сатпаева и 85–летию образования КазННТУ, Алматы 2019 г.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	10.12.2019	
Аналитический обзор литературы	20.01.2020	
Экспериментальная часть	22.05.2020	
Заключение	18.06.2020	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование раздела	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Ассоциированный профессор, канд.техн.наук Гусейнова Г.Д., научный сотрудник Осеров Т.Б.		
Аналитический обзор литературы			
Экспериментальная часть			
Заключение			
Нормоконтролер	Қоңыратбекова С.С., канд. техн. наук.		

Научный руководитель _____ Гусейнова Г.Д.

Руководитель от ИПГ _____ Осеров Т.Б.

Задание принял к исполнению обучающийся _____ Мухаметтусупов Д.Е.

Дата _____ «24» сентября 2018 г.

АҢДАТПА

Берілген диссертациялық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 91 беттен тұрады, 26 суретпен, 31 кестені қосады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты синтетикалық полисульфидті механохимиялық әдіспен синтездеу мүмкіндігін зерттеу, сонымен қатар флотация процесінде қолданылатын натрий сульфидін жасанды синтезделген, синтетикалық натрий полисульфидімен алмастыру болып табылады.

Зерттеу нысаны: Шатыркөл және Иртыш кен орындарының тотыққан кені, синтетикалық полисульфид синтезделген.

Жұмыста кен материалдық құрамын зерттеу және натрий полисульфидінің механохимиялық синтезі, натрий полисульфидінің синтезіне термодинамикалық талдау нәтижелері, рамандық спектроскопия және натрий полисульфидінің алынған үлгілерін рентгендік талдау, сонымен қатар полиметаллды сульфаттау үшін оңтайлы флотация режимін жасау Қазақстан Республикасы.

АННОТАЦИЯ

Настоящая диссертационная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, заключения, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 91 странице, содержит 26 рисунков и 31 таблицу.

Целью диссертационной работы исследование возможности синтеза синтетического полисульфида механохимическим способом, а также замены применяемого в процессе флотации сульфида натрия на искусственно полученный, синтетический полисульфид натрия.

Объект исследования: окисленная руда Шатыркольского и Иритышского месторождения, синтезированный синтетический полисульфид.

В работе приведены результаты исследования вещественного состава руд и механохимического синтеза полисульфида натрия, результаты термодинамического анализа синтеза полисульфида натрия, Рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа полученных образцов полисульфида натрия, а также отработки оптимального режима флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора и определение экономической целесообразности его производства в Республике Казахстан.

ANNOTATION

This dissertation work consists of assignment, introduction, analytical review of literature, experimental part, conclusion, list of literature. The dissertation is presented on 91 pages, contains 26 figures and 31 tables.

The aim of the dissertation is to investigate the possibility of synthesizing synthetic polysulfide by a mechanochemical method, as well as replacing sodium sulfide used in the flotation process with artificially synthesized, synthetic sodium polysulfide.

Object of study: oxidized ore of the Shatyrkol and Iritysh deposits, synthesized synthetic polysulfide.

The paper presents the results of a study of the material composition of ores and mechanochemical synthesis of sodium polysulfide, the results of a thermodynamic analysis of the synthesis of sodium polysulfide, Raman spectroscopy and x-ray phase analysis of the obtained samples of sodium polysulfide, as well as the development of an optimal flotation regime for polymetallic ores using a new sulfidizer and determining the economic feasibility of its production in The Republic of Kazakhstan.

СОДЕРЖАНИЕ

	Нормативные ссылки	10
	Обозначения и сокращения	10
	Введение	11
1	Аналитический обзор литературы	14
1.1	Полисульфид натрия его свойства и получение	14
1.1.1	Свойства полисульфида натрия	14
1.1.2	Получение полисульфида натрия прямым взаимодействием элементарных натрия и серы, с использованием в качестве органического растворителя бензола и толуола.	14
1.1.3	Взаимодействие предварительно диспергированного расплавленного натрия с элементной серой при повышенной температуре	15
1.1.4	Электрохимический способ получения полисульфида натрия	15
1.1.5	Совмещенный способ получения сульфида натрия и бариевой соли	16
1.2	Способ механохимической активации	17
1.2.1	Механическая обработка в технологии обработки полезных ископаемых	17
1.2.2	Основные принципы механохимической активации и модифицирования минералов	20
1.3	Флотация окисленных и смешанных медных руд	21
1.3.1	Влияние состава минералов и структуры их поверхности на флотируемость окисленных руд	21
1.3.2	Влияние сульфидизации на флотируемость окисленных минералов	27
1.3.3	Влияние размеров частиц на флотацию окисленных минералов	29
2	Экспериментальная часть	33
2.1	Исходные вещества	33
2.2	Методика выполнения экспериментов	38
2.2.1	Методика синтеза полисульфида натрия механохимическим способом	38
2.2.2	Методика флотационного процесса	40
2.2.3	Методы анализа	41
2.3	Изучение возможности синтезирования полисульфида натрия механохимическим способом	42
2.3.1	Получение полисульфида	42
2.3.1.1	Термодинамический анализ получения полисульфида натрия механохимическим способом	42
2.3.1.2	Изучение влияния механической активации на элементную серу	50
2.3.1.3	Результаты анализа полисульфида натрия	53

2.4	Исследование влияния режимов механохимической активации на флотационную активность руды	61
2.4.1	Использование механохимической обработки для подготовки флотореагента	63
2.4.2	Механохимическое сульфидирование руды в процессе измельчения и определение влияния на флотуруемость нового сульфидизатора	65
2.4.3	Отработка оптимального режима флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора	67
2.5	Определение экономической целесообразности производства разработанного синтетического полисульфида натрия	69
2.5.1	Оценка потребностей и производство сульфида натрия	69
2.5.2	Производство синтетического полисульфида натрия	72
2.5.2.1	Описание работы производства	74
2.5.2.2	Технико–экономический расчет получения синтетического полисульфида–заменителя сернистого натрия	75
	Заключение	81
	Список использованных источников	82
	Приложения	86

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК ГОСТ Р 15.011 – 2005 – Патентные исследования.

ГОСТ 15.01 – 82 – Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок проведения патентных исследований.

ГОСТ 8.326–89 ГСИ – Метрологическая аттестация средств измерения.

ГОСТ 8.315–97 – Стандартные образцы состава и свойств вещества и материалов.

ГОСТ 8.401–80 Классы точности средств измерений. Общие требования.

ГОСТ 8.417–81 Единицы физических величин.

СТ РК 2.3–97 Эталоны единиц физических величин. Основные положения. Порядок разработки, утверждения, регистрации, хранения и применения.

ГОСТ 8.417–81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 2263–79 – Натр едкий технический. Технические условия.

ГОСТ 127.1–93 – Элементная сера. Технические условия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

T – абсолютная температура, К

τ – продолжительность процесса, сек;

ΔS – энтропия, Дж/К;

ΔH – энтальпия, кДж;

C_p – теплоемкость, Дж/мольК;

ΔG^0 – стандартная свободная энергия Гиббса (кДж/моль);

ν_1 – стехиометрические коэффициенты;

Kx – ксантогенат;

СК – сульфоновая кислота;

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы.

В настоящее время возрастает количество труднообогатимых окисленных и смешанных руд. Известные технологии обогащения окисленных и смешанных руд основаны на сульфидизации окисленных минералов меди, где в качестве сульфидизатора поверхности используется сульфид натрия (Na_2S), который, к сожалению, Казахстан и страны СНГ не производят, а закупают у Китая, к тому же, классический метод производства сульфида натрия является многостадийным и дорогостоящим процессом. Закупаемый сульфидизатор не всегда дает требуемый результат. В связи с этим основанием для разработки темы является возможность синтеза нового сульфидизирующего агента механохимическим способом, который бы смог заменить традиционный сульфид натрия на стадии обогащения медьсодержащего сырья, и при этом, был менее энергозатратным и экономически целесообразным. Кроме того, известен ряд научных исследований, где механическая активация минерального сырья способствовала к переходу от одних схем переработки к другим технологическим схемам, в частности от процессов пирометаллургии к гидрометаллургическим процессам [1–3]. Учитывая тот факт, что процессы механохимической обработки еще не нашли широкого применения в металлургии цель данной работы заключалась в разработке научных основ управления механоактивационными процессами с целью их применения в различных сферах металлургического производства.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Основанием для разработки темы является потребность и возможность организации в Казахстане производства полисульфидов натрия на базе получаемой в стране каустической соды и технической серы, как отхода нефтеперерабатывающей промышленности, для применения в процессах обогащения металлургических производств.

В работе рассмотрены способы получения сульфидов натрия и предложена технологическая схема синтеза полисульфидов путем совместной механохимической обработки щелочи с серой.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.

Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы продиктована Государственной Программой индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015–2020 годы. В частности, в Программе сказано, что в числе ключевых проблем сектора цветной металлургии находится "...истощение запасов богатых и легкодоступных руд цветных металлов и сложность обогащения из-за многокомпонентности минеральных составов...". В перечне задач Программы значатся: "...расширение существующего производства и освоение выпуска

новой продукции из базовых металлов для смежных секторов; сокращение объемов импорта металлопродукции за счет развития отечественного конкурентоспособного производства..."[4]. В связи с этим расширяются возможности переработки труднообогатимых руд.

Актуальность работы.

В последние десятилетия в металлургический сектор страны вовлекается все большее количество труднообогатимых полиметаллических руд, что связано с уменьшением запасов легкообогатимых руд. Как правило, труднообогатимые медные руды преимущественно представлены в окисленной и смешанных окислено–сульфидных формах, и как следствие, имеют сложный минералогический состав. Сегодня сложилась ситуация, при которой только традиционными схемами флотации трудно обойтись, таким образом, появляется необходимость разработки новых схем, включающих различные приемы нейтрализации неблагоприятных особенностей структуры и состава таких руд, разработки новых реагентов, позволяющих повысить извлечение ценных компонентов. Кроме того, концентраты смешанных руд после флотационного обогащения необходимо перерабатывать до извлечения меди при помощи гидрометаллургических операций с использованием новых технологических элементов. Эти и многие другие разработки позволяют вовлечь в процесс гидрометаллургии доступные виды сырья и операций.

Цель работы: Исследование возможности синтеза синтетического полисульфида механохимическим способом, а также замены применяемого в процессе флотации сульфида натрия на искусственно полученный, синтетический полисульфид натрия.

Объектами исследования являются медьсодержащая руда Иртышского месторождения и Шатыркольская руда, элементная сера и едкий натр.

Задачи поставленные в диссертационной работе:

- анализ научной литературы;
- расчет и анализ термодинамики получения полисульфида натрия механохимическим способом;
- синтез полисульфид натрия в планетарно–центробежной мельнице;
- идентификация образцов на выявление в них полисульфида натрия с помощью Рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа;
- анализ исследуемой руды;
- обработка руды механоактивацией;
- определение оптимального режима флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора;

Научная новизна:

– Впервые разработана методика механохимического синтеза смеси элементной серы (S) и едкого натра (NaOH) при соотношении (S) 2:1 (NaOH) с получением синтетического полисульфида натрия;

– Рамановской спектроскопией, а именно волновыми числами 523 см^{-1} – 587 см^{-1} ; 584 см^{-1} установлено, что в зависимости от времени синтеза и соотношения серы с едким натром в смеси получают формы

полисульфида ($\text{Na}_2\text{S}_{2-5}$). Установлено, что наилучшим для практического применения является полисульфид – Na_2S_5 , с оптимальным содержанием серы в составе;

– Электронно–микроскопическими исследованиями установлено, что в результате механохимической активации в составе полисульфида натрия образуется наноразмерная сера (460,8–623,0 нм), которая вследствие этого становится активированной и интенсифицирует последующие процессы флотации.

Практическая значимость результатов работы заключается в синтезе полисульфида натрия механохимическим способом и использование его в качестве флотореагента для переработки медьсодержащей руды.

Апробация работы: основные положения работы по теме диссертации изложены в статье «Механохимический метод синтеза полисульфида натрия», в сборнике Международной конференции, материалы которых охватывают результаты исследовательской работы, соответствуют выводам диссертации (Международная научно–практическая конференция, посвященная 120–и летию академика К. И. Сатпаева и 85–летию образования КазНУ, Алматы 2019 г.).

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Полисульфид натрия его свойства и получение

1.1.1 Свойства полисульфида натрия

В настоящее время существует несколько модификаций полисульфида натрия который представляет с собой желто–бурые кристаллы с химической формулой Na_2S_n , где $n=2-5$ [5].

Его основные химические свойства:

- Образование кристаллогидратов при кристаллизации из водных растворов;
- При нагревании более $600\text{ }^\circ\text{C}$, происходит разложение, при котором выделяется сера;
- С применением разбавленной соляной кислоты, полисульфид при комнатной температуре разлагается с выделением серы;
- В хлороводородной среде при низких температурах ($-15\text{ }^\circ\text{C}$) – ($-20\text{ }^\circ\text{C}$)) получают полисульфаны;
- Во влажной среде и в присутствии кислорода полисульфид натрия окисляется.

Актуальность синтезирования полисульфида натрия обуславливается получением различных его модификаций, а также применением в разных сферах деятельности человечества. Так например, его используют для сульфидирования стальных и чугунных изделий, получения сернистых красителей, для синтеза полисульфидных каучуков, как компонент составов для обработки шкур.

Методы получения полисульфида натрия бывают, как классические, так и сравнительно недавно открытые, и запатентованные. Различие этих методов является довольно разнообразным по химизму процессов, условиям и используемому оборудованию.

1.1.2 Получение полисульфида натрия прямым взаимодействием элементарных натрия и серы, с использованием в качестве органического растворителя бензола и толуола.

Согласно этому способу натрий расплавляют в органическом растворителе (бензол, толуол), нагреванием последнего до кипения. После чего расплавленный металл с помощью мешалки диспергируют на мелкие капли и добавляют к нему небольшими порциями серу. Полученный продукт освобождают от растворителя отгонкой под вакуумом, фильтруют в расплавленном состоянии через стеклянный фильтр и снова переплавляют. Весь процесс занимает 20–30 часов. Недостатками способа являются длительность процесса и его сложность за счет большого числа операций, использование токсичных и взрывоопасных растворителей [6].

1.1.3 Взаимодействие предварительно диспергированного расплавленного натрия с элементарной серой при повышенной температуре

Зинченко В.Ф. с рядом ученых предложил и запатентовал способ получения полисульфида натрия, взаимодействием предварительно диспергированного расплавленного натрия с элементарной серой при повышенной температуре.

Опыт проводят следующим способом: в делительное устройство, высота которого достигает 25 см, а диаметр с капилляром 4,5 см загружают 46 г натрия, а в нижнюю часть реактора стакан 20 см диаметром 4,5 см – 96 г серы.

Далее вакуумируют реактор и делительное устройство, заполняя аргоном, и помещают в электрическую двухсекционную печь. Реактор, в котором находится стакан с серой нагревают до 250 °С, а делительное устройство с натрием до 120 °С. При помощи затвора и системы прокачки установленных в реакторе расплавленный натрий постепенно подливают в жидкую серу, скорость подлива 0,01–0,03 мл/с. Далее происходит реакция, ее момент фиксируют по яркой вспышке происходящей в нижней части реактора. Длительность всего процесса 1,5 часа.

После завершения синтеза реактор извлекают из печи и без принудительного охлаждения охлаждают при комнатной температуре. Как только реактор остывает, разъединяют делительное устройство от реактора, после чего извлекают стакан с уже готовым полисульфидом. Полисульфид получается в виде плавной массы – 140 грамм, очень хрупкий, при ударе раскалывается на куски разных размеров и форм. Весьма гигроскопичен и обладает запахом сероводорода [7].

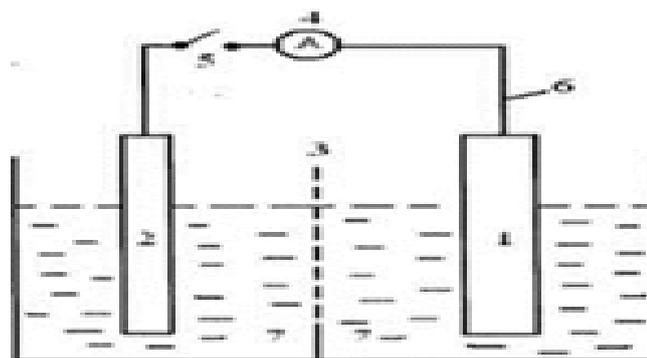
Недостатком этого способа является сложность оборудования, высокие температуры, обильное выделение сероводорода.

1.1.4 Электрохимический способ получения полисульфида натрия

Электрохимический способ получения полисульфида натрия запатентован Боешевым А. [8]. Получают полисульфид натрия из щелочных растворов в электролизере, в котором электродом служит композиция «сера–графит», а само пространство в электролизере разделено катионной мембраной. Суть данного способа заключается в том, что в электролизер погружают два электрода серо–графитовый и цинковый, которые между собой через внешнюю цепь соединяют электропроводником. В целях того, чтобы шел контроль скорости процесса на электродах, во внешнюю цепь включают амперметр. Схема установки приведена на рисунке 1.

В электролизную ванну заливают раствор гидроксида натрия, после этого возникает гальваническая пара и следовательно цинк как отрицательный металл начинает растворяться:





1 – сера–графитовый композиционный электрод; 2 – цинковый электрод; 3 – катионитовая мембрана МК–40; 4 – амперметр, для контроля скорости процесса формирования полисульфид–ионов; 5 – ключ; 6 – медная проволока; 7 – раствор гидроксида натрия.

Рисунок 1 – Схема установки для получения полисульфида натрия

В приэлектродном пространстве ионы цинка взаимодействуют с гидроксид–ионами, образуя при этом гидроксид цинка согласно реакции:



Образование полисульфид – ионов происходит при восстановлении серы на поверхности сера–графитового электрода, в сторону которого через внешнюю цепь направляются электроны.



При образовании полисульфид – ионов, раствор в электролизере окрашивается в зелено–желтый цвет – это свойственно полисульфидным растворам. Электрод состоящий из цинка начинает окисляться, при этом образуется осадок гидроксида цинка, который имеет белый цвет.

Когда опыт завершается, из каждого электродного пространства производят слив раствора. Раствор содержащий гидроксид цинка подвергают фильтрации, осадок гидроксида цинка находящегося на фильтре промывают и сушат, а раствор полисульфида натрия анализируют на сульфид ионы.

1.1.5 Совмещенный способ получения сульфида натрия и бариевой соли

В работе [9] описывается способ превращения сульфида бария в сульфид натрия по реакции:



Конверсионный метод по получению сульфида натрия состоит из ряда стадий включающих в себя [10].

- грануляцию шихты;
- получение плава BaS с помощью восстановительного обжига;
- мокрый помол плава BaS в среде оборотных растворах;
- конверсию BaS в Na₂S;
- процесс фильтрации суспензии с получением производственного раствора сульфида натрия и осадка сульфата бария;
- репульпацию осадка сульфата бария в воде и повторная фильтрацию с получением сульфата бария и оборотного раствора;
- сушку сульфата бария производят в смеси с нефтяным коксом газами обжиговой печи до остаточной влажности 5–7 %;
- дозированием высушенной смеси, включающей сульфат бария и нефтяной кокс исходную шихту.

Оба образующихся фильтрата производства сульфида натрия смешивают с раствором каустика и используют на стадии абсорбции сероводорода:



Присутствующий в абсорбционных растворах гидросульфид натрия переводят в сульфид натрия по реакции:



Раствор сульфида натрия затем упаривают до стандартной концентрации (63–67 % Na₂S), и выпускают в виде готового продукта.

1.2 Способ механохимической активации

1.2.1 Механическая обработка в технологии обработки полезных ископаемых

Механическая обработка относится к числу важнейших операций в технологии обработки полезных ископаемых. Рудоподготовка должна быть организована таким образом, чтобы обеспечить раскрытие минералов при оптимальном измельчении руды [11]. Этот процесс во многом определяет, как полноту извлечения минералов и элементов из горных пород, так и кинетику различных гетерогенных процессов, протекающих с участием твердых веществ в тонкодисперсном состоянии.

Попытки использовать процесс механической активации для повышения эффективности минерального сырья, известны давно. Специальными и обобщающими работами показано, что с повышением дисперсности, приводящей к возрастанию активности вещества, представляется возможным интенсифицировать многие технологические процессы: вскрытие руд, выщелачивание отдельных компонентов из минерального сырья, доизвлечение ценных элементов из упорных руд и концентратов [12].

Механическое активирование в большей или меньшей степени приводит к изменению структурных и физико–химических свойств минералов, особенно поверхностных. Проведенные к настоящему времени исследования позволяют составить достаточно полный перечень физико–химических изменений минерального вещества и трансформации материалов при диспергировании.

Переход вещества в новую модификацию. Переходы в новую кристаллическую форму, под действием механического воздействия, сопровождаются аккумуляцией энергии, которая может выделяться при обратном процессе, инициированном нагреванием. Примером может служить, переход кальцита в арагонит. Найдено фазовое равновесие (70 % арагонита и 30 % кальцита), устанавливающееся при измельчении, независимо от того, какой из этих минералов взят в качестве исходного.

Аморфизация кристаллического вещества свойственна простым кристаллическим веществам (кварц, графит). Признаком аморфизации является уменьшение или исчезновение линий на рентгенограммах. Наиболее ярким и хорошо изученным примером аморфизации кристаллического вещества является аморфизация кварца [13].

Дегидратация и гидратация. Дегидратация наблюдается при сухом измельчении гипса, он теряет кристаллизационную воду и образует эмале–подобную массу [14]. При измельчении кристаллических тел в воде происходит их гидратация. Так, при прокаливании, измельченных в воде в течение 30-и минут мусковита и флогопита, количество воды, удаляемой при 105 °С, возросло на 5,79 и 4,63 г, соответственно.

Твердофазные реакции, инициированные измельчением широко известны. Среди них образование силиката натрия при совместном измельчении безводной соды с силикагелем, образование шпинелей и хромшпенелидов [15].

Ионное замещение в минералах, инициированное измельчением, впервые отмечено Архипенко Д.К. [16]. Установлено, что при измельчении слюд в стальных барабанах в водной среде происходит замещение ионов магния на ионы железа, или ионов алюминия на ионы железа. Эти замещения не сопровождаются разрушением структуры исходного минерала.

Изменение структуры и координационных чисел атомов в кристаллах при измельчении экспериментально прослежено при превращении диоктаэдрических слюд (мусковит) в триоктаэдрические слюды (биотит и вермикулит) при их измельчении в планетарных мельницах [17].

Анализ работ по механохимии минералов показывает многогранность и сложность физико–химических процессов, возникающих при механической активации, и позволяет прийти к заключению о том, что степень реакционной способности минералов определяется как изменением тонкой кристаллической структуры и увеличением поверхности, так и процессами, сопровождающими механическую обработку – твердофазными реакциями. При рассмотрении примеров применения активации измельчением с целью интенсификации экстракции упор делается на совмещение активации с выщелачиванием, но это не исключает возможности разделения этих операций. Если технологическая схема позволяет провести активацию сухим измельчением перед выщелачиванием, то процессы целесообразно разделить: материал, активированный сухим измельчением, в большинстве случаев выщелачивается лучше. Описанные в этих работах опыты указывают на возможность интенсификации селективного извлечения элементов при химическом обогащении руд и реальные перспективы использования этого метода.

Изменения, происходящие на поверхности сульфидов при их механической активации, были детально изучены с применением комплекса физических и физико–химических методов в работе [18]. Установлено, что в процессе механической активации происходит усиление полос поглощения в области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которое характерно для сульфат–иона. Наряду с сульфатом образуется некоторое количество карбоната. Об образовании сульфатов свидетельствуют также и результаты рентгеновской фотоэлектронной микроскопии, когда доля двухвалентной серы падает, а шестивалентной возрастает. Обобщенные данные по окислительному вскрытию сульфидов при их измельчении приведены в работе [19]. Результаты получены с использованием шаровых мельниц. Показано, что скорость окисления сульфидов при свободном поступлении воздуха возрастает. Конечными продуктами окисления являются: сульфат–ион, элементная сера, оксиды и гидроксиды металлов. При измельчении сульфидов в щелочной среде при $\text{pH} > 10$ скорость окисления сульфидов убывает в ряду: $\text{CuS} > \text{CuFeS} > \text{FeS}_2 > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{PbS} > \text{ZnS} > \text{Cu}_2\text{S}$. Применение в качестве среды измельчения водных растворов с добавлением поваренной соли, солей азотной кислоты, пиролюзита ускоряет окислительно–восстановительные реакции обрабатываемых сульфидов.

В работе [19] приводятся результаты исследований некоторых физико–химических свойств сульфидного цинкового концентрата подвергнутого механохимической активации. Механическую активацию образцов осуществляли на воздухе в планетарно–центробежном активаторе. Сфалерит измельчается быстрее, чем пирит. Для фракций активированного материала крупностью $5\text{--}7\text{ мкм}$ наблюдали полное вскрытие минеральных сростков. По данным минерал – петрографического и химического анализов, на краях скола блоков пирита и сфалерита обнаружены образования сульфатной и элементной серы. Кинетические кривые извлечения цинка в зависимости от удельной загрузки характеризуются насыщением. Эффект, достигаемый при

механической обработке, существенно проявляется в течение первого часа выщелачивания. Сопоставление экспериментальных данных по изменению удельной поверхности и реакционной способности сфалерита не выявило между ними однозначной связи. На показатель селективности растворения пирита и сфалерита существенно влияет удельная загрузка мелющих тел. При ее увеличении с 2,5 до 10 величина селективности возросла в 1,5 раза. Заметное активирование пирита отмечали лишь при загрузке 10 и времени активации 20 минут, что проявлялось в повышенном переходе в раствор. Комплекс независимых физико–химических исследований свойств цинкового концентрата, подвергнутого механохимической обработке, позволил выявить область наиболее эффективной активации, обуславливающей (в 2,5 – 3 раза) увеличение его активности в условиях выщелачивания при стандартных условиях.

При растворении минералов протекают вторичные процессы, также затрудняющие выщелачивание: сорбция уже растворенного металла, образование поверхностных пленок (например, гидроксидов металлов) на растворяемых частицах. В работе рассмотрена возможность интенсификации процесса выщелачивания медьсодержащих хвостов обогащения медно–цинковых руд механической активацией в турбомельнице и изучена сорбция меди из получаемых кислых растворов выщелачивания природными цеолитами. Исследовано влияние механической активации на выщелачивание меди из модельной суспензии (Т: Ж = 1:6), состоящей из смеси кварцевого песка с халькопиритом, имитирующей хвосты медной флотации, содержащей 0,348 % Cu. Установлено, что извлечение в раствор, как в кислой, так и в щелочной средах возрастает в 2,5 – 3 раза по сравнению с выщелачиванием при перемешивании магнитной мешалкой. Характер кинетической кривой зависит от вида и концентрации выщелачивающего агента, скорости перемешивания, крупности материала и плотности суспензии. При 3 %-ной концентрации серной кислоты кинетика извлечения меди из хризоколлы описывается логарифмической кривой. Полученная авторами зависимость извлечения меди из халькопирита серной кислотой с концентрацией 1 – 1,5 % имеет параболический характер. Максимальное извлечение меди в сернокислый раствор достигается в течение 25 минут.

Скорость растворения минерала благодаря механоактивации возрастает за счет увеличения поверхности контакта минерал–раствор, повышения температуры, а также за счет уменьшения толщины диффузионного слоя на поверхности минерала, зависящей от скорости относительного движения фаз. Сравнение модельного опыта с электрохимическим анодным растворением халькопирита в сернокислом растворе и бактериальным выщелачиванием показало более высокую эффективность выщелачивания с механической активацией.

Таким образом, как показано на примерах, в настоящее время механическая активация при вскрытии и обогащении минерального сырья находит широкое применение, и области распространения ее постоянно расширяются.

1.2.2 Основные принципы механохимической активации и модифицирования минералов

Получение неорганических материалов со свойствами, контролируемыми дефектностью их структуры, является перспективным направлением, поэтому в настоящее время применяют различные пути для активирования исходных компонентов реагирующей смеси. Основным требованием для получения активной структуры твердых тел за счет повышения их дефектности, является создание отличных от равновесных условий обработки. В результате внедрения примесей, радиационных воздействий, пластической деформации, при резком охлаждении от высоких температур и т.п., концентрация точечных дефектов в материале может значительно превосходить термодинамическую равновесную систему [20].

Одним из широко применяемых и перспективных способов получения неравновесных структур (появление точечных дефектов и их ассоциатов, возникновение протяженных дефектов, позиционное разупорядочение структуры) является механическая обработка. Известно, что при приложении механического воздействия на твердое тело имеют место твердофазные превращения, которые могут возникнуть при пластической деформации. Удар и трение – основные способы механического воздействия на твердые тела. В процессе непрерывного движения диспергирующего материала происходит механохимическая реакция [21].

Получение дефектной структуры высокого уровня энергонасыщения на стадии подготовки сырья позволяет, в ряде случаев, обеспечить высокую интенсивность процесса в технологическом цикле получения целевого продукта и синтезировать новые материалы. Характер внутренних изменений зависит от типа твердого тела и от условий механического нагружения. В связи с этим, во всех случаях использования механохимических процессов возникает вопрос о рациональной степени их обработки, которая прежде всего определяется достигаемым эффектом.

Механохимическая обработка является простым, удобным и эффективным методом изменения физико–химических свойств и реакционной способности твердых тел. Для практики представляет интерес как увеличение скоростей химических реакций в момент обработки (твердофазный синтез), так и получение веществ с повышенной реакционной способностью. Научный интерес к явлениям, происходящим при механической обработке, вызван стремлением обосновать ряд фактов, не укладывающихся в рамки классических представлений химической кинетики. Это делает актуальной задачу прогнозирования результатов механической обработки твердых веществ и численной оценки кинетики протекающих механохимических процессов. Механические свойства материалов определяются структурными превращениями и термодинамически связаны с этими превращениями. Нужное поведение таких систем можно организовать внешними воздействиями или созданием внутренней неустойчивости в системе.

Изучение связей между элементами структуры и потенциальной энергией, накапливающейся в твердом теле в ходе деформирования, является ключом к целенаправленному изменению внутренней структуры и, как следствие, свойств материалов [22].

1.3 Флотация окисленных и смешанных медных руд

1.3.1 Влияние состава минералов и структуры их поверхности на флотиремость окисленных руд

Особенности вещественного состава окисленных и смешанных руд цветных металлов, определяют их технологические свойства. Одна из основных особенностей вещественного состава – сложность их минерального состава. Особенность вещественного состава окисленных и смешанных полиметаллических руд требует тщательного контроля реагентного режима при флотации. Минералогия окисленных и смешанных руд значительно обширнее минералогии сульфидных руд. С учетом этой особенности и степени окисляемости металлов они делятся на: оксиды, гидроксиды, сульфаты, карбонаты и являются главнейшими и наиболее значительными окисленными минералами. Наряду с ними встречаются и другие кислородсодержащие соединения: фосфаты, арсениты, арсенаты, ванадаты, антимониты, силикаты и др. Кроме кислородсодержащих соединений встречаются галоидные минералы [23].

Широкое разнообразие минерального состава окисленных руд определяется условиями их формирования. Сульфиды заменяются сульфатами, оксидами и гидроксидами, последние в свою очередь замещаются – карбонатами, силикатами и др., которые замещаются наиболее устойчивыми в условиях зоны окисления оксидами и гидроксидами таких элементов как железо, марганец, хром, алюминий. Смены перерастворений и переотложений, вызываемых изменениями условий, влекут развитие различных генераций. Чрезвычайно характерно для зоны окисления широкое развитие сложных мало определённых и сильно изменчивых по составу образований [24].

Многообразие минеральных форм цветных металлов в окисленных рудах определяет технологические трудности их переработки. Наиболее важные методы флотации этих руд:

- 1) Флотация сульфгидрильными собирателями с предварительной сульфидизацией сернистым натрием Na_2S ;
- 2) Флотация оксигидрильными собирателями (мыла, жирные кислоты). Метод имеет ограниченное распространение из-за малой селективности процесса;
- 3) Применение катионных собирателей (при флотации окисленных цинковых руд);
- 4) Комбинированный флотационно – гидрометаллургический метод.

Флотация окисленных руд обычно проводится ксантогенатами после предварительной сульфидизации. Сульфидизация осуществляется с помощью сернистого натрия в течение 0,5 – 1 мин. Расход сульфидизатора не должен быть избыточным, иначе образуется рыхлая сульфидная плёнка, которая легко отслаивается от минерала. Обычно расход сернистого натрия при флотации смешанных и окисленных руд составляет 0,3 – 2 кг/т.

Изменять поверхностные свойства минералов позволяет частично вода и во многом использование флотационных реагентов.

Водная среда имеет многообразное воздействие на минералы, тем самым имеет одно из исключительно важных значений. Вода, как правило, приводит к процессу гидратации минеральной составляющей руды, т.е. минерал покрывается гидратной пленкой, толщина и структура этой пленки в большинстве случаев зависит от физико–химических свойств поверхности минерала. Гидратное состояние поверхности во многом определяет прилипание к минералу воздушного пузырька. Высокая гидратируемость приводит к меньшей степени возможности прилипания. Также вода вызывает частичное растворение минералов. Продукты, образовавшиеся при растворении одних минералов, несомненно могут воздействовать на поверхностные слои других минералов, а так же могут вступать во взаимодействие с реагентами, используемыми в процессе флотации. Все это оказывает непосредственное влияние на ход и результаты флотации [25].

Флотационные реагенты обеспечивают высокую избирательность, стабильность и эффективность флотации, а также создают наибольшие возможности совершенствования и интенсификации этого метода обогащения. Современные флотореагенты имеют огромное разнообразие органических и неорганических соединений различного состава [26]. Без применения флотационных реагентов флотация практически невозможна. Реагенты позволяют регулировать флотируемость руд, что достигается изменением концентрации ксантогенатных, водородных, сульфидных, кальций– ионов и их соотношения в пульпе с помощью щелочей (сода, известь), кислот, сернистого натрия и некоторых других реагентов [27].

Применение реагентов в процессе флотации связано с закреплением их на поверхности воздушных пузырьков или частиц минералов. В большинстве случаев закрепление реагентов на поверхности минералов и воздушных пузырьков происходит путем адсорбции реагентов на соответствующих поверхностях раздела фаз. Иногда (например, при взаимодействии с анионными собирателями) наряду с адсорбцией значение имеет гетерогенная химическая реакция.

Общей особенностью адсорбции является то, что это процессы самопроизвольные, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии системы, и, как правило, выделением некоторого количества тепла.

Принципиальное отличие физической адсорбции от химической состоит в том, что при физической адсорбции адсорбированное вещество и кристаллическую решетку адсорбента следует представлять как две независимые системы, а при химической как единое целое. Связь при

химической адсорбции обусловлена переходом электронов от адсорбированного атома к решетке адсорбента (или наоборот) .

В зависимости от назначения реагенты классифицируют следующим образом [28]:

– Собиратели – органические соединения, с гетерополярной структурой, избирательно воздействующие на поверхность частиц определенных минералов и гидрофобизирующие ее. Концентрируясь на поверхности раздела минерал – вода, собиратели гидрофобизируют частицы минерала и тем обеспечивают необходимое прилипание их к воздушным пузырькам;

– Пенообразователи – поверхностно–активные вещества, которые, концентрируясь на поверхности раздела фаз вода–воздух, способствуют сохранению воздушных пузырьков в дисперсном состоянии и препятствуют их объединению. Пенообразователи увеличивают устойчивость флотационной пены повышением стабильности минерализованного пузырька, всплывающего на поверхность пульпы;

– Регуляторы – реагенты, регулирующие действие собирателей на частицы минералов, в результате, которого повышается избирательность флотационного процесса. К регуляторам также относятся реагенты, создающие благоприятную флотационную среду для одних минералов и неблагоприятную – для других.

Реагенты – собиратели одни из важнейших реагентов во флотационном процессе, при помощи них можно гибко контролировать и осуществлять процесс флотации [29]. Собиратели представляют собой соединения, применяемые при флотации для гидрофобизации минералов, достигаемой в результате закрепления молекул (ионов) собирателя на поверхности минерала. Назначение гидрофобизации – снизить до минимума смачиваемость минералов водой, т.е. сделать их гидрофобными. Для большинства собирателей характерна сложная асимметричная структура молекулы, состоящая из двух частей – аполярной и полярной [30]. Например, молекула олеата натрия, состоит из углеводородного радикала ($C_{17}H_{33}$) (аполярная группа), весьма слабо взаимодействующего с водой, являющегося носителем гидрофобных свойств реагента и отличающегося отсутствием способности взаимодействовать с минералом и полярной группы $COONa$, отличающейся активным взаимодействием с водой и химической активностью по отношению к минералу. При взаимодействии полярная группа химически связывается с минералом и закрепляет на поверхности минерала аполярную группу, сообщаящую минералу гидрофобные свойства.

Способность минерала взаимодействовать с собирателем и адсорбировать его оказывает прямое влияние на результаты флотации. При хемосорбции анионного собирателя возникает химическая связь, энергия которой характеризует активность минеральной поверхности. Величина энергии связи определяет прочность закрепления иона собирателя на минерале [31]. Величина этой энергии в свою очередь может косвенно определяться произведением растворимости объемного соединения,

образующегося из аниона собирателя и катиона минерала. Минералы с щелочноземельными катионами (кальцит, барит и др.) практически не закрепляют такие собиратели, как ксантогенаты, а минералы с катионами тяжелых и цветных металлов (свинца, железа, меди и т.д.), напротив, хорошо их закрепляют. Эти особенности ксантогенатов становятся понятными, если учесть высокую растворимость ксантогенатов щелочноземельных и весьма низкую растворимость ксантогенатов тяжелых и цветных металлов в воде.

Активность минеральной поверхности зависит от преобладающего вида химической связи в решетке минерала. Так, например, сульфиды, окисляясь, увеличивают удельный вес ионной связи в решетке, что резко усиливает их взаимодействие с водой и снижает закрепление анионных собирателей. Чем прочнее связана поверхность минерала водой, тем труднее идет закрепление анионов собирателя на минерале. Высокая активность к диполям воды у минералов с кислородсодержащими ионами (карбонаты, сульфаты и др.) является одной из причин низкой природной флотировемости этих минералов по сравнению с соответствующими сульфидами.

Устойчивость закрепления собирателей на минерале определяется величиной энергии связи реагента с кристаллической решеткой минерала. Вместе с тем показано, что устойчивость закрепления собирателя на минералах с одинаковым катионом и разными анионами различна. Так, например, устойчивость закрепления собирателя аниона ксантогена на церуссите ниже, чем на галените. Ввиду большего удельного значения ионной связи у церуссита $PbCO_3$ из-за наличия в нем сильно гидратируемого аниона CO_3^{2-} связь аниона ксантогената с катионами минерала, по-видимому, будет ослаблена по сравнению с галенитом. Аналогично, связь ксантогената на малахите $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ значительно слабее, чем на халькозине Cu_2S .

Исследования показали, что закрепление молекул ксантогената на поверхности минералов происходит в различных формах [32]. Реагент может сорбироваться в форме сульфидоксантогената, диксантогената, а также в виде тонких (два, три монослоя) пленок ионов ксантогенатов щелочных металлов.

Средняя толщина поверхностных пленок около 1000 Å, причем на галените толщина пленки больше.

Образование толстых пленок объясняется следующим образом. Если поверхность кристалла электрически заряжена, то состоянию наименьшей энергии соответствует только перпендикулярное к поверхности положение молекул ксантогената.

Поверхностные пленки ксантогената, изменяют диффузионные параметры атомов в минералах. Например, если в системе образуется соединение, то атомный уровень вырождается в ноль или более строго, приобретает конечную ширину [33].

При появлении на поверхности кристалла адсорбционных пленок происходит еще и диффузия атомов из кристалла. Эти внешние прорастания помогают фиксации пленки, которая не удаляется при отмывке. В целом, устойчивость закрепления анионов ксантогената на поверхности многих

минералов достаточно велика, и они могут быть вытеснены лишь немногими анионами при достаточно высокой концентрации.

Под плотностью адсорбционного слоя реагента на минерале имеют в виду количество закрепившегося реагента, приходящееся на один квадратный сантиметр поверхности минерала. Исследования показали, что для успешной флотации достаточно иметь плотность слоя намного меньше мономолекулярного покрытия. Например, для успешной флотации халькозина амиловым ксантогенатом достаточно иметь плотность, равную 14 – 15 % условного монослоя, а для флотации кварца додециламином – 5 %.

При невысокой плотности адсорбционного слоя увеличение собирателя улучшает флотацию, но после достижения оптимального значения, увеличение расхода собирателя не улучшает результатов флотации.

Вследствие неоднородности поверхности минерала ионы собирателя закрепляются не равномерно и с различной плотностью. На активных участках поверхности минерала адсорбционное покрытие образуется практически мгновенно, но затем процесс значительно замедляется по мере перехода к малоактивным участкам.

Устойчивость закрепления также зависит от длины его углеводородной цепи. Неионогенные собиратели, труднорастворимые и труднодиспергируемые в воде, взаимодействуют с поверхностью минерала в виде капелек, и процесс проходит довольно медленно. Ионогенные собиратели взаимодействуют быстро, и процесс завершается через 1 – 3 минуты. Как правило, чем длиннее углеводородный радикал собирателя, тем медленнее он взаимодействует с минералом.

Зависимость скорости формирования адсорбционного слоя критической плотности от крупности минеральных частиц весьма значительна. Например, время необходимое для образования моно слоя бутилового ксантогената (при концентрации $0,75 \cdot 10^{-5}$ г моль/л) на галените крупностью 100 мкм – 15 с, а для частиц крупностью 150 – 250 мкм – 180 с.

Еще сильнее на скорость образования адсорбционного слоя влияет концентрация собирателя. Так повышение концентрации собирателя в два раза для частиц крупностью 150 – 250 мкм привело к ускорению адсорбционного моно слоя в $15 \cdot 10^3$ раза.

При взаимодействии относительно мало окисленного галенита крупностью 100 мкм с этиловым ксантогенатом (концентрация 5 – 7 г/т) за первую секунду флотации успевает прореагировать и перейти в пену 5 % всех присутствующих в пульпе частиц, а через 20 с в пену переходит 40 %. Эти различия проявляются тем четче, чем ниже концентрация собирателя.

Таким образом, скорость взаимодействия собирателя с минералом, а следовательно, и скорость флотации зависят от природы, состава и состояния поверхности минерала, от концентрации собирателя, его химической структуры.

1.3.2 Влияние сульфидизации на флотиримость окисленных минералов

На флотационную активность минералов в первую очередь оказывают влияние свойства их поверхности [34]. Сульфидные и окисленные минералы значительно различаются характером свободных, ненасыщенных связей на их поверхности. Чем больше доля ионной связи в решетке минерала по сравнению с долей ковалентной, тем активней его поверхность взаимодействует с дипольными молекулами воды, прочнее образующиеся гидратные слои у поверхности минерала и тем хуже при прочих равных условиях его флотационная способность. В зависимости от состояния поверхности адсорбция собирателей происходит с различной скоростью и интенсивностью.

В качестве собирателей при флотации используют изопропиловый, бутиловый, изоамиловый и амиловый ксантогенаты. Расход собирателя находится в пределах 0,1 – 0,2 кг/т, но при рудах богатых целевым минералом или сильно шламистых рудах его расход может значительно увеличиваться.

Унификация поверхностных свойств различных окисленных и окисляющихся сульфидных минералов цветных металлов достигается применением сульфидизаторов (чаще всего сернистого натрия Na_2S и гидросульфида натрия NaHS) [35]. В результате взаимодействия сульфидных ионов с поверхностью минералов цветных металлов на них появляется пленка сульфида металла более или менее одинаковая для всех минералов данного металла, в результате чего их поверхностные и флотационные свойства сближаются.

Эффективная флотация окисленных минералов сульфгидрильными собирателями достигается лишь предварительным их сульфидированием. Причиной плохой флотиримости окисленных минералов меди ксантогенатами является отслаивание слоя ксантогената от поверхности минералов. При взаимодействии окисленной минеральной поверхности с сульфидными ионами на ней протекает обычная химическая реакция обмена, в результате которой образуется пленка сульфидных соединений. Уменьшение доли ионных и увеличение доли ковалентных связей в ней приводит к значительному повышению степени гидрофобности поверхности, увеличивает адгезию образующегося ксантогената металла и вероятность распространения по ней периметра контакта с пузырьками воздуха.

Наиболее распространенный способ сульфидизации поверхности окисленных минералов – обработка сернистым натрием. Сернистый натрий представляет собой соль слабой кислоты, диссоциация которой и гидролиз зависят от pH среды. При pH = 6, в 1 мг/л сернистого натрия содержится 0,129 мг/л H_2S и 0,012 мг/л HS^- , при pH = 8, их содержание соответственно 0,013 и 0,124 мг/л, при pH = 10 – 0,000014 и 0,137 мг/л. Содержание S^{2-} при всех pH весьма мало.

Роль сульфидизатора сводится, как и к унификации поверхностных свойств различных окисленных минералов, так и к удалению из жидкой фазы

пульпы солей тяжелых металлов, вызывающих бесполезный расход собирателя в результате осаждения его в виде труднорастворимых соединений, к активации флотации минералов [36]. Вредное влияние солей жесткости и щелочноземельных металлов выражается в осаждении оксигидрильных собирателей из раствора в виде осадков труднорастворимых мыл, активации флотации минералов породы, возникающих трудностях при сульфидизации и последующей флотации окисленных минералов свинца, меди и цинка с сульфгидрильными и катионными собирателями. Нейтрализация вредного действия таких солей в процессе подготовки пульпы к флотации достигается:

– Осаждением солей щелочноземельных металлов содой, фосфатными соединениями или жидким стеклом. Фосфат более эффективный реагент, чем сода, его расход определяется необходимым стехиометрическим расходом для связывания ионов кальция в труднорастворимый осадок фосфата кальция;

– Связыванием солей щелочноземельных металлов в трудно диссоциируемые комплексные ионы с помощью солей аммония (сульфата аммония).

В реальных рудах минералы характеризуются сложным составом, особенно на поверхности и абсорбция сульфида натрия на них проходит с различной интенсивностью. Вследствие неоднородности поверхности минерала ионы собирателя закрепляются неравномерно и с различной плотностью.

Сульфидизаторы подают стадийно в несколько приемов по фронту основной и контрольной флотации, чтобы получить более плотную пленку сульфида металла на поверхности сульфидизируемых минералов. Дробная подача сульфидизаторов уменьшает коллоидообразование, также этому способствует использование при флотации солей аммония. Для уменьшения отслаивания пленки сульфида металла с поверхности минерала используется слабое перемешивание и аэрация пульпы. Чем выше содержание извлекаемого минерала в руде, тем выше расход сульфидизатора. Также расход сульфидизатора возрастает с увеличением в руде шламов, растворимых солей. Оптимальное значение рН пульпы равно 9. При превышении рН целесообразно использовать сульфат аммония. Средний расход сульфидизатора составляет от 0,3 до 2 кг/т.

Положительное действие на сульфидизацию оказывает использование сульфата аммония и других солей аммония, что обусловлено не только понижением значения рН пульпы и уменьшением перехода образующегося при сульфидизации сульфида меди в коллоидное состояние, но и нейтрализацией вредного влияния солей жесткости за счет связывания их в легко растворимые, но труднодиссоциируемые аммиачные комплексные соединения.

Для получения более плотной пленки сульфидизатора на поверхности минерала используются способы интенсивной сульфидизации. Например, измельчением руды в 15 % растворе сернистого натрия при 80 – 100 °С с последующим фильтрованием и отмывкой от избытка сульфидизатора.

1.3.3 Влияние размеров частиц на флотацию окисленных минералов

Практика флотации показывает, что флотируемость минералов значительно зависит от размера частиц, определенную роль играет и форма частиц.

Скорость флотации зерен различной крупности не одинакова. Оптимальная крупность частиц, при которой достигается лучшая флотируемость, зависит от их гидрофобности и плотности. Чем выше гидрофобность и меньше плотность, тем более крупные частицы могут флотироваться. Частицы оптимальных размеров быстрее извлекаются в концентраты и требуют для флотации минимального расхода реагентов. Лучше всего флотируются зерна промежуточных классов, крупные зерна (более 0,1 мм). Тонкие частицы (менее 0,01 мм) флотируются значительно хуже. Худшая флотируемость тонких частиц связана с тем что, частицы плохо разделяются, более того они предотвращают флотацию более крупного размера частиц [37].

Наиболее чистые фракции концентратов обычно представлены крупными зернами, при условии, что отсутствуют сростки. Самые тонкие фракции концентрата имеют пониженное качество в результате худшей селективности флотации мелких частиц.

Хвосты флотации получают наиболее чистыми в средних классах крупности, более крупные частицы обогащены флотируемым компонентом. Это происходит по двум причинам: вследствие худшей флотируемости крупных частиц и наличия сростков. Мелкие фракции хвостов более других обогащены флотируемым материалом вследствие пониженной селективности мелких частиц.

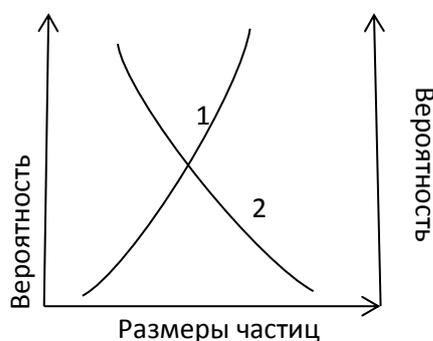
Элементарный акт флотации происходит по механизму столкновения, и делится на две стадии: сближение поверхности частицы с пузырьком воздуха и закрепления пузырька на поверхности частицы [38]. Вероятность столкновения частицы с пузырьком воздуха больше, чем крупнее частица и большее ее масса. Вероятность столкновения пропорциональна размерам минеральных частиц. Вероятность закрепления при увеличении крупности частиц снижается, поскольку при этом возрастают отрывающие силы. Вероятность флотации мелких частиц преимущественно зависит от вероятности столкновения с пузырьком воздуха, а вероятность флотации крупных частиц от устойчивости закрепления частицы на пузырьке.

В более плотной пульпе, когда вероятность столкновения частиц с пузырьками возрастает, создаются лучшие условия для флотации мелких частиц. Крупные частицы лучше флотируются в разбавленной пульпе, когда меньше заметны силы, отрывающие прилипшие частицы от пузырьков.

Влияние размеров частиц на вероятность их прилипания к пузырькам при флотации объясняет лучшую флотируемость частиц средних размеров (рисунок 2). При этом вероятности относительно велики и произведение вероятностей столкновения и закрепления получается достаточно большим. При флотации крайне больших или крайне мелких частиц один из

сомножителей мал, что в целом определяет небольшую величину произведений вероятностей, а, следовательно, плохую флотирuemость частиц.

Существует верхний предел крупности флотирuemых частиц. Основной причиной худшей флотирuemости крупных частиц являются большие значения сил отрывающих их от пузырьков. По мере увеличения размеров флотирuemых частиц возникает своеобразное противоречие. В то время как прочность слипания частиц с пузырьками увеличивается пропорционально примерно первой степени размера частиц, силы, отрывающие ее от пузырька, возрастают пропорционально минимум кубу размера частицы. В результате возникает определенный предел размеров частиц, выше которого они не способны удержаться на пузырьке при флотации. Для подъема крупных частиц в пене нужны очень крупные пузырьки (диаметром более 5 мм), которые крайне неустойчивы и обычно распадаются на более мелкие.



1 – вероятность столкновения; 2 – вероятность закрепления

Рисунок 2 – Влияние размеров частиц на вероятность их соприкосновения с пузырьками и устойчивого на них закрепления

- Для флотации очень крупных частиц необходимы следующие условия:
- максимальная гидрофобизация их поверхности в результате применения повышенных расходов наиболее активных собирателей;
 - добавление в пульпу практически нерастворимых (аполярных) реагентов, обычно повышающих прочность закрепления частиц на пузырьке;
 - применение повышенной аэрации пульпы с целью создания условий для групповой флотации крупных частиц несколькими воздушными пузырьками. При этом частица может флотироваться более мелкими устойчивыми пузырьками;
 - создание спокойных восходящих потоков пульпы в средней зоне флотационной машины, облегчающих подъем крупных частиц в пену и сведение к минимуму инерционных сил отрыва;
 - наличие спокойного, устойчивого, но не особенно толстого пенного слоя, а также осторожное удаление пены, сводящееся к минимуму выпадения частиц из пены в пульпу.

Для повышения эффективности флотации крупных зерен применяются машины специальных конструкций, характеризующиеся малой турбулентностью движения пульпы и небольшим значением инерционных сил отрыва частицы от пузырька воздуха.

Тонкие частицы отличаются специфическими физическими и физико-химическими свойствами, которые определяются их малыми размерами, составом и особенностью взаимодействия с поверхностью воды. К тонким шламовым частицам относят частицы, чей размер не превышает 3 мкм. Поскольку минералы разрушаются по макродефектам зерен и дефектам кристаллической решетки, концентрирующимся на стыках монокристаллических образований, тонкие частицы характеризуются увеличенной структурной однородностью, падением роли внешних факторов и ростом вклада поверхностных слоев. Малый размер частиц обуславливает их большую удельную поверхность, адсорбционную способность и быстрое растворение.

Тонкие шламовые частицы сильно и разносторонне влияют на флотацию [39]. При наличии в пульпе тонких шламов наблюдаются следующие явления:

- загрязнение пенного продукта мелкими фракциями пустой породы;
- увеличение расхода реагентов;
- уменьшение скорости флотации;
- ухудшение флотации более крупных зерен и снижение качества хвостов вследствие плохой флотации тонких частиц.

Отмеченное влияние тонких шламов на флотацию объясняется следующими причинами:

– тонкие шламы в определенных условиях налипают на более крупные частицы, образуют так называемые шламовые покрытия, которые мешают извлекаемому минералу контактировать с ксантогенатом и препятствуют прилипанию к пузырькам воздуха механическим путем [40]. Кроме того, тонкие частицы шламового покрова более гидратированы, что вызывает гидрофилизацию поверхности частицы и подавление ее флотации;

– тонкие шламовые частицы, будучи флотационно активными, в благоприятных условиях покрывают пузырьки воздуха, перекрывая доступ пузырьков к частицам нормальной флотационной крупности;

– тонкие шламовые частицы, имеющие большую удельную поверхность, поглощают из пульпы большее количество реагентов, чем крупные, таким образом, отнимая у частиц нормальной флотационной крупности реагенты, необходимые для их флотации;

– пониженная скорость флотации шламовых частиц связана также с большой удельной поверхностью. Для извлечения даже небольших весовых количеств шламов необходимо огромное количество высокодисперсных пузырьков.

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

– существуют различные методы получения полисульфида натрия, но все они в той или иной степени являются экономически невыгодными. Это

связанно с аппаратурной составляющей, а также с высокими температурами и большими энергетическими затратами;

– на начальной стадии переработки руд одной из важнейших операций является механическая обработка, которая приводит к изменению структурных и физико–химических свойств минералов, особенно поверхностных (переход вещества в новую модификацию, аморфизация кристаллического вещества, дегидратация и гидратация). Скорость растворения минерала, благодаря механоактивации, возрастает за счет увеличения поверхности контакта минерал–раствор, повышения температуры, а также за счет уменьшения толщины диффузионного слоя на поверхности минерала, зависящей от скорости относительного движения фаз. Таким образом, все изменения происходящие во время механоактивации, положительно влияют на дальнейшую переработку руды;

– труднообогатимые руды, как правило, характеризуются многообразием минеральных форм цветных металлов. Металлы в таких рудах находятся в сульфидных, окисленных и смешанных формах, их флотация производится с использованием специальных флотореагентов, которые подразделяются на собиратели, пенообразователи и регуляторы. К примеру, чтобы флотировать окисленные руды необходимо их сульфатизировать сернистым натрием. Роль сульфидизатора сводится, как и к унификации поверхностных свойств различных окисленных минералов, так и к удалению из жидкой фазы пульпы солей тяжелых металлов, вызывающих бесполезный расход собирателя в результате осаждения его в виде труднорастворимых соединений, а также к активации флотации минералов. Сульфидизаторы подают стадийно в несколько приемов по фронту основной и контрольной флотации, чтобы получить более плотную пленку сульфида металла на поверхности сульфидизируемых минералов. Таким образом, достигается флотация окисленных руд. Помимо различных флотационных реагентов важную роль при флотации играет и размер флотируемых частиц. Наиболее хорошо флотируются частицы размером 0,1—0,04 мм, более крупные частицы флотируются хуже, это связано с плохим удержанием частицы на пузырьке в процессе флотации, к тому же для подъема крупных частиц в пене нужны очень крупные пузырьки (диаметром более 5 мм), которые крайне неустойчивы и обычно распадаются на более мелкие. Более мелкие частицы оказывают негативное влияние на флотацию. Это связано с загрязнением пенного продукта мелкими фракциями пустой породы, увеличением расхода реагентов, уменьшением скорости флотации, ухудшением флотации более крупных зерен и снижением качества хвостов, вследствие плохой флотации тонких частиц.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

Объектами исследований были элементарная сера, которая образуется от отходов нефтеперерабатывающего сектора страны и каустическая сода – производимая в Казахстане, так же руды Иртышского и Шатыркольского месторождения.

Элементарная сера была в комовом виде со следующими характеристиками, представленными в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики элементарной серы

Внешний вид	Комовая масса, желтого цвета
Чистота, %	99,66
Кислотность, %	0,276
Влажность, %	1,34
Механические примеси	Отсутствуют

Тонический гидроксид натрия был в чешуированном виде со следующими характеристиками представленными в таблице 2.

Руды, выбранные в качестве объектов исследований были двух месторождений: Шатырколь и Иртыш.

Месторождение Шатырколь расположено в Шуйском районе Жамбылской области, которое характеризуется наличием медно–порфирированных, медно–песчаных рудами. Содержание меди в среднем составляет 3,6 %. Основные рудные минералы месторождения – магнетит, халькопирит, второстепенные – гематит, пирит, галенит, второстепенные–малахит, азурит. На рисунке 3 представлен образец исследуемой руды



Рисунок 3 –образец руды месторождения Шатырколь

Таблица 2 – Характеристики едкого натра

Внешний вид	Чешуируванная масса, белого цвета
Массовая доля гидроксида натрия, %, не менее	98,5
Массовая доля углекислого натрия, %, не более	0,8
Массовая доля хлористого натрия, %, не более	0,05
Массовая доля железа в пересчете на Fe_2SO_3 , %, не более	0,004
Сумма массовых долей оксидов железа, алюминия, %, не более	0,02
Массовая доля кремниевой кислоты в пересчете на SiO_2 , %, не более	0,02
Массовая доля сульфата натрия, %, не более	0,03
Сумма массовых долей кальция и магния в пересчете на Ca, %, не более	0,01
Массовая доля хлорновато-кислого натрия, %, не более	0,01
Сумма массовых долей тяжелых металлов, осаждаемых H_2SO_4 , в пересчете на Pb, %, не более	0,01
Массовая доля ртути, %, не более	0,0005
Массовая доля меди, %, не более	0,0005

В таблицах 3–5 представлены химический, полуколичественный и рентгенофазовый анализы руды месторождения Шатырколь.

Таблица 3 – Химический анализ руды месторождения Шатырколь

Компонент	Содержание, %
Медь	1,493
Железо	10,8
Сера	12
Свинец	0,017
Цинк	0,052
Диоксид кремния	49,4
Оксид алюминия	1,91
Оксид калия	3,46
Оксид натрия	2,13
Оксид титана	0,32

Продолжение таблицы 3

Компонент	Содержание, %
Оксид кальция	4,9
Оксид магния	1,24
Оксид бария	0,11
Оксид марганца	0,056
Оксид фосфора	0,11

Таблица 4 – Результаты полуколичественного анализа пробы руды месторождения Шатырколь

Элементы	Содержание элементов, %	Элементы	Содержание элементов, %
Al	>>1,0	Na	>1,0
Pb	<0,01	Ba	0,114
Mg	>1,0	K	>1,0
Ti	0,324	Te	<0,002
Cu	>1,0	Sn	<0,01
Zn	0,05	Ge	<0,001
Mn	0,0561	Ca	>1,0
Na	>1,0	P	0,101
Si	>>1,0	Re	0,0001
Cr	0,011	Au	0,0001
Ni	<0,005	Ag	0,0001
Co	<0,005	Cd	<0,001
As	0,0029	Bi	<0,001
Sb	<0,002	Sc	<0,001
Fe	>>1,0	Se	<0,001

Из рисунка 4 и таблицы 5 видно, что руда месторождения Шатырколь состоит из карцитов, пирита, полевых шпатов, магнетита, медь в руде представлена в виде халькопирита, малахита и азурита. В данной пробе медь превалирует в сульфидной форме.

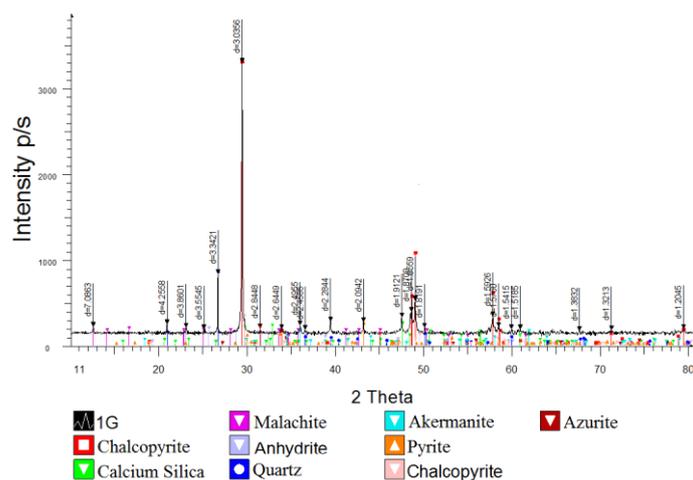


Рисунок 4 – Дифрактограмма пробы руды месторождения Шатырколь

Месторождение Иртыш вмещает в себя более 60 рудных тел, в которых содержание меди составляет 2,05 %. Основные рудовмещающие минералы: пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, блеклая руда, борнит, малахит, азурит. Фотография образца приведена на рисунке 5.

Таблица 5 – Минеральный состав руды месторождения Шатырколь

Минеральный состав рудного материала, масс. %	
Силикат кальция	41,9
Акерманит	18,4
Халькопирит	15,8
Ангидрит	9,1
Кварц	5,8
Пирит	4,2
Малахит	2,8
Азурит	2



Рисунок 5 – образец руды месторождения Иртыш

Для дальнейших испытаний были отобраны пробы руд, которые подверглись ряду анализов: химический, и рентгенофазовый. Результаты анализов приведены в таблицах 6–8 и рисунке 6.

Таблица 6 – Химический анализ руды месторождения Иртыш

Медь	0,93
Цинк	2,0
Свинец	0,34
Железо	6,78
Глинозем	11,67
Диоксид кремния	56,71
Сера общая	8,4
Сера сульфатная	0,27
Мышьяк	0,06
Кальций	6,55
Магний	1,55
Золото, г/т	0,2
Серебро, г/т	32,0

Таблица 7 – Результаты полуколичественного анализа пробы руды месторождения Иртыш

Элементы	Содержание элементов, %	Элементы	Содержание элементов, %
Zn	>1,0	Sb	<0,002
Si	>>1,0	Cd	<0,001
Al	>>1,0	Bi	<0,001
Ba	>0,1	W	<0,01
Cd	<0,001	Sc	<0,001
Mg	>0,1	Se	<0,002
Ni	0,0051	Te	<0,002
Pb	<1,0	Sn	<0,01
Mg	>1,0	Ge	<0,001
Cu	<1,0	Cr	<0,005
As	0,0621	Ni	<0,005
Fe	>>1,0	Co	<0,005

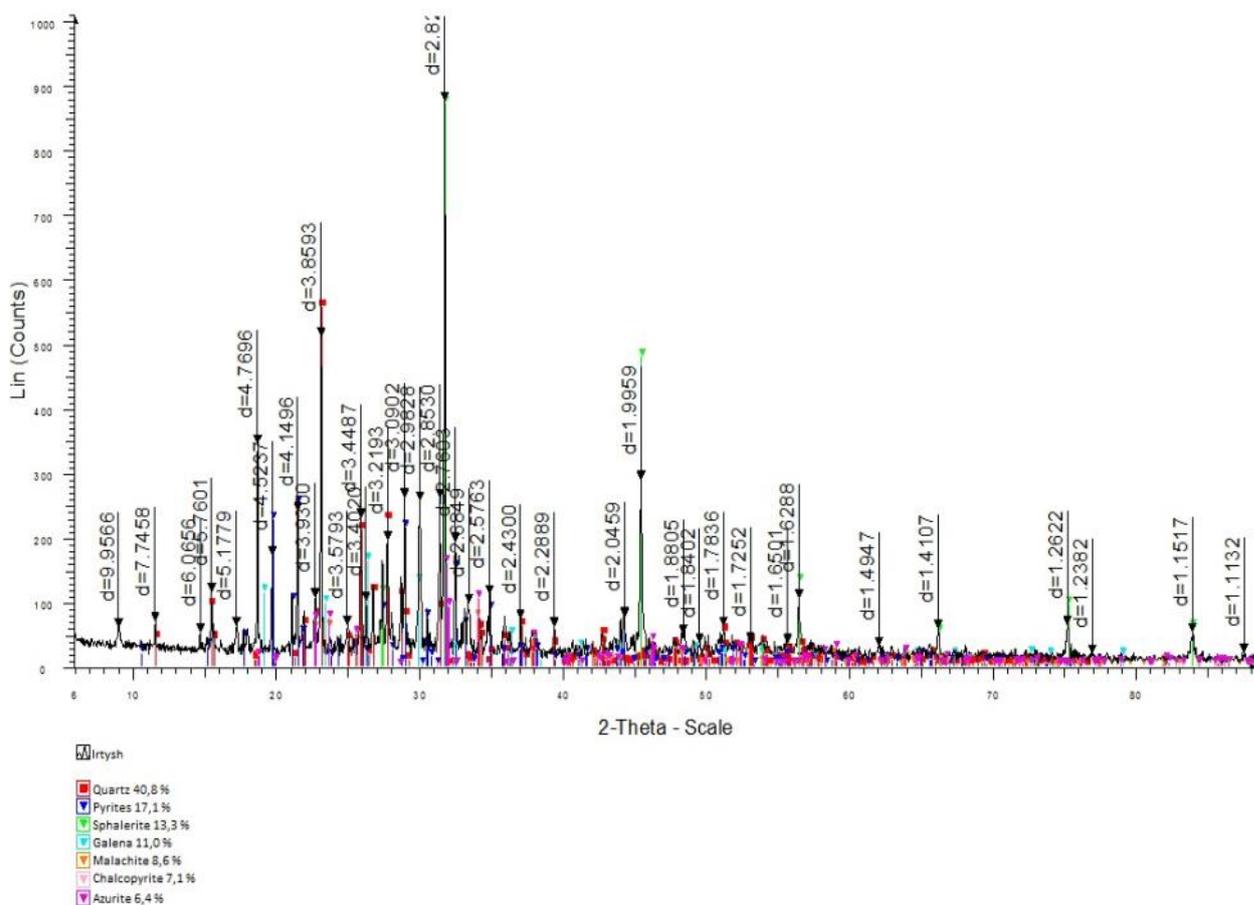


Рисунок 6 – Дифрактограмма пробы руды месторождения Иртыш

Таблица 8 – Минеральный состав руды месторождения Иртыш

Минеральный состав рудного материала, масс. %	
Кварц	40,8
Пирит	17,1
Сфалерит	13,3
Галенит	11,0
Малахит	8,6
Халькопирит	7,1
Азурит	6,4

Из рисунка 6 и таблицы 8 видно, что руда месторождения Иртыш состоит из карцитов, пирита, сфалерита, галенита, медь в руде представлена в виде халькопирита, азурита и малахита. Превалирует окисленная форма.

2.2 Методика выполнения экспериментов

2.2.1 Методика синтеза полисульфида натрия механохимическим способом

Синтез сульфидизатора проходил в планетарной мельнице марки «PULVERISETTE 6 classic», в лабораторных условиях с использованием технической щелочи натрия с элементарной серой [26].

В таблице 9 приведены различные соотношения элементарной серы к гидроксиду натрия. Температура, при которой проводился синтез составляет 100 °С.

Таблица 9 – Соотношения элементарной серы к гидроксиду натрия и сульфоновой кислоте

№ опыта	Соотношение элементов	Время, мин	Температура,
1	S (1) : (1) NaOH	20	100
		40	
		60	
2	S (2) : (1) NaOH	20	100
		40	
		60	
3	S (3) : (1) NaOH	20	100
		40	
		60	
4	S (1) : (2) NaOH+ 9% СК	60	100
5	S (1) : (2) NaOH + 10% СК	60	100
6	S (1) : (1) NaOH + 11% СК	60	100
7	S (2) : (1) NaOH + 6% СК	60	100

Принцип работы мельницы следующий: размольные стаканы вращаются вокруг своих собственных осей и в то же время двигаются по круговой траектории вокруг центральной оси. В результате на мелющие шары и загруженный в стакан материал действуют силы, которые постоянно изменяют своё направление и свою величину. Благодаря геометрии и передаточным отношениям достигается оптимальное движение мелющих шаров. Мелющие шары захватываются внутренней стенкой размольного стакана и при определённых условиях отрываются от неё. После пересечения размольного стакана загруженный материал и мелющие шары ударяются о его противоположную стенку. При этом развиваемая энергия удара во много раз больше, чем энергия удара в обычных шаровых мельницах. Часто при анализе принципа работы планетарной мельницы выбирают модель Бургио, это обусловлено тем, что она описывает энергию подаваемой планетарной мельницей, используя только аналитические выражения без каких-либо численных расчетов. Благодаря этому достигаются высокая эффективность синтеза полисульфида. На рисунке 7 приведены фотографии синтеза полисульфида натрия.



а



б



в

а – загрузка исходных реагентов б – планетарная мельница марки «PULVERISETTE 6 classic line» в – готовый продукт (полисульфид натрия)

Рисунок 7 – Синтез полисульфида натрия

2.2.2 Методика флотационного процесса

Изучение процесса флотации для обеих руд проводилось по следующей методике: проба медьсодержащей руды после предварительной механохимической обработки, загружалась в камеру флотомшины (рисунок 8), заливалась водой ($T:Ж=1:3$), с помощью импеллера при закрытом воздухозаборном патрубке перемешивалась в течении 2 минут.

В перемешиваемую пульпу подавались реагенты, согласно установленному оптимальному реагентному режиму на основании серии опытов, проведенных с различными соотношениями реагентов.

После контактирования с реагентами был открыт кран воздухозаборного патрубка, и отрегулирована подача воздуха, а также включен привод пеносъемника. Уровень пульпы в камере поддерживался добавлением воды. Процесс флотации проходил вплоть до извлечения минерализованной пены в течение 8 минут. Во время флотации велось наблюдение за изменением характера и цвета пены. Каждую минуту снималась пена в отдельный приемник.

После того как продукты отстоялись, было произведено удаление излишней воды, затем образцы были помещены в сушильный шкаф.



Рисунок 8 – Лабораторная флотомашина

Высушенные продукты были взвешены и отправлены на химический анализ.

Все серии экспериментов были проведены по вышеприведенной методике. Отличие состояло в том, что в первой серии сульфидизатор не использовали, во второй серии опытов флотировали с использованием классического сульфидизатора, последующие опыты проводили с использованием синтетического полисульфида натрия.

2.2.3 Методы анализа

В работе использовались следующие методы и приборы для анализов: *Рамановский спектрометр Solver Spectrum* при воздействии синим лазером длиной волны 473 нм. Были использованы следующие параметры установки:

1) Мощность – 35 мВт, использовались также фильтры ND=0,5 и ND=1, которые уменьшают интенсивность на 30 % и 10 % соответственно.

2) Твердотельный лазер

3) Решетка – 1800/500

4) *Химическим анализом* проб определяли количественное содержание элементов в порошках исходной руды, используя масс-спектрометрический метод на атомно-абсорбционном спектрометре SavantAA.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «Дрон-4М». Определялся фазовый состав исследуемых материалов, интерпретации дифрактограмм осуществляли с использованием картотеки ASTM Powder-diffraction.

Метод атомно–эмиссионной спектроскопии. Анализ пробосуществляли с использованием атомно–эмиссионного спектрометра с индуктивно–связанной плазмой Optima 5100 DV (США, PerkinElmer). Условия проведения анализа: температура комнаты 22 °С, относительная влажность воздуха 58 %.

Метод рентгеноспектрального микроанализа. Использовали электронно–зондовый микроанализатор марки Superprobe 733 (Суперпроб 733) фирмы JEOL (Джеол), Япония.

Анализы элементного состава образцов и фотосъёмку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра INCAENERGY (Инка Энерджи) фирмы OXFORDINSTRUMENTS (Оксфорд Инструментс), Англия, установленного на электронно–зондовый микроанализатор марки Superprobe 733, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА. Фото выполнены во вторичных электронах.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре X-Calibur SDD LE “Xenometrix”, Израиль.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнена на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3 LM.

Все результаты измерений и исследований получены при использовании приборов и средств измерений, прошедших государственную метрологическую поверку.

Выводы:

– установлено, что в пробе Шатыркольской руды медь содержится в основном в сульфидной форме, общее содержание меди составляет 1,4 %. В пробе Иртышской руды медь в своем большинстве находится в окисленной форме и составляет – 0,93 %;

– выбраны и освоены методы анализа исходного сырья.

2.3 Изучение возможности синтезирования полисульфида натрия механохимическим способом

2.3.1 Получение полисульфида

2.3.1.1 Термодинамический анализ получения полисульфида натрия механохимическим способом

В процессе механохимического синтеза полисульфида натрия получается смесь полисульфидов различной конфигурации (S_2 – S_5). С учетом многогранности и сложности физико–химических процессов, возникающих при механической активации, был проведен термодинамический анализ принципа химической реакции, по которой происходит синтез смеси полисульфидов натрия.

Термодинамический анализ дает возможность значительно сократить объём экспериментальных исследований и повысить их эффективность. Его целью является выбор оптимальных условий протекания химической реакции с максимальным выходом целевых продуктов. Термодинамическая вероятность протекания реакции определяется знаком изменения значения энергии Гиббса ΔG системы во время прохождения реакции. Реакция протекает, если $\Delta G < 0$ [36].

Соблюдая это условие, расчетными методами была рассмотрена реакция получения полисульфида натрия:



В термодинамическом анализе были использованы интервалы температур от 0 до 100 °С (273 до 373 К), т.к. средствами пирометрического анализа было установлено, что в процессе механохимической активации в планетарно-центробежной мельнице, максимальная температура достигает около 100 °С.

Относительно стандартного метода получения полисульфида натрия, а именно, сплавлением сульфида натрия с серой при температурах от 400-600 °С, наш метод не требует высоких температур и прост в аппаратном оформлении.

Путем механохимического синтеза, возможно получать несколько видов модификаций полисульфида натрия Na_2S_n , где $n=2-8$.

Для расчетного метода, конечным продуктом которого является модификация Na_2S_2 , были использованы справочные данные по термодинамическим переменным исходных веществ и продуктов реакции, которые приведены в таблице 10 [37].

Таблица 10 – Справочные данные термодинамических переменных

Вещество	ΔH (кДж/моль)	ΔS_{298} (Дж/мольК)	C_p (Дж/мольК)
NaOH	-426,35	64,43	59,66
S	0,38	32,55	23,64
Na ₂ S ₂	-397,67	150,81	88,111
H ₂ O	-285,83	69,95	75,3
SO ₂	-296,9	248,07	39,87

Пользуясь справочными данными, были проведены расчеты теплового эффекта с применением общеизвестных термодинамических формул.

Расчет теплового эффекта при стандартных условиях

За стандартные условия принимают температуру 298 К и давление 0,1 МПа. Расчеты тепловых эффектов химических реакций основаны на законе

Гесса: «Тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути процесса». Закон Гесса применим к процессам, которые проводят при постоянном объёме или давлении.

Стандартной теплотой образования данного вещества называется тепловой эффект образования 1 г–моля рассматриваемого вещества из простых веществ, устойчивых в этих условиях.

По закону Гесса тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_p^0 = \sum_{i=1}^n [v_i(\Delta H_{обр}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n [v_i(\Delta H_{обр}^0)_i]_{\text{исх}} \quad (12)$$

где:

ΔH_p^0 – тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях;

v_i – стехиометрические коэффициенты.

$$\begin{aligned} \Delta H_p^0 &= [2 \times (-397,67) + 2 \times (-285,83) + (-296,9)] - [4 \times (-426,35) + 5 \times 0,38] = \\ &= [-795,34 - 571,66 - 296,9] - [-1705,4 + 1,9] = -1663,9 + 1703,5 = 39,6 \\ &\quad [\text{кДж/моль}] \end{aligned}$$

Расчет теплового эффекта по уравнению Кирхгоффа

При помощи уравнения Кирхгоффа можно определить тепловой эффект при заданной температуре. Значения ΔH для разных температур представлены в таблице 11.

$$\begin{aligned} \Delta C_p^0 &= \sum_{i=1}^n [v_i(C_p)_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n [v_i(C_p)_i]_{\text{исх}} \quad (13) \\ \Delta C_p &= [2 \times 82,111 + 2 \times 75,3 + 39,87] - [4 \times 59,66 + 5 \times 23,64] = [164,22 + 150,6 + 39,87] - \\ &\quad - [238,64 + 118,2] = 354,69 - 356,84 = -2,15 [\text{Дж/мольК}] \end{aligned}$$

где:

ΔC_p – разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов;

C_p – теплоемкость соответствующих веществ.

Рассчитаем ΔH_p^T при $T=373 \text{ K}$:

$$\Delta H_p^T = \Delta H + \int_{273}^{373} -2,15 \, dT \quad (24)$$

$$\Delta H_p^T = 396000 - 2,15 (373 - 273) = 39385 \text{ Дж/моль} = 39,385 \text{ кДж/моль}$$

где:

ΔH_p^T – тепловой эффект химической реакции

Таблица 11 – Расчетные значения тепловых эффектов по «грубому» уравнению Кирхгофа

T, К	ΔH , кДж/моль
300	83,68
400	82,75
500	81,82
600	80,89
700	79,96
800	79,03
900	78,10
1000	77,17

Расчет изменения изобарно–изотермического потенциала

Критерием принципиальной осуществимости процесса при постоянном давлении и температуре является изобарно–изотермический потенциал G (энергия Гиббса), равный:

$$G=U+PV-TS \quad (15)$$

или

$$G=H-TS \quad (16)$$

Условие принципиальной осуществимости процесса, т.е. возможности протекания реакции в прямом направлении без затраты энергии, является неравенство $\Delta G < 0$. Неравенство $\Delta G > 0$ свидетельствует о невозможности протекания процесса. Признаком завершенности процесса и установления термодинамического равновесия в системе является равновесия $\Delta G = 0$.

Расчет изменений изобарно–изотермического потенциала по «грубому» уравнению Кирхгофа:

$$\Delta G_i = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} \quad (17)$$

ΔS_{298}° – разность стандартных абсолютных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta S_p^{\circ} = \sum_{i=1}^n [v_i(\Delta S_{298}^{\circ})_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n [v_i(\Delta S_{298}^{\circ})_i]_{\text{исх}} \quad (18)$$

$$\Delta S_p^{\circ} = [2 \times 150,81 + 2 \times 69,95 + 248,07] - [4 \times 64,43 + 5 \times 32,55] = [301,62 + 139,9 + 248,07] - [257,72 + 162,75] = 689,59 - 420,47 = 269,12 [\text{Дж/моль}]$$

$$\Delta G = 39600 - 373 \times 269,12 = 39600 - 100381,76 = -60781,76 \text{ Дж/моль} = -60,78176 \text{ кДж/моль}$$

Расчет изменени изобарно–изотермического потенциала по «приближенному» уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \times \Delta S_{298}^0 - \Delta C_p \times T \times M_0 \quad (19)$$

$$\Delta G_T^0 = 39600 - 373 \times 269,1 + 2,15 \times 373 \times 2,039 = 39600 - 100385,49 + 1635,18 = -59150,314 \text{ Дж/моль} = -59,15 \text{ кДж/моль}$$

где:

M_0 – коэффициент, зависящий от температуры.

Для различных температур его значения приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Величина M_n , для вычисления ΔG_T^0

T, К	M_0	$M_1, 10^3$	$M_1, 10^6$	$M_1, 10^{-5}$
300	2	0,149	0,0000016	-1,12
400	2,039	0,162	0,004325	-1,08
500	2,113	0,189	0,0188299	-1,03
600	2,196	0,225	0,0302699	-0,98
700	2,279	0,264	0,0498321	-0,93
800	2,360	0,306	0,0732538	-0,90
900	2,436	0,350	0,1003595	-0,87
1000	2,508	0,395	0,1310440	-0,84

В подтверждении расчетным данным, была смоделирована исследуемая химическая реакция на программе термодинамических расчетов HSC Chemistry 7.1 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Steel Cooper Zinc Metals (рисунок 9). Данный программный комплекс предназначен для моделирования равновесных термодинамических состояний и процессов на персональном компьютере. База данных по термодинамическим свойствам веществ, входящего в состав программного комплекса, является компилятивной.

Число веществ, информация о которых содержится в базе данных, превышает 10000.

G26						
	T	DeltaH	DeltaS	DeltaG	K	Log(K)
1	4NaOH+5S=2Na2S2+2H2O+SO2(g)					
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
3	C	kJ	J/K	kJ		
4	0,000	27,526	223,804	-33,606	2,674E+006	6,427
5	10,000	39,955	269,280	-36,292	4,961E+006	6,696
6	20,000	40,343	270,626	-38,991	8,876E+006	6,948
7	30,000	40,709	271,857	-41,704	1,536E+007	7,186
8	40,000	41,069	273,024	-44,428	2,579E+007	7,411
9	50,000	41,419	274,123	-47,164	4,211E+007	7,624
10	60,000	41,755	275,148	-49,911	6,701E+007	7,826
11	70,000	42,075	276,095	-52,667	1,042E+008	8,018
12	80,000	42,377	276,963	-55,432	1,584E+008	8,200
13	90,000	42,660	277,754	-58,206	2,360E+008	8,373
14	100,000	40,894	272,957	-60,960	3,420E+008	8,534
15						
16	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
17		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
18	NaOH	39,997	49,951	4,000	159,988	75,112 ml
19	S	32,060	50,049	5,000	160,300	77,440 ml
20		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
21	Na2S2	110,100	68,750	2,000	220,199	0,000 ml
22	H2O	18,015	11,249	2,000	36,030	39,292 ml
23	SO2(g)	64,059	20,000	1,000	64,059	22,414 l
24						
25						
26						

Рисунок 9 – Результаты термодинамических расчетов с получением Na_2S_2 на программе HSC Chemistry 7.1 компании Outokumpu

Аналогичным способом с помощью компьютерной программы были рассчитаны другие химические реакции синтеза полисульфида натрия различной модификацией, которые приведены на рисунках 10, 11.

The screenshot shows the 'Results' window of HSC Chemistry 7.1. The reaction is $4\text{NaOH} + 9\text{S} = 2\text{Na}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{g})$. The table below summarizes the thermodynamic data extracted from the window.

Row	T	DeltaH	DeltaS	DeltaG	K	Log(K)
1	4NaOH+9S=2Na2S4+2H2O+SO2(g)					
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
3	C	kJ	J/K	kJ		
4	0,000	-1,288	127,502	-36,115	8,072E+006	6,907
5	10,000	11,325	173,639	-37,841	9,582E+006	6,981
6	20,000	11,886	175,587	-39,588	1,134E+007	7,054
7	30,000	12,415	177,364	-41,352	1,336E+007	7,126
8	40,000	12,929	179,031	-43,135	1,569E+007	7,196
9	50,000	13,424	180,588	-44,933	1,835E+007	7,264
10	60,000	13,899	182,034	-46,746	2,138E+007	7,330
11	70,000	14,350	183,370	-48,573	2,480E+007	7,394
12	80,000	14,779	184,600	-50,413	2,866E+007	7,457
13	90,000	15,182	185,728	-52,265	3,298E+007	7,518
14	100,000	11,909	176,839	-54,079	3,721E+007	7,571
15						
16	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
17		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
18	NaOH	39,997	35,670	4,000	159,988	75,112 ml
19	S	32,060	64,330	9,000	288,540	139,391 ml
20		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
21	Na2S4	174,220	77,685	2,000	348,439	0,000 ml
22	H2O	18,015	8,033	2,000	36,030	39,292 ml
23	SO2(g)	64,059	14,282	1,000	64,059	22,414 l
24						
25						
26						

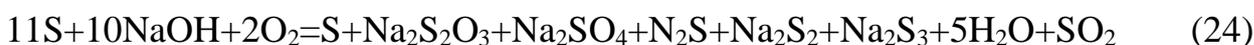
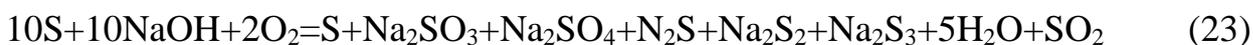
Рисунок 10 – Результаты термодинамических расчетов с получением Na_2S_3 на программе HSC Chemistry 7.1 компании Outokumpu

Согласно выше изложенным расчетам, по «грубому» уравнению энергия Гиббса $\Delta G = -60,78176$ кДж/моль, а при расчете «приближенным» уравнением энергия Гиббса $\Delta G = -59,15$ кДж/моль, по программе HSC Chemistry 7.1 энергия Гиббса для Na_2S_2 $\Delta G = -60,960$ кДж/моль, для для Na_2S_3 $\Delta G = -71,613$ кДж/моль, для Na_2S_4 $\Delta G = -54,079$ кДж/моль. Эти расчеты показывают что $\Delta G < 0$, т.е. протекания химической реакции по синтезу полисульфида натрия возможны механохимическим путем [38].

G26						
	T	DeltaH	DeltaS	DeltaG	K	Log(K)
1	4NaOH+7S=2Na2S3+2H2O+SO2(g)					
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
3	C	kJ	J/K	kJ		
4	0,000	-43,742	61,045	-60,417	3,585E+011	11,555
5	10,000	-31,223	106,848	-61,476	2,198E+011	11,342
6	20,000	-30,749	108,491	-62,553	1,403E+011	11,147
7	30,000	-30,302	109,991	-63,646	9,279E+010	10,967
8	40,000	-29,866	111,405	-64,753	6,338E+010	10,802
9	50,000	-29,445	112,729	-65,874	4,455E+010	10,649
10	60,000	-29,041	113,961	-67,007	3,213E+010	10,507
11	70,000	-28,656	115,099	-68,153	2,372E+010	10,375
12	80,000	-28,292	116,145	-69,309	1,788E+010	10,252
13	90,000	-27,950	117,101	-70,475	1,374E+010	10,138
14	100,000	-30,471	110,255	-71,613	1,060E+010	10,025
15						
16	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
17		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
18	NaOH	39,997	41,619	4,000	159,988	75,112 ml
19	S	32,060	58,381	7,000	224,420	108,415 ml
20		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
21	Na2S3	142,160	73,963	2,000	284,319	0,000 ml
22	H2O	18,015	9,373	2,000	36,030	39,292 ml
23	SO2(g)	64,059	16,664	1,000	64,059	22,414 l
24						
25						
26						

Рисунок 11 – Результаты термодинамических расчетов с получением Na_2S_4 на программе HSC Chemistry 7.1 компании Outokumpu

С учетом того что расчетные данные совпадают с данными программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 7.1, нами были смоделированы другие возможные реакции получения полисульфида натрия.



Результаты термодинамических уравнений (20–24) приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты термодинамических расчетов

№	Реакция	T	ΔH	ΔS	ΔG
1	$6\text{NaOH}+4\text{S}=2\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+ 3\text{H}_2\text{O}$	100	-35,315	13,179	-40,233
2	$8\text{NaOH}+8\text{S}=\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_4+2\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_4+4\text{H}_2\text{O}$	100	-63,004	15,335	-68,727
3	$24\text{NaOH}+36\text{S}+2\text{O}_2=2\text{Na}_2\text{S}+5\text{Na}_2\text{S}_5+4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4+12\text{H}_2\text{O}$	100	-441,154	-67,179	-416,086
4	$10\text{S}+10\text{NaOH}+2\text{O}_2=\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{N}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2+\text{Na}_2\text{S}_3+5\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$	100	-272,250	-29,239	-261,340
5	$11\text{S}+10\text{NaOH}+2\text{O}_2=\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{N}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2+\text{Na}_2\text{S}_3+5\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$	100	-277,60	-35,013	-264,535

Все выше изложенные расчеты показывают что носит отрицательный характер $\Delta G < 0$, т.е. протекания химических реакций по синтезу полисульфида натрия возможны механохимическим путем, однако вероятность протекания реакции 32 более вероятней т.к. энергия гиббса $\Delta G = -416,086$.

2.3.1.2 Изучение влияния механической активации на элементарную серу

Прежде чем производить синтез полисульфида натрия, нами было изучено влияние механической активации на элементарную серу. В результате опытов исследовались образцы серы механически активированные и образец серы, неактивированный. Все образцы были проанализированы Рамановским спектрометром Solver Spectrum, ниже приведены спектры комбинационного рассеивания образцов (рисунки 12 – 15).

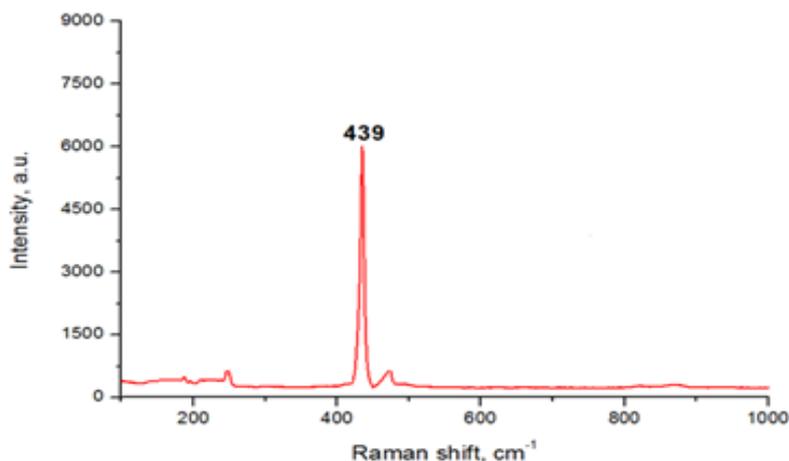


Рисунок 12 – Рамановский спектр серы элементарной не активированной

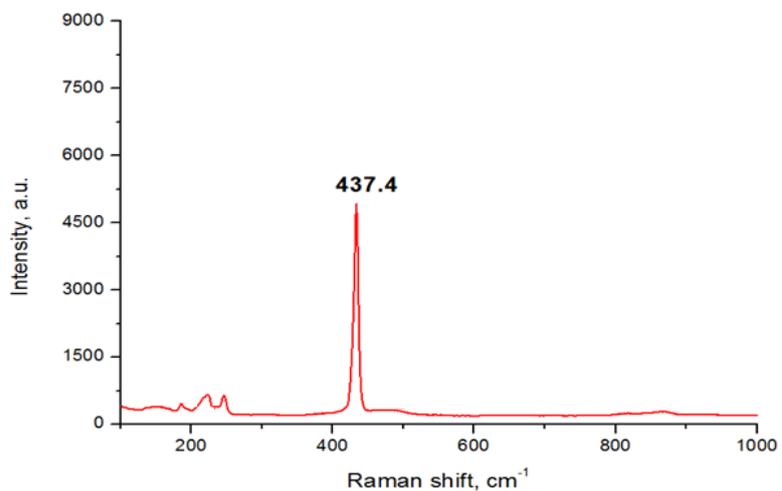


Рисунок 13 – Рамановский спектр серы активированной (10 мин)

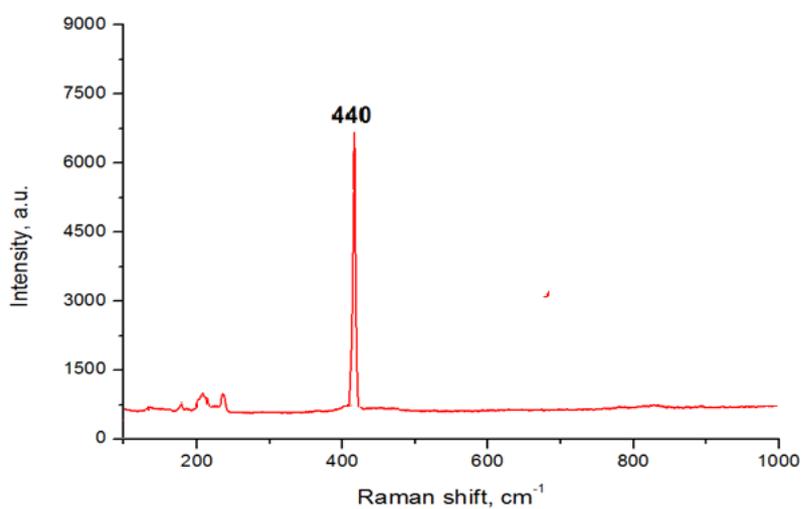


Рисунок 14 – Рамановский спектр серы активированной (20 мин)

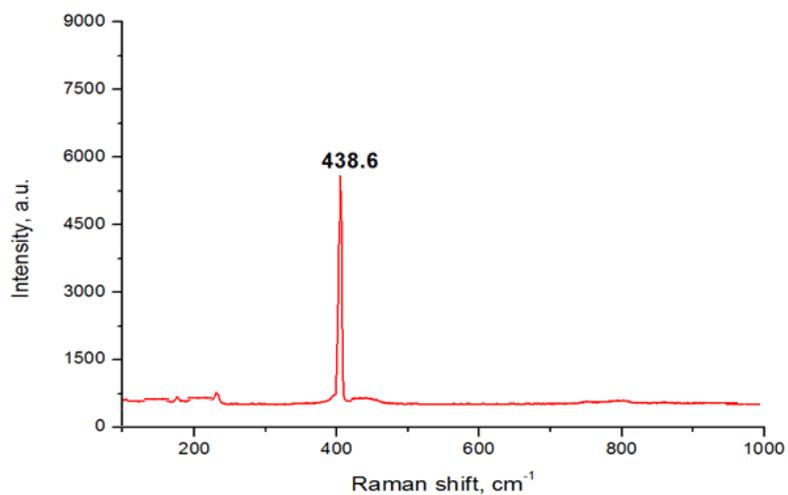


Рисунок 15 – Рамановский спектр серы активированной (30 мин)

По графикам видно, что после механической активации происходят небольшие сдвиги пиков, которые можно объяснить влиянием механических воздействий на серу. После механической активации происходят небольшие структурные изменения и обрывы связей, которые и приводят к изменениям областей пиков, что дает возможность молекулам едкого натра внедряться в узлы кристаллической решетки элементной серы, тем самым образуя полисульфид натрия в процессе механоактивации.

2.3.1.3 Результаты анализа полисульфида натрия

Исследовав влияния механоактивации на элементную серу, нами был произведен синтез полисульфида натрия по методике, описанной в пункте 2.3.1.2 настоящей диссертационной работы.

Результаты полученных образцов анализировались с помощью Рамановской спектроскопии приводятся в таблице 14. На рисунке 16 изображен Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, смесь синтезировали в течении 20 минут. После 20 минут виден пик серы 439 см^{-1} , образовавшийся пик $473,3\text{ см}^{-1}$ характеризует Na_2S , пик $494,7\text{ см}^{-1}$ показывает образование Na_2SO_4 .

На рисунке 17 изображен Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, которую синтезировали механохимическим методом в течении 40 минут. Как видно из рисунка пик серы 438 см^{-1} уменьшился за счет того что сера вступает в реакции и образует сернистые соединения. Пик 523 см^{-1} характеризует образование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пики между 523 см^{-1} и 587 см^{-1} нестабильные в твердом теле и могут привести к образованию $\text{Na}_2\text{S}_{2-4}$.

На рисунке 18 изображен Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, который синтезировали в течении 60 минут. На этом рисунке пик 584 см^{-1} характеризующий Na_2S_5 возрос и ярко выражен это свидетельствует о большом содержании его в образце.

Таблица 14 – Результаты спектроскопии синтезированного 20, 40, 60 мин. полисульфида

Волновые числа (Рамановские сдвиги см^{-1})	Наименование форм образования
20 минут	
473,3	Na_2S
494,7	Na_2SO_4

Продолжение таблицы 14

Волновые числа (Рамановские сдвиги cm^{-1})	Наименование форм образования
40 минут	
438	S^0
523	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
476	Na_2S
587	$\text{Na}_2\text{S}_{2-4}$
60 минут	
584	Na_2S_5
439	S^0
478	$\text{Na}_2\text{S}_{2-5}$

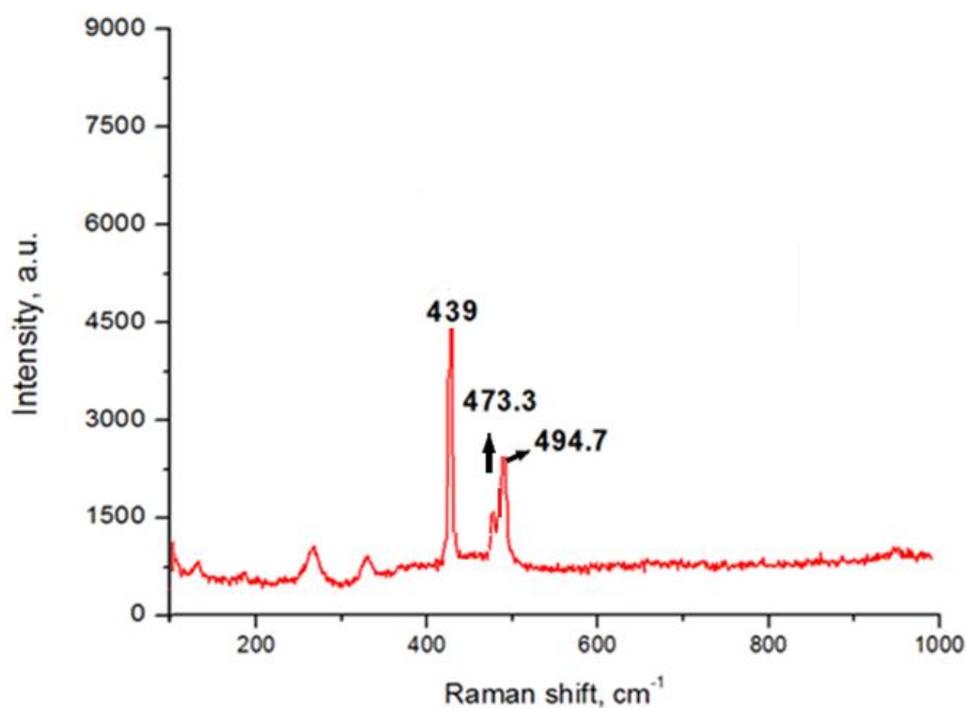


Рисунок 16 – Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, полученной механохимическим методом в течении 20 минут

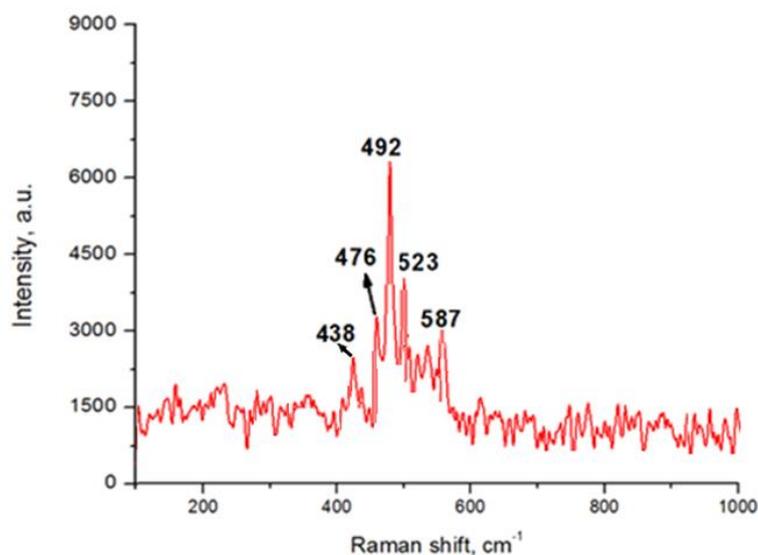


Рисунок 17 – Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, полученного механохимическим методом в течении 40 минут

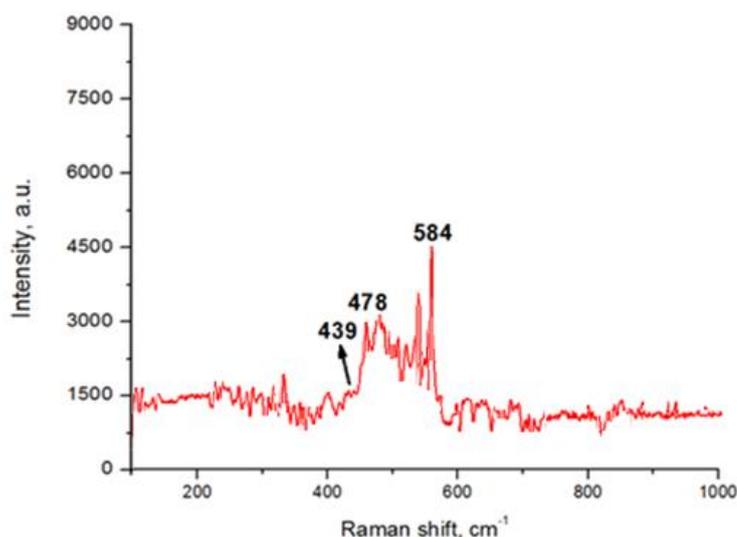


Рисунок 18. Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, полученной механохимическим методом в течении 60 минут

Таким образом, результаты анализов Рамановской спектроскопии идентифицировали пики полисульфида натрия с различным содержанием серы (S_{2-8}) [39]. Данные пики полисульфида хорошо совпадают с пиками описанными в работе [40], в которой полисульфид натрия получали классическим способом при температуре в $230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далее были произведены дополнительные анализы образцов с помощью рентгенофазового анализа. Результаты анализов представлены в рисунках 19 – 23.

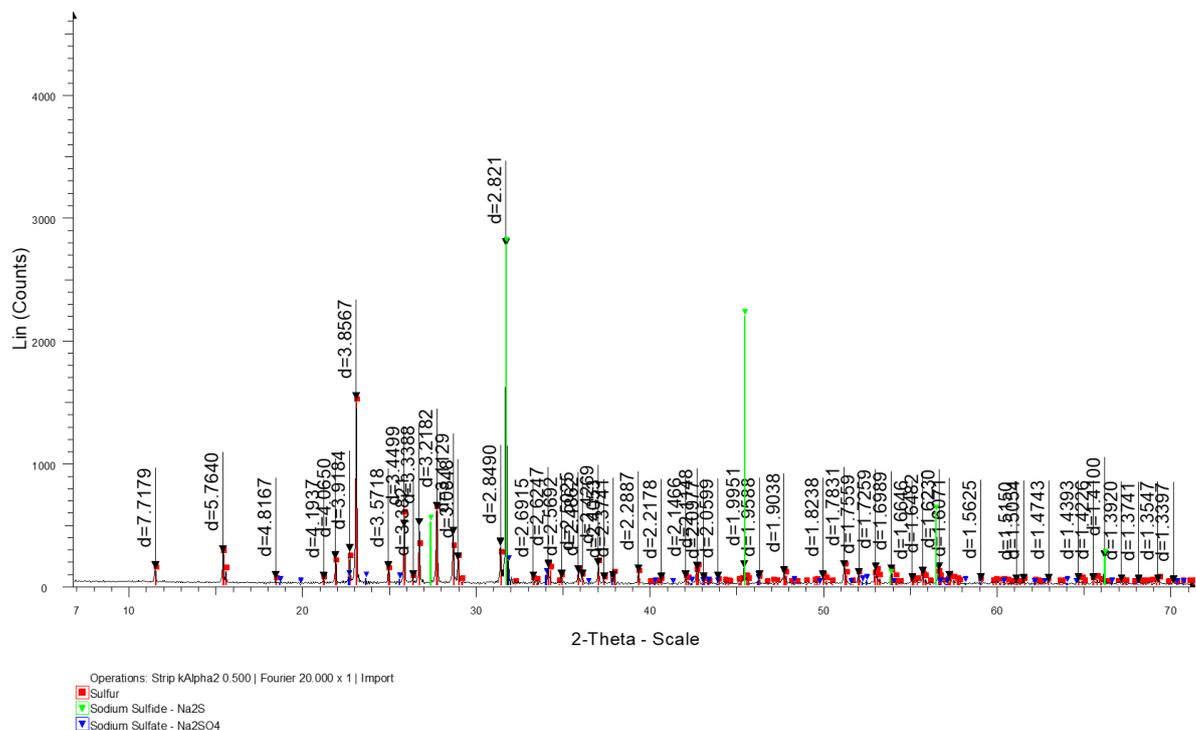


Рисунок 19 – Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (2) : (1) NaOH, 20 мин

Таблица 15 – Вещественный состав пробы с соотношением S (2) : (1) NaOH, 20 мин

Компонент	Формула	Содержание в смеси, %
Сера	S	59
Сульфид натрия	Na ₂ S	14
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	26

Как видно из рентгенофазового анализа при 20 минутах синтеза полисульфида натрия соотношением S (2) : (1) NaOH, наблюдается большое количество серы не вступившей в реакцию. Часть серы, которая вступила в реакцию с едким натром образовала сульфат и сульфид натрия (рисунок 19, таблица 15).

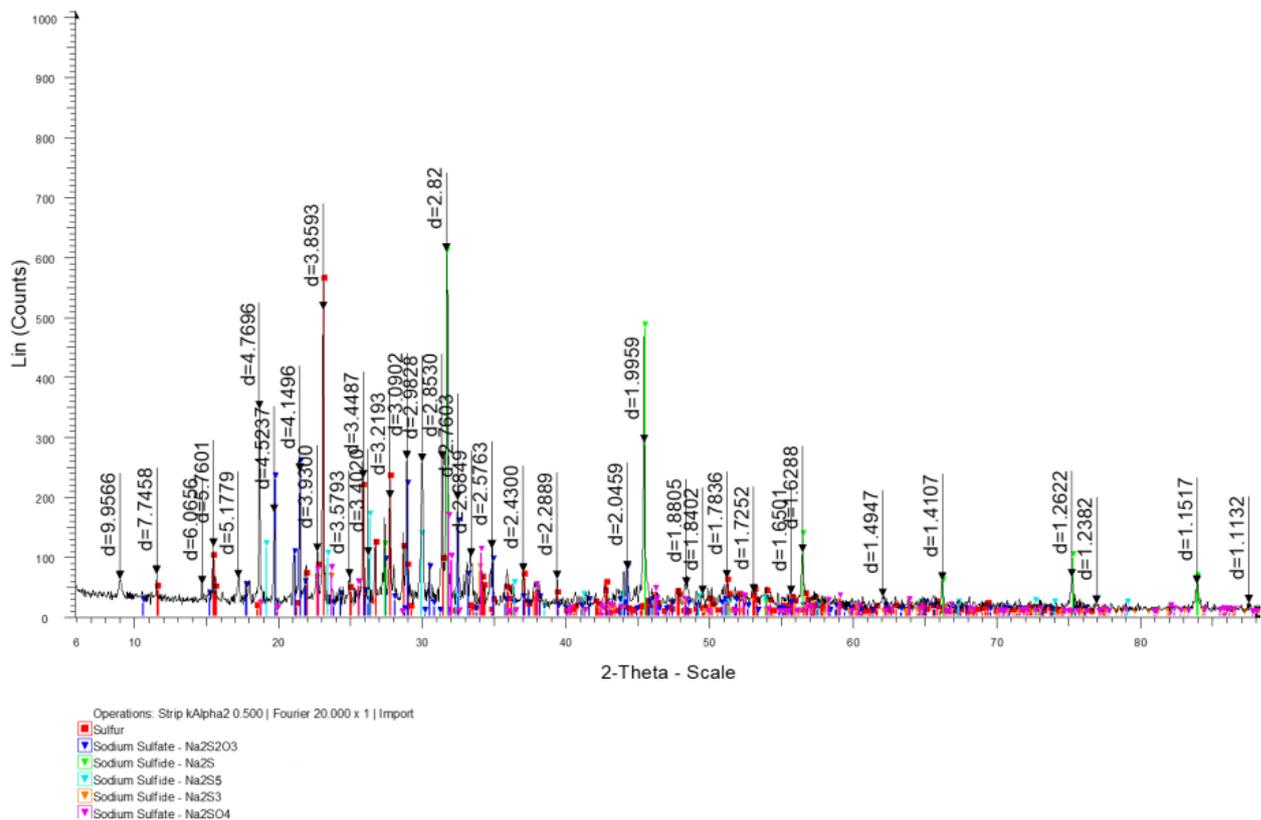


Рисунок 20 – Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (2) : (1) NaOH, 40 мин

Таблица 16 – Вещественный состав пробы с соотношением S (2) : (1) NaOH, 40 мин

Компонент	Формула	Содержание в смеси, %
Сера	S	17
Тиосульфат натрия	Na ₂ S ₂ O ₃	20
Сульфид натрия	Na ₂ S	15
Сульфид натрия	Na ₂ S ₅	16
Сульфид натрия	Na ₂ S ₃	10
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	22

При 40 минутах активации происходит образование Na₂S₂O₃ и полисульфидов натрия (рисунок 20, таблица 16)

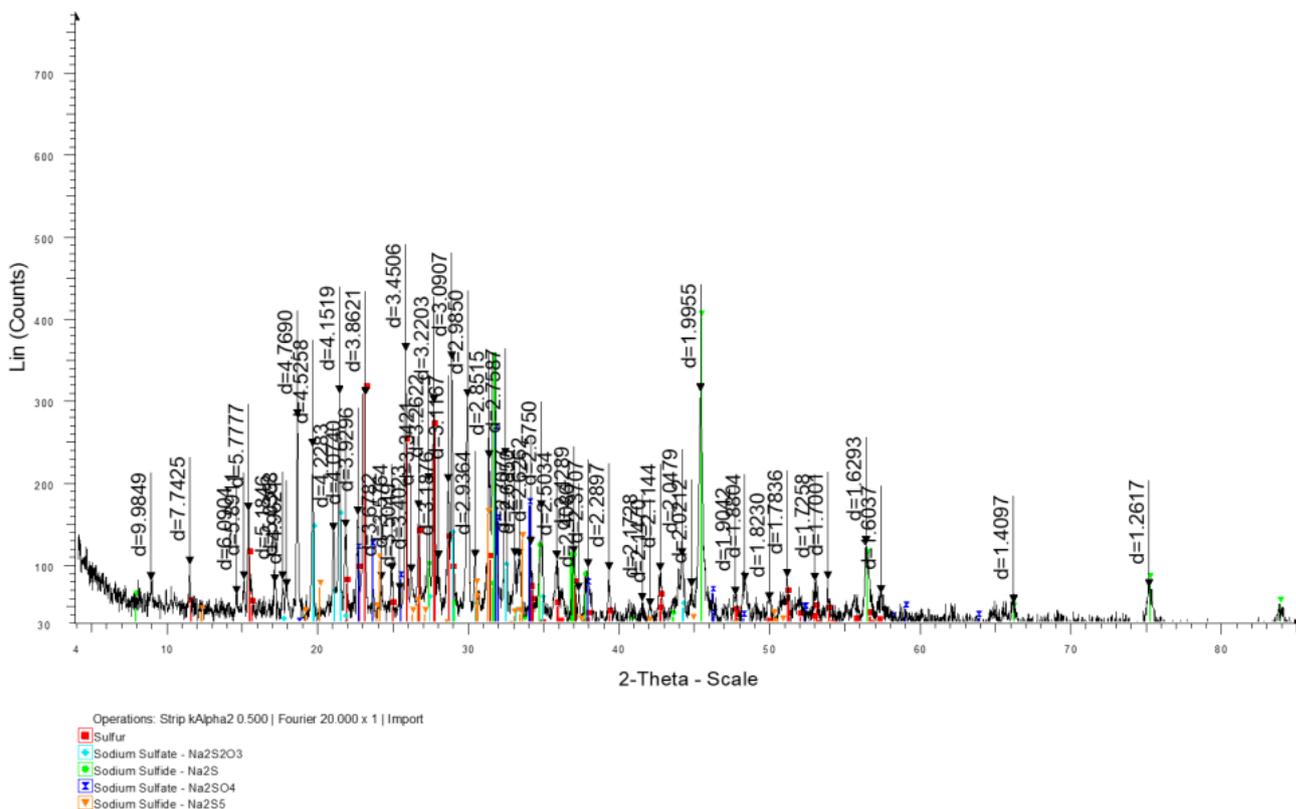


Рисунок 21 – Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (2) : (1) NaOH, 60 мин

Таблица 17 – Вещественный состав пробы с соотношением S (2) : (1) NaOH, 60 мин

Компонент	Формула	Содержание в смеси, %
Сера	S	9
Тиосульфат натрия	Na ₂ S ₂ O ₃	20
Сульфид натрия	Na ₂ S	14
Сульфид натрия	Na ₂ S ₅	42
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	15

После 60 минут механохимического синтезирования получается смесь полисульфидов натрия, в данной смеси Na₂S₅ количество увеличивается (рисунок 21, таблица 17).

В целях сравнения с полученными результатами при синтезировании полисульфида натрия с соотношением S (2) : (1) NaOH и времени 60 минут, были проанализированы полисульфиды натрия с соотношениями S (1) : (1) NaOH и S (3) : (1) NaOH, по времени синтеза, для анализов были выбраны образцы с 60 минутным синтезом.

Как видно из рисунка 22 и таблицы 18 при соотношении S (1) : (1) NaOH, и времени синтезирования 60 мин наблюдается большое количество Na_2S_4 – 25 %, так же образуется трисульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{10}$ – 14 %.

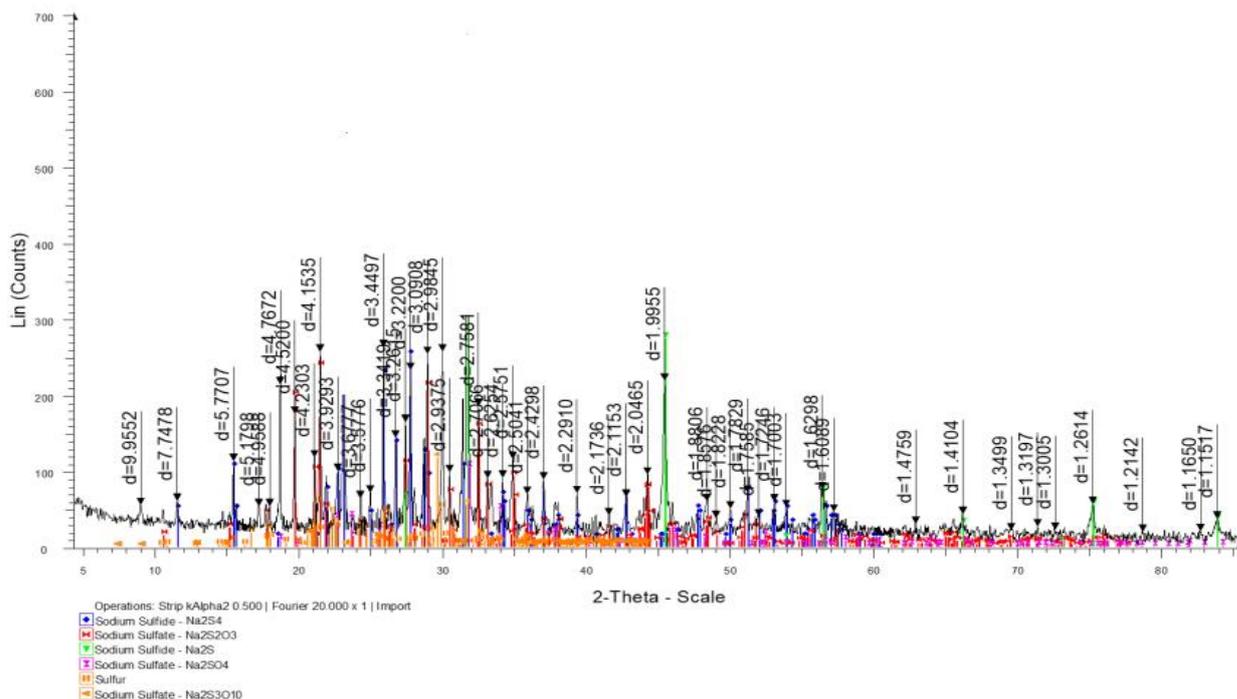


Рисунок 22 – Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (1) : (1) NaOH, 60 мин

Таблица 18 – Вещественный состав пробы с соотношением S (1) : (1) NaOH, 60 мин

Компонент	Формула	Содержание в смеси, %
Сера	S	5
Тиосульфат натрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	26
Сульфид натрия	Na_2S	14
Сульфид натрия	Na_2S_4	25
Сульфат натрия	Na_2SO_4	15
Трисульфат натрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{10}$	14

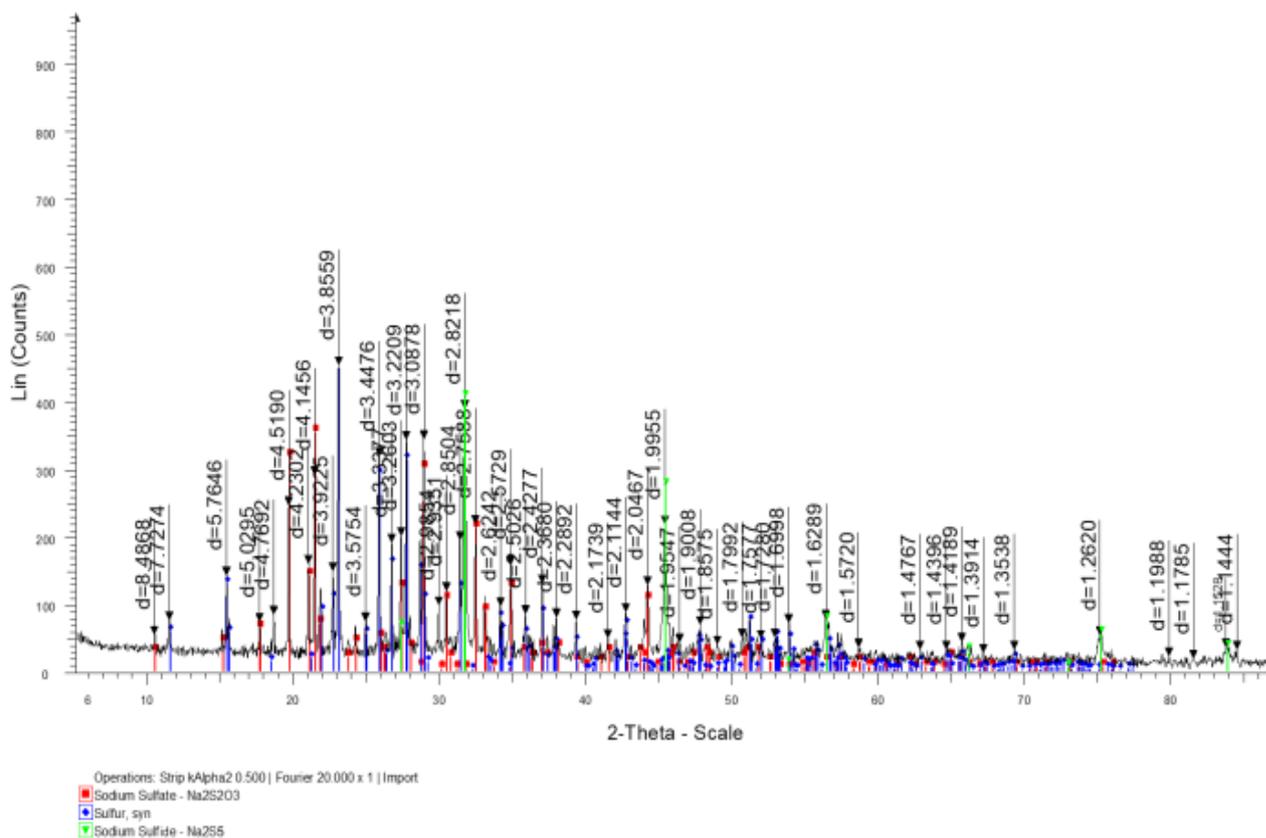


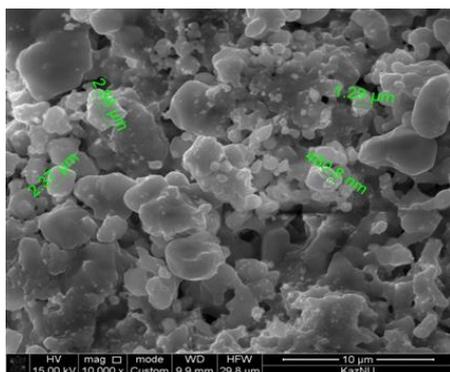
Рисунок 23 – Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (3) : (1) NaOH, 60 мин

Таблица 19 – Вещественный состав пробы с соотношением S (3) : (1) NaOH, 60 мин

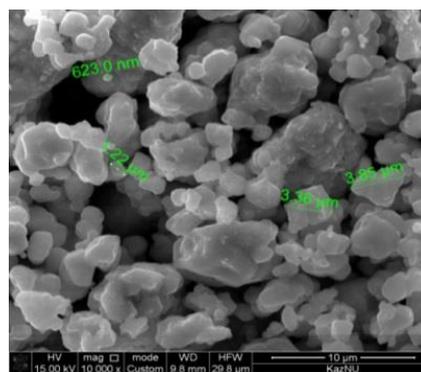
Компонент	Формула	Содержание в смеси, %
Сера	S	68
Тиосульфат натрия	Na ₂ S ₂ O ₃	20
Сульфид натрия	Na ₂ S	12

При соотношении S (3) : (1) NaOH и времени синтезирования 60 минут (рисунок 23, таблица 19), основную долю смеси составляет сера – 74,8 %, суммарное количество полисульфидов в смеси составляет 25,2 %, малое количество полисульфидов по отношению к сере объясняется тем, что сера была взята в избытке в связи с этим в своем большинстве она не прореагировала.

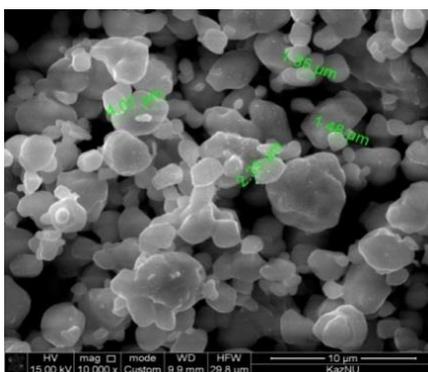
При рассмотрении образцов под микроскопом были выявлены нано и микро размерные образцы серы и конгломерат полисульфидов натрия рисунок 24.



1



2



3

1– синтезированный полисульфид с соотношением натрия и S (2) : (1) NaOH, S (1) : (1) NaOH, S (3) : (1) NaOH.

Рисунок 24 – Электронные изображения синтезированных образцов в течении 60 минут

Согласно литературным данным микро и наноразмерная сера положительно влияет на процесс сульфидизации.

Выводы:

– изучена возможность синтеза полисульфида натрия механохимическим способом. Термодинамическими расчетами на программе HSC Chemistry 7.1 было подтверждено, что энергия Гиббса для всех возможных реакций носит отрицательный характер, т.е. $\Delta G < 0$, протекание химических реакций по синтезу полисульфида натрия возможно механохимическим путем;

– при помощи Рамановской спектроскопии было показано влияние механоактивации на элементную серу. Вследствие механоактивации происходят небольшие структурные изменения и обрывы связей, которые дают возможность молекулам едкого натра внедряться в узлы кристаллической решетки элементной серы, тем самым образуя полисульфид натрия в процессе механоактивации;

– синтезированные образцы полисульфида натрия с различным соотношением компонентов помимо Рамановской спектроскопии были проанализированы рентгенофазовым анализом. Установлено, что самым оптимальным соотношением серы к едкому натру является S (2) : (1) NaOH т.к. в этом случае большинство процентов в смеси полисульфидов составляет Na₂S₅.

2.4 Исследование влияния режимов механохимической активации на флотационную активность руды

Исследовалась на флотационную активность руда в исходном состоянии, отсев мелкой фракции руды (менее 0,07 мм) и активированные образцы руды в ПЦМ в течение 5, 7 и 11 минут. Соотношение массы порошка руды к массе шаров варьировалось 1:1 и 1:2. Продукты флотации исследовались атомно– адсорбционным методом для определения содержания необходимых элементов в составе концентрата и хвостов. Результаты представлены в таблице 20.

Согласно полученным данным, предварительная МХО способствует значительному повышению извлечения соединений, содержащих медь, свинец, цинк, в процессе флотации руды. Повышение соотношения Мп/Мш до 1:2 при МХО руды эффективно для активации процесса обогащения. Оптимальное время МХО, обеспечивающее максимальную активность извлечения полезных ископаемых составляет 5 минут. Извлечение медьсодержащей фракции в таком случае составляет 89,4 %, свинцовой – 76,9 %, а цинковой – 53,7 %. Эти результаты наглядно отражают эффективность использования предварительной МХО для интенсификации процесса обогащения, и получения высококачественного концентрата.

Таблица 20 – Результаты атомно – адсорбционного анализа продуктов флотации в зависимости от режимов механохимической обработки (МХО) руды.

Продукты флотации	Содержание элементов, %			Степень извлечения, %			Условия МХО
	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	
Концентрат	5.8	8.3	1.76	11.73	7.8	43.2	Исходная руда
Хвосты	1.7	3.79	0.09	88.26	92.1	56.7	
Концентрат	3.44	9.91	1.46	50	73.4	81.3	Отсев руды меньше 0,071 мм
Хвосты	1.64	1.71	0.16	49.9	26.5	18.6	

Продолжение таблицы 20

Продукты флотации	Содержание элементов, %			Степень извлечения, %			Условия МХО
	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	
Концентрат	4.39	5.56	1.19	49.1	27.9	46.9	Время акт. 5 мин Мп/Мш= =1:1
Хвосты	1.18	3.37	0.35	50.8	72	53	
Концентрат	4.07	5.56	1.03	89.4	53.7	76.9	Время акт. 5 мин Мп/Мш= =1:2
Хвосты	0.28	2.78	0.18	10.5	46.2	23	
Концентрат	4.37	5.24	1.04	86	48	75.3	Время акт. 7 мин Мп/Мш= =1:2
Хвосты	0.37	2.97	0.18	13.9	51.9	24.6	
Концентрат	3.69	4.12	0.96	73	36.7	68.8	Время акт. 11 мин Мп/Мш= =1:2
Хвосты	0.72	3.76	0.23	26.9	63.2	31.1	

Эти выводы подтверждаются результатами контрольного анализа полученных проб другим методом – рентгеноспектральным анализом, который проводится на электронно– зондовом микроанализаторе марки Superprobe 733 фирмы JEOL (Япония) (рисунок 25) Анализ элементного состава исследуемых минералов в различных видах излучений выполнялся с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Англия), установленного на электронно– зондовом микроанализаторе при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА.



Рисунок 25 – Электронно–зондовый микроанализатор Superprobe– 733

Таблица 21 – Результаты рентгеноспектральным анализом по элементному составу образцов продуктов флотации

Продукты флотации	Содержание элементов, %		Условия МХО
	Cu	Zn	
Концентрат	3,71	8,61	Исходная руда
Хвосты	1,94	2,75	
Концентрат	2,65	8,27	Отсев руды меньше 0,071 мм.
Хвосты	1,68	1,17	
Концентрат	4,55	7,09	Время акт. 5 мин., Мп/Мш = 1/2
Хвосты	0,43	2,17	
Концентрат	4,26	5,41	Время акт. 5 мин., Мп/Мш = 1/2
Хвосты	0,54	2,86	
Концентрат	4,79	5,46	Время акт. 5 мин., Мп/Мш = 1/2
Хвосты	0,83	3,42	

По данным таблицы 21 высокое содержание меди и цинка в концентрате, полученном в результате флотации, имеет место после предварительной МХО руды в течение 5 минут. Следовательно, это время является наиболее приемлемым для подготовки руды к флотации методом МХО.

2.4.1 Использование механохимической обработки для подготовки флотореагента

Для повышения активности флотационных процессов были проведены также исследования по подготовке новых флотореагентов на основе серы с использованием МХО. Сера обрабатывалась в планетарно– центробежной мельнице (ПЦМ) с различными добавками. В таблице 22 приводятся результаты по флотации руды после активации при МХО ее с использованием нового флотореагента на основе серы. В ПЦМ измельчаемый материал поддается воздействию стальных шаров. Для этого стаканы с измельчаемым материалом и шарами вращаются на вращающемся планетарном диске в противоположную сторону вокруг своей оси. Начиная с определенной скорости, центробежная сила приводит к отделению измельчаемого материала и шаров от внутренней стенки размольного стакана. Размольные шары пересекают стакан по диагонали с максимальной скоростью и измельчают материал как дроблением о противоположную стенку стакана, так и сталкиванием шаров друг с другом. Благодаря результирующей центробежной силе мелющие шары достигают 40–кратного изменения состояния обрабатываемого материала [39].

Таблица 22 – Результаты атомно – адсорбционного анализа продуктов флотации в зависимости от режимов МХО и использования новых флотореагентов

Наименование продукта	Содержание элементов, %			Степень извлечения, %			Условия опыта
	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	
Концентрат	3,68	3,89	1,23	43,6	19,4	34,2	МХО руды 5 мин. На ПЦМ 20g; Подготовка флотореагента (1) на основе серы, активация смеси на ПЦМ 1 час.
Хвосты	1,03	3,48	0,51	56,3	80,5	65,7	
Концентрат	2,89	5,02	1,02	85,4	66,6	68,8	МХО руды 5 мин. На ПЦМ 20g; Подготовка флотореагента (2) на основе серы, активация смеси на ПЦМ 1 час.
	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	
Концентрат	2,31	5,24	1,01	15,7	16,3	16,4	МХО руды 10 мин. На ПЦМ 40g; Подготовка флотореагента (1) на основе серы, активация смеси на ПЦМ 1 час.
Хвосты	1,78	3,87	0,74	84,2	83,6	83,5	
Концентрат	3,07	5,29	1,01	48,7	38,2	39,1	МХО руды 10 мин. На ПЦМ 40g; Подготовка флотореагента (2) на основе серы, активация смеси на ПЦМ 1 час.
Хвосты	1,32	3,49	0,64	51,2	61,7	60,8	
Концентрат	4,47	5,71	1,35	44,7	26,5	31,4	МХО руды 10 мин. На ПЦМ 40g; Подготовка флотореагента состава (3) на основе серы, активация смеси на ПЦМ 1 час.
Хвосты	1,24	3,54	0,66	55,2	73,4	68,5	

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности получения флотореагента на основе серы. Использование ее позволило провести процесс обогащения с извлечением медьсодержащего концентрата до 48-85 %. Эффективность такого концентрата в возможности направленного

обогащения концентрата по конкретному элементу при подавлении выхода в концентрат соединений, содержащих цинк или свинец.

2.4.2 Механохимическое сульфидирование руды в процессе измельчения и определние влияния на флотирруемость нового сульфидизатора

Все флотационные опыты проводились в открытом цикле в сопоставимых условиях, по реагентному режиму используемому при флотационном обогащении данной руды.

В процессе проведения экспериментов отработывался оптимальный режим механохимического сульфидирования руды и состав нового сульфидизатора – синтетического полисульфида.

При проведении экспериментов отработывался оптимальный состав сульфидизатора и его необходимое количество.

Отработка режимов флотации данной руды проводилась в лабораторных условиях.

Все эксперименты проводились в одинаковых условиях.

Для определения сравнительных показателей был проведен базовый опыт с использованием в качестве сульфидизатора сернистого натрия.

Основные технологические параметры базового опыта:

Измельчение исходной руды крупностью 1-0,8 мм. Состав обрабатываемой смеси:

руда – 87 г,

вода – 22 см³

Na₂S – 2.5 см³ – 0,1 % раствор,

ZnSO₄ – 5.3 см³ – 1,0 % раствор,

время измельчения 3 минуты.

После измельчения руду направляли на флотацию.

Флотация проводилась в лабораторной флотомашине с объемом камеры 0,75 дм³. Соотношением ж:т как 3:1. Для проведения флотации был принят реагентный режим, используемый в лаборатории для флотационного обогащения руды Шатыркольского и Иртышского месторождения.

Реагентный состав для флотации:

Na₂S – 1.8 см³ – 0,1 % раствор,

ZnSO₄ – 5.3 см³ – 1,0 % раствор,

бутиловый ксантогенат натрия – 1,5 см³ – 0,1 % раствор

вспениватель Т-90 – 5 г/т

время флотации – 5 минут

Все эксперименты проводились в открытом цикле.

После определения показателей базового опыта были поставлены эксперименты на определение оптимального реагентного режима флотации с использованием в качестве заменителя сернистого натрия синтетического полисульфида. Все исследование по подбору оптимального состава

синтетического полисульфида были направлены на повышение эффективности разделения минералов меди и цинка.

Первая серия экспериментов была направлена на определение влияния состава полисульфида на флотацию минералов меди, цинка, свинца и железа. При флотационном разделении полиметаллической руды Иртышского месторождения основной интерес представляет извлечение в концентрат меди и цинка. Для данной руды извлечение в концентрат меди должно быть максимально, а извлечение цинка минимально. При проведении первых экспериментов использовался полисульфид с различным процентным соотношением серы, едкого натрия и синтетического полисульфида. Количество подаваемого в измельчение и во флотацию полисульфида оставалось неизменным.

Реагентный режим флотации с применением полисульфида различного состава:

Состав измельчаемой смеси:

руда – 87 гр

вода – 22 см³

полисульфид – 2,5 см³ – 0,5 % раствор

ZnSO₄ – 5.3 см³ – 1,0 % р-р.

Время измельчения 3 минуты.

Флотация

Полисульфид – 2,5 см³ – 0,5 %

ZnSO₄ – 5.3 см³ – 1,0 % раствор

Бутиловый ксантогенат натрия 1,5 см³ – 0,1 % р-р

вспениватель Т-90 – 5 г/т.

Время флотации – 5 минут

Состав подаваемого в измельчение и флотацию синтетического полисульфида и результаты флотационных опытов приведены в таблице 23.

Как видно из приведенных результатов увеличение содержания в полисульфиде серы и снижение содержания едкого натрия, и синтетического полисульфида, повышает извлечение в концентрат меди на 2,4 %, оставляя извлечение цинка без изменений. Данное увеличение извлечения меди по нашему мнению объясняется введением в пульпу в процессе измельчения с полисульфидом активных атомов серы которые обладая сродством с кристаллической решеткой сульфидных минералов образуют совместно с не замещенными в решетке атомами серы поверхностные серообогащенные слои – тиоцепи.

Образующиеся тиоцепи увеличивают гидрофобность минералов меди и цинка повышая тем самым их флотирруемость.

Применение синтетического полисульфида по сравнению с применением сернистого натрия повышает извлечение в концентрат цинка на 5,78 %.

Таблица 23 – Результаты экспериментов при различном составе полисульфида

Состав полисульфида и его количество подаваемое в мельницу и флотацию	Наименование продукта	выход в %	Содержание %				Извлечение %				Индекс селективности по Cu и Zn
			Cu	Zn	Pb	Fe	Cu	Zn	Pb	Fe	
Базовый Опыт	Концентрат	29,24	4,8	4,21	1,31	24,16	85,3	34,7	61,4	67,4	83,7
	Хвосты	70,76	0,34	3,27	0,34	4,81	14,7	65,3	38,6	32,6	
	Питание	100	1,64	3,54	0,624	10,47	100	100	100	100	
S–25 %, NaOH – 65 %, Полисульфид – 10 %,	Концентрат	36,42	3,70	4,20	1,65	26,30	83,46	40,60	79,08	78,89	79,4
	Хвосты	63,58	0,42	3,52	0,25	4,03	16,54	59,40	20,92	21,11	
	Питание	100,00	1,61	3,77	0,76	12,14	100,0	100,0	100,0	100,0	
S – 60 %, NaOH – 35 %, Полисульфид – 5 %,	Концентрат	39,18	3,50	3,80	1,61	26,08	85,90	40,48	80,58	80,46	80,8
	Хвосты	60,82	0,37	3,60	0,25	4,08	14,10	59,52	19,42	19,54	
	Питание	100,00	1,60	3,68	0,78	12,7	100,0	100,0	100,0	100,0	

Повышение извлечения в концентрат цинка ухудшает селективность процесса и понижает качество конечных концентратов. Полученные результаты не позволили сделать вывод о возможности применения синтетического полисульфида данного состава вместо сернистого натрия.

2.4.3 Отработка оптимального режима флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора

Для получения оптимального реагентного режима флотации руды Иртышской и Шатыркольской месторождений были проведены дополнительные эксперименты. В процессе проведения экспериментов изменялось количество подаваемого во флотацию и измельчение полисульфида и его состав.

Измельчение руды проводилось по режиму базового опыта с использованием вместо сернистого натрия синтетического полисульфида совместно с цинковым купоросом. Состав подаваемого на измельчение полисульфида изменялся в соответствии с изменением состава полисульфида используемого для флотации.

Реагентный режим флотации с использованием полисульфида:

ZnSO₄ – 5.3 см³ – 1,0 % раствор

Бутиловый ксантогенат натрия – 1,5 см³ – 0,1 % раствор

вспениватель Т-90 – 5 г/т.

Время флотации – 5 минут

Для определения влияния на флотацию составных частей синтетического полисульфида был проведен эксперимент по измельчению и флотации без использования сульфидизаторов нулевой опыт.

Реагентный режим нулевого опыта:

Измельчение

руда – 87 г

вода – 22 см³

ZnSO₄ – 5.3 см³ – 1,0 % раствор

время измельчения 3 минуты

Флотация:

ZnSO₄ – 5.3 см³ – 1,0 % раствор

бутиловыйксантогенат натрия – 1,5 см³ – 0,1 % раствор

вспениватель Т-90 – 5 г/т

время флотации – 5 минут.

Реагентный режим экспериментов по использованию синтетического полисульфида аналогичен реагентному режиму нулевого опыта. Состав и количество подаваемого в измельчение и флотацию синтетического полисульфида, а также результаты экспериментов приведены в таблице 24

Таблица 24 – Результаты экспериментов при различном составе полисульфида

Состав полисульфида и его количество подаваемое в мельницу и флотацию	Наименование продукта	Выход в %	Содержание %				Извлечение %				Индекс селективности по Cu и Zn
			Cu	Zn	Pb	Fe	Cu	Zn	Pb	Fe	
Нулевой опыт	Концентрат	38,95	2,10	5,50	1,20	25,30	50,76	62,56	65,69	79,51	49
	Хвосты	61,05	1,30	2,10	0,40	4,16	49,24	37,44	34,31	20,49	
	Питание	100,00	1,61	3,42	0,71	12,39	100,0	100,00	100,00	100,00	
Базовый Опыт	Концентрат	29,24	4,8	4,21	1,31	24,16	85,3	34,7	61,4	67,4	83,7
	Хвосты	70,76	0,34	3,27	0,34	4,81	14,7	65,3	38,6	32,6	
	Питание	100	1,64	3,54	0,62	10,47	100	100	100	100	
S-30%, NaOH-61%, полисульфид-9%, в мельницу 5 см ³ – 0,5% р-р во флотацию 3,6 см ³ – 0,5% р-р	Концентрат	33,528	4,49	4,2	1,81	26,62	88,65	37,57	71,72	76,87	83,9
	Хвосты	66,472	0,29	3,52	0,36	4,04	11,35	62,43	28,28	23,13	
	Питание	100	1,7	3,75	0,85	11,61	100	100	100	100	
			Cu	Zn	Pb	Fe	Cu	Zn	Pb	Fe	

S–36%, NaOH–54%, полисульфид–10% в мельницу 5 см ³ – 0,5% р–р во флотацию 3,6 см ³ – 0,5% р–р	Концентрат	41,908	4,8	4,32	1,29	24,63	94,28	46,82	73,82	84,5	81,9
	Хвосты	58,092	0,21	3,54	0,33	3,26	5,718	53,18	26,18	15,5	
	Питание	100	2,14	3,87	0,732	12,22	100	100	100	100	
S–44%, NaOH–44%, полисульфид–11% в мельницу 5 см ³ – 0,5% р–р во флотацию 3,6 см ³ – 0,5% р–р	Концентрат	40,922	4,86	4,22	1,3	24,72	93,35	45,87	75,01	85,26	81,9
	Хвосты	59,078	0,24	3,45	0,3	2,96	6,655	54,13	24,99	14,74	
	Питание	100	2,13	3,77	0,709	11,86	100	100	100	100	
S–44%, NaOH–44%, полисульфид–11% в мельницу 10 см ³ – 0,5% во флотацию 7,2 см ³ – 0,5%	Концентрат	33,628	4,37	3,68	1,23	26,72	86,69	32,92	62,75	76,49	85.4
	Хвосты	66,372	0,34	3,8	0,37	4,16	13,31	67,08	37,25	23,51	
	Питание	100	1,69	3,76	0,659	11,75	100	100	100	100	
S–50%, NaOH–25%, полисульфид–6%, H ₂ O–19% в измельчение 5 см ³ – 0,5% во флотацию 3,6 см ³ – 0,5%	Концентрат	33,913	2,63	4,33	1,12	14,78	88,23	40,39	61,49	70,59	82.1
	Хвосты	66,09	0,18	3,28	0,36	3,16	11,77	59,61	38,51	29,41	
	Питание	100	1,01	3,63	0,61	7,10	100	100	100	100	

Как видно из приведенных результатов использование синтетического полисульфида в качестве заменителя сернистого натрия позволяет повысить извлечение в концентрат меди на 8,98 % опыт 5.

2.5 Определение экономической целесообразности производства разработанного синтетического полисульфида натрия

2.5.1 Оценка потребностей и производство сульфида натрия

Рынок сульфида натрия довольно специфичен. Если в начале 2000–х годов на него был большой спрос, особенно со стороны металлургической отрасли (его применяют в процессе обогащения руды в качестве

флотореагента), то после 2005 года многие из этих предприятий осуществили переход с сульфида натрия на другие флотореагенты и спрос на этот продукт, соответственно, резко упал.

В такой ситуации предприятиям пришлось снизить объемы производства, а некоторым из них и вовсе остановить. Связано это с нерентабельностью производства сульфида натрия, которое является само по себе очень дорогостоящим процессом, а также необходимостью осуществлять очистку выбросов от серного и сернистого газов.

В настоящее время тенденции развития рынка сульфида натрия состоят в следующем:

1) Рост спроса со стороны металлургических предприятий, использующих сульфид натрия в качестве флотореагента (в связи с равномерным увеличением производства основной добычи);

2) Повышение спроса на сульфид натрия в связи с открытием новых кожевенных производств на территории СНГ. Правда потребление в этой отрасли не столь существенное на общем фоне, но тенденция имеет место быть (особенно растет спрос в данной отрасли в Республике Беларусь);

3) Спрос на сульфид натрия в лабораторных целях – в качестве химреагента. В данном случае используется марка ЧДА, при том, что в промышленности необходим технический Na_2S , стоимость которого значительно ниже;

4) Производство целлюлозы – на данный момент в мире основным методом производства является сульфатный. Свое название метод получил от сульфата натрия, из которого на целлюлозных комбинатах получают сульфид для белого щёлока. Таким образом, существует потенциальная потребность в сульфиде на целлюлозных предприятиях.

5) Отсутствие интереса у предприятий, которые раньше производили сульфид натрия, к возврату к производству – это связано с отсутствием современных технологий производства. На территории СНГ существуют пилотные проекты, но они не испробованы на практике и пока ни одно из предприятий не решилось апробировать на собственном опыте их рентабельность;

6) С учетом образования Таможенного союза между Россией, Казахстаном и Беларусью, новообразованное предприятие на территории любой из этих стран смогло бы расширить сеть реализации продукции на территорию всего союза, без обременения дополнительными наценками, что способствовало бы развитию предприятия в конкурентной борьбе с китайской продукцией.

Основными предприятиями–производителями сульфида натрия на территории СНГ были: ОАО «Кучуксульфат», ОАО «Новотроицкий завод хромовых соединений», ЗАО «Русский хром 1915» и АО «Актюбинский завод хромовых соединений» (Казахстан):

1) ОАО «Кучуксульфат» – динамично развивающееся предприятие с давней историей. Его основная продукция – природный сульфат натрия – производится из галургического природного сырья, мирабилита, добываемого

методом горной разработки на месторождении минеральных солей – озере Кучук, Алтайский край;

2) ОАО «Новотроицкий завод хромовых соединений» (НЗХС) является крупнейшим в России производителем хромовых соединений и одним из основных российских производителей феррохрома.

Основной хозяйственной деятельностью НЗХС является производство хромовых соединений и феррохрома.

Основной продукцией завода являются: бихромат натрия, хромовый ангидрид, оксид хромопигментный и металлургический, феррохром, сульфат натрия и свинцовый крон.

Продукция предприятия поставляется как в регионы России, так и в страны ближнего и дальнего зарубежья, при этом экспортируется около 85 % всей феррохромовой продукции.

1) ЗАО «Русский хром 1915» является предприятием, специализированным по производству хромовых солей.

Основные виды продукции технического назначения, выпускаемые предприятием: калия бихромат, натрия бихромат, ангидрид хромовый, оксид хрома, дубитель хромовый сухой, а также сульфат натрия, получаемый в процессе переработки хромосодержащих отходов. На основе выпускаемых технических хромовых солей организовано производство хромовых солей реактивной квалификации (калий двуххромовоокислый, хром (VI) оксид, хром (III) хлорид 6-водный и т.д.).

Продукция предприятия производится в четырех основных цехах, связанных между собой единым технологическим циклом и функционирующих в комплексе:

Цех № 1 – производство монохромата натрия

Цех № 2 – производство бихромата натрия, хромового дубителя, сульфата натрия

Цех № 5 – производство хромового ангидрида, окиси хрома

Цех МРХС – производство бихромата калия, хромовых солей реактивной квалификации

2) АО «Актюбинский завод хромовых соединений»

Основным видом деятельности предприятия является производство хромовых солей.

Номенклатура выпускаемой продукции: ангидрид хромовый технический, оксид хрома технический металлургический, натрия бихромат технический, сульфат хрома (основной), калия бихромат технический, оксид хрома технический пигментный. Основными компаниями-конкурентами являются продавцы химической продукции (химреактивов), которые реализуют продукт импортного происхождения. Так компания ООО «Пионер Трейд» имеет сеть складов на всей территории России, на долю этой компании приходится более 50 % рынка что обеспечивает быструю доставку товара до потребителя. Поставка осуществляется в мешках по 25 и 40 кг, работа по 100 % предоплате. Компания реализует технический сульфид натрия, страна производства – Китай[44].

Компания ЗАО «АК «ХИМПЭК» на рынке более 25 лет, имеет в ассортименте более 300 наименований химического сырья для всех отраслей промышленности [45].

Перечень основных компаний конкурентов приведен в таблице 25.

Таблица 25 – Основные компании–конкуренты и их доли на рынке

Компания	Доля, %
ООО «ПионерТрейд»	51,8
ЗАО «АК «ХИМПЭК»	8,3
Прочие	39,9

Казахстанские компании предлагают аналогичную продукцию. При этом присутствует позиционирование лояльности к клиенту – в зависимости от объема закупаемой продукции, есть готовность предложить скидки покупателям. Условия оплаты любые (согласуются с каждым клиентом индивидуально, в зависимости от объема заказа, формы оплаты). Форма оплаты также любая – предполагается как наличный, так и безналичный расчет.

Основными компаниями–продавцами на территории Республики Казахстан является компания ТОО «Химия и технология», которая сотрудничает более с чем 1250 предприятий Казахстана и имеет 200 партнеров–производителей и ТОО «Химреагент» которая имеет широкий ассортимент химической продукции [45]. Компании реализуют технический сульфид натрия для нужд металлургической, легкой, химической и других отраслей промышленности.

2.5.2 Производство синтетического полисульфида натрия

В качестве исходного сырья на создаваемом производстве будет использоваться комовая сера и каустическая сода. Технология получения заменителя натрия сернистого основана на использовании нового процесса физико–химического воздействия на исходное сырье в специальном аппарате центробежного типа.

Максимальная производительность одного аппарата составляет 4 т/час или 7500 т/год по готовому продукту – заменителю натрия сернистого при односменном режиме работы. Готовую продукцию – заменитель планируется получать в виде порошка и в виде раствора. Режим работы производства постоянный.

Планируемая к использованию на производстве технология состоит из следующих основных технологических операций:

- 1) Прием и складирование комовой серы;
- 2) Прием и складирование каустической соды;
- 3) Приготовление шихты;

- 4) Механохимическое воздействие на исходные компоненты;
- 5) Сушка полученного продукта;
- 6) Фасовка и отправка потребителю готовой продукции.

Готовой продукцией создаваемого производства будет новый реагент–заменитель сернистого натрия.

Основными материальными ресурсами для производства полисульфида будут комовая сера, каустическая сода, электроэнергия и вода.

Перечень необходимых для запуска в работу и эксплуатацию создаваемого производства расходных материалов и энергоносителей, а также значения удельных расходов приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Удельные расходы реагентов и материалов

Наименование	Ед. изм.	Удельный расход
Комовая сера (98 % масс.)	кг/год	4050
Каустическая сода	кг/год	2700
Электрическая энергия	МВт/год	440
Техническая вода	м ³ /год	3050
Упаковочная тара (мешки, канистры)	шт/год	150 мешков 321 канистр

Принятая норма расхода комовой серы и каустической соды основывается на проведенных исследованиях и технологии получения заменителя сернистого натрия. Норма расхода технической воды принята на основании имеющихся данных эксплуатации аналогичного производства и технологии получения заменителя. Предлагаемая к применению каустическая сода может закупаться у своего основного производства, либо у производителей в странах СНГ.

Производство заменителя натрия сернистого будет состоять из четырех основных технологических операций – прием и складирование комовой серы и каустической соды, механохимическое воздействие на смесь комовой серы и каустической соды, сушку и фасовку. Поступающая со склада комовая сера и каустическая сода загружаются в дозирующие бункера. Из дозирующих бункеров конвейерами дозаторами каустическая сода и комовая сера загружаются в аппарат механохимического воздействия.

После прохождения процесса механохимии, полученный продукт направляют на сушку в трубчатой печи при температуре 100–150 °С для получения гранулированного порошка. Технологические показатели процесса получения заменителя натрия сернистого приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Основные технологические показатели

№ п/п	Наименование показателей	Един. измерения	Величина показателя
1. Режим эксплуатации			
1.1.	Режим работы круглогодичный.		
1.2.	Количество рабочих дней.	дни	264
1.3.	Количество рабочих часов.	час	2112
2. Состав шихты подаваемой на механохимическое воздействие			
2.1.	Комовая сера	т/час	1,2
2.2.	Каустическая сода	т/час	0,4
2.3.	Техническая вода	м ³ /час	0,2
3. Производительность			
	Производительность по готовому продукту:		
3.1.	– в год;	т/год	7500
3.2.	– в час.	т/час	3,5
4 Механохимическая обработка			
4.1.	Время обработки	час.	0,8
4.2.	Производительность	т/час	до 4
4.3.	Количество барабанов	шт.	4
4.4.	Объем барабанов	дм ³	30
4.5.	Вес	т	1,8
4.6.	Скорость вращения	об/мин	900
4.7.	Мощность привода	кВт	35
5. Сушка			
5.1.	Температура сушки	С ⁰	100-140
5.2.	Время сушки	час.	0,5
5.3.	Влажность готового продукта.	%	5-8
5.4.	Скорость вращения барабана	об/мин	6-8

2.5.2.1 Описание работы производства

Комовая сера и каустическая сода со склада погрузчиком загружаются в приемные бункера В–1 и В–2. Из приемных бункеров сера и каустическая сода конвейерами дозаторами Е–1 и Е–2 подается в аппарат механохимической обработки S – 1, где образуется новое соединение – заменитель натрия сернистого. Дополнительно в аппарат S – 1 подается техническая вода. Из аппарата механохимической обработки готовый продукт конвейером Е–3 направляется на сушку в барабанную электрическую сушилку М–1 и далее– в бункер накопитель готовой продукции В–3. Из бункера накопителя В–3 готовый продукт поступает на фасовочную машину, где происходит его фасовка в мешки.

Качество получаемого заменителя зависит от точности подачи комовой серы и каустической соды и эффективности работы аппарата механохимической обработки. Точность дозирования исходных компонентов

будет обеспечиваться ленточными конвейерными дозаторами. Эффективная работа аппарата механохимической активации будет обеспечиваться соблюдением технологического режима. Принципиальная аппаратная схема получения заменителя сернистого натрия представлена на рисунке 26.

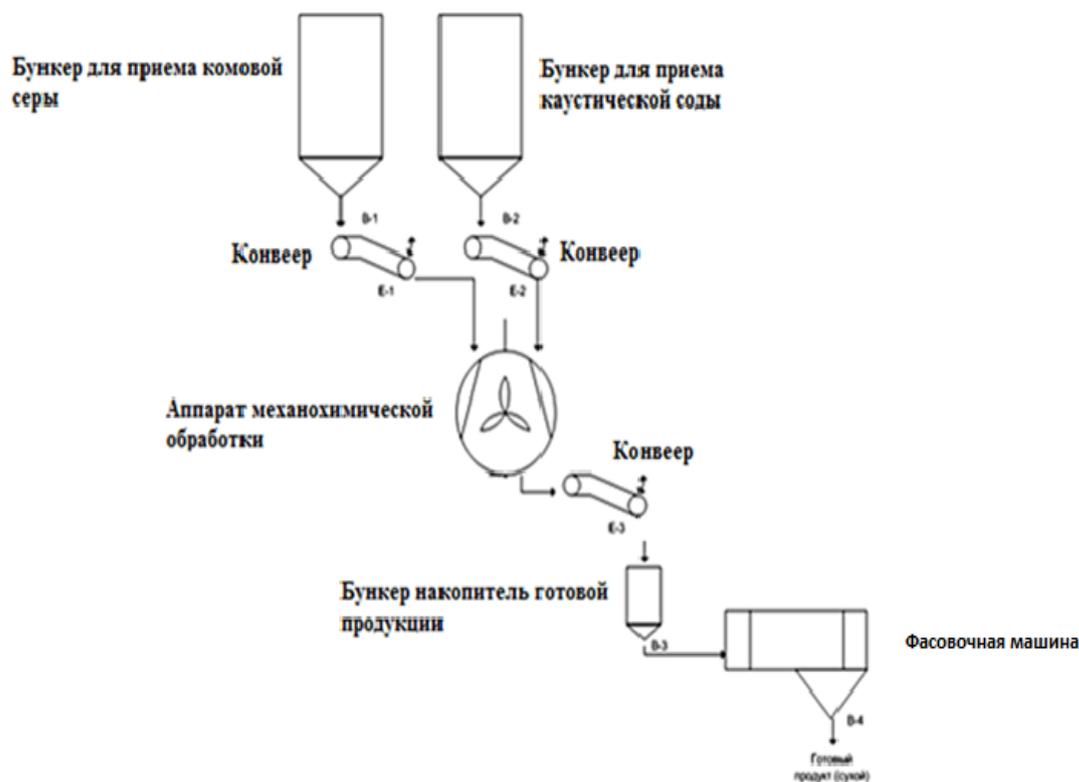


Рисунок 26 – Принципиальная аппаратная схема получения полисульфида натрия

2.5.2.2. Техничко–экономический расчет получения синтетического полисульфида–заменителя сернистого натрия

В данном расчете определены технико–экономические показатели получения заменителя сернистого натрия на планируемом производстве.

Производительность по заменителю – 7500 т/год.

В связи с тем, что товарной продукцией является реагент –заменитель сернистого натрия, в расчете учтены капитальные затраты (Таблица 28) которые включают стоимость сооружения, необходимое оборудование и автотранспорт .

Таблица 28 – Капитальные затраты на здание и сооружения, производственной линии, транспорт

Наименование	Характеристика	К– во	Стоимость ед. материалов и оборудования, тыс. тенге	Общая стоимость, тыс. тенге
Здание, сооружение				
Производственный корпус	Общая площадь 200м ²	1	–	80 000 000
Итого				80 000 000
Производственная линия				
Приемный бункер	Объемом 10м ³	2	20 500 000	41 000 000
Конвейерный дозатор	Регулируемой производ. от 100 до 900 кг/час.	3	1 850 000	5 550 000
Аппарат механохимической обработки	Производительностью до 4 т/час	1	19 000 000	19 000 000
Бункер готовой продукции	Объемом 3м ³	1	15 500 000	15 500 000
Фасовочная машина	Производительностью до 7 т/час	1	12 250 000	12 250 000
Барабанная сушилка	Температура сушки 100–150 °С	1	15 000 000	15 000 000
Тельфер	г/п 3т	2	2 200 000	4 400 000
Подстанция трансформаторная	0,4 кВа	1	4 500 000	4 500 000
Металлоконструкции		150	160 000	24 000 000
Итого				141 200 000
Автотранспорт				
Погрузчик	Объем ковша 1,5 м3	2	3 700 000	7 400 000
Автомобиль УАЗ		1	2 960 000	2 960 000
Итого				10 360 000

Необходимые для производства заменителя сернистого натрия ресурсы и материалы, а также их цена приведены в таблице 29. Приведенные показатели рассчитаны на годовую работу цеха или 7500 тонн производства.

Таблица 29 – Годовой расход сырья и материалов на производство полисульфида натрия.

Статья расходов	Количество или доля	Цена или тариф за единицу в тенге	Сумма расходов за год в тенге
Сырье и материалы			
Комовая сера	4050 т/год	15000 тенге/т	60 750 000
Каустическая сода	2700 т/год	300 000 тенге/т	810 000 000
Электроэнергия	440 000 кВт/год	50,3 кВт/тенге	22 132 000
Техническая вода	3050 м3/год	35 м3/тенге	106 750
Упаковочная тара (мешки)	150 шт	85 тенге/мешок	12 750

Штатная численность и фонд оплаты труда персонала представлена в таблице 30. Она оценена приблизительно на основании опыта аналогичных предприятий.

Таблица 30 – Штатная численность и фонд оплаты труда персонала

Должность	Количество человек	Средняя заработная плата труда, тенге	Месячная оплата труда	Годовая оплата труда
Директор	1	300 000	300 000	3 600 000
Гл. инженер	1	200 000	200 000	2 400 000
Механик	1	120 000	120 000	1 440 000
Должность	Количество человек	Средняя заработная плата труда, тенге	Месячная оплата труда	Годовая оплата труда
Гл. бухгалтер	1	250 000	250 000	3 000 000
Нач. отдела снабжения	1	200 000	200 000	2 400 000
Снабженец	2	150 000	300 000	3 600 000
Бухгалтер	1	170 000	170 000	2 040 000
Эколог	1	100 000	100 000	1 000 000
Водитель	2	80 000	160 000	1 920 000
Мастер	1	200 000	200 000	2 400 000
Аппаратчик	5	100 000	500 000	5 000 000
Электрик	2	100 000	200 000	2 000 000
Дежурный слесарь	2	100 000	200 000	2 000 000
Итого	21	2 070 000	2 900 000	32 800 000

Расчет амортизационного отчисления приведен таблице 31. Расчет был произведен линейным способом, который включает в себя годовую норму амортизации и амортизационные начисления.

Годовая норма амортизации выражается в процентном соотношении к первичной стоимости имущества и рассчитывается по формуле:

$$K = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot 100 \% \quad (25)$$

где:

K – годовая норма амортизации;

n – срок полезной службы в годах.

Расчет начисления амортизации осуществляется по формуле:

$$A = \frac{C \cdot K}{100\%} \quad (26)$$

где:

A – размер месячных амортизационных отчислений;

C – первичная стоимость имущества;

K – норма амортизации.

Таблица 31 – Расчет амортизационного отчисления на здание и сооружения, производственной линии, транспорт

Наименование	Срок полезной службы, год	К–во	Годовая норма амортизации, %	Амортизационные начисления в год
Здание сооружение	20	1	5	4 000 000
Производственная линия	5	1	20	28 240 000
Автотранспорт	3	3	33	3 418 800
Итого				35 658 800

Расчет годовой себестоимости производства синтетического полисульфида натрия.

$$\begin{aligned} \text{Годовая себестоимость} &= \text{Годовой расход сырья и материалов} + \text{Годовая} \\ &\text{оплата труда} + \text{Амортизационные начисления в год} = 893\,001\,500 + \\ &+ 32\,800\,000 + 35\,658\,800 = 961\,460\,300 \text{ тенге} \end{aligned} \quad (27)$$

Итого учитывая, что в Казахстане стоимость сульфида натрия составляет 350 тенге за килограмм, то валовые поступления от реализации 1 тонны

составят: $350 \cdot 1000 = 350\,000$ тенге/тонна, а при реализации 7500 тонн валовые поступления составят $V = 350\,000 \cdot 7500 = 2\,625\,000\,000$ тенге.

Балансовая прибыль с продажи годового выпуска полисульфида натрия (7500 тонн) составит:

$$\begin{aligned} \text{Балансовая прибыль} &= V(\text{выручка}) - C(\text{годовая себестоимость}) = \\ &= 2\,625\,000\,000 - 961\,460\,300 = 1\,663\,539\,700 \end{aligned} \quad (28)$$

Рентабельность по себестоимости Р:

$$P = \left(\frac{\text{Балансовая прибыль}}{\text{Годовая себестоимость}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{1\,663\,539\,700}{961\,460\,300} \right) \cdot 100\% = 173\% \quad (29)$$

Рентабельность по себестоимости включая капитальные вложения составляет:

$$P_{\text{скв}} = \left(\frac{\text{Балансовая прибыль}}{\text{Годовая себестоимость} + \text{Капитальные вложения}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{1\,663\,539\,700}{961\,460\,300 + 231\,560\,000} \right) \cdot 100\% = 139\% \quad (30)$$

Срок окупаемости учитывая себестоимость и капитальные вложения:

$$T = \left(\frac{1}{P_{\text{СКВ}}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{1}{139} \right) \cdot 100\% = 7 \text{ месяцев} \quad (31)$$

Выводы:

– была проведена оценка потребностей и производство сульфида натрия. Было выяснено, что в последнее время востребованность компаний СНГ в сульфиде натрия возрастает, в перечень потребителей сульфида натрия в который входят не только компании, реально потребляющие его для своих нужд, но и компании, закупающие импортную продукцию для дальнейшей реализации. С 2007 года сульфид натрия на территории СНГ не производится. Основные компании–потребители, в большинстве случаев, напрямую работают с китайскими производителями (наибольшую долю рынка занимает производитель SHANDONG PULISI CHEMICAL CO., LTD. На территории Республики Казахстан, основные компании продающие сульфид натрия являются компания ТОО «Химия и технология» и ТОО «Химреагент»;

– была разработана технология производства полисульфида натрия в промышленных масштабах. Планируемая к использованию на производстве технология состоит из следующих основных технологических операций:

- 1) Прием и складирование комовой серы;
- 2) Прием и складирование каустической соды;
- 3) Приготовление шихты;
- 4) Механохимическое воздействие на исходные компоненты;
- 5) Сушка полученного продукта;

б) Фасовка и отправка потребителю готовой продукции.

– был произведен технико-экономический расчет по производству полисульфида натрия: годовая себестоимость – 961 460 300 тенге, балансовая прибыль с продажи годового выпуска полисульфида натрия (7500 тонн) составит – 1 663 539 700 тенге, срок окупаемости учитывая себестоимость и капитальные вложения – 7 месяцев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных в диссертационной работе результатов исследований можно сделать следующие выводы:

– изучена возможность синтеза полисульфида натрия механохимическим способом. Термодинамическими расчетами на программе HSC Chemistry 7.1 было подтверждено, что энергия Гиббса для всех возможных реакций носит отрицательный характер, т.е. $\Delta G < 0$, протекание химических реакций по синтезу полисульфида натрия возможно механохимическим путем;

– при помощи Рамановской спектроскопии было показано влияние механоактивации на элементную серу. Вследствие механоактивации происходят небольшие структурные изменения и обрывы связей, которые дают возможность молекулам едкого натра внедряться в узлы кристаллической решетки элементной серы, тем самым образуя полисульфид натрия в процессе механоактивации;

– синтезированные образцы полисульфида натрия с различным соотношением компонентов помимо Рамановской спектроскопии были проанализированы рентгенофазовым анализом. Установлено, что самым оптимальным соотношением серы к едкому натру является S (2) : (1) NaOH т.к. в этом случае большинство процентов в смеси полисульфидов составляет Na_2S_5 .

– в процессе рудоподготовки было проанализированы и сравнены два типа мельниц: планетарно центробежная мельница и шаровая мельница. Установлено, что измельчение в центробежно–планетарной мельнице имеет преимущества перед измельчением в шаровой мельнице, так как в принцип измельчения центробежной мельницы заложен процесс высокоскоростного ударного разрушения и время измельчения сокращается в 12 раз.

– отработан оптимальный режим флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора, который позволяет использовать синтетический полисульфид в качестве заменителя сернистого натрия, а также, позволяет повысить извлечение в концентрат меди.

– определена экономическая целесообразность производства разработанного синтетического полисульфида натрия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Механохимическая активация минерального сырья, как средство интенсификации обогатительных и гидрометаллургических процессов. Часть II «Методическое пособие для студентов–обогатителей». Красноярск, 200
- 2 Kupka, N., Rudolph, M. «Froth flotation of scheelite» // International Journal of Mining Science and Technology Volume 28, Issue 3, May 2018, Pages 373–384 https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0_85038827964&origin=inward&txGid=94b47122fcf3d09d2075dd49d52902f9
- 3 К.Б. Кенжалиев, Н.К. Тусупбаев, Л.В. Семушкина, Ж.А. Ержанова, С.М. Билялова «Определение физико–химических характеристик композиционных флотореагентов»
- 4 Государственная Программа индустриально–инновационного развития Республики Казахстан на 2015–2019 годы // Электронный ресурс http://www.aztm.kz/news/GPFIR/GPFIR_2015-2019.pdf
- 5 Механохимическая активация минерального сырья, как средство интенсификации обогатительных и гидрометаллургических процессов. Часть II «Методическое пособие для студентов–обогатителей». Красноярск, 2007
- 6 А.В. Фатьянов, С.А. Щеглова. Флотация медных руд различной степени окисленности в условиях регулирования энергетического состояния дисперсной системы // Научно–технический журнал № 24. 2007. С.456
- 7 Электронная справочная энциклопедия «Википедия» https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%81%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B8%D0%B4%D1%8B_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F
- 8 Электронный справочный ресурс «Академик» <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1851812#.D0.9F.D1.80.D0.B8.D0.BC.D0.B5.D0.BD.D0.B5.D0.BD.D0.B8.D0.B5>
- 9 Пат. № 15849 РК. Способ получения полисульфида натрия. / Баешов А. Б., Баешова А. К., Асабаева З. К., Баешова С. А., Конурбаев А. Е., Журинов М. Ж., Бейсембетов И. К., Кенжалиев Б. К. Заявка: 0314.4 30.03.2011. Оpubл. 20.12.2011 Бюл. №12.
- 10 А.Г. Прохоров, Л.Г. Гайсин, Л.А. Малыш, К.В. Ткачев, М.Ф. Волкова. Совмещенный способ получения сульфида натрия и бариевой соли // Электронный ресурс: <https://docplayer.ru/56219484-Sovmeshchennyy-sposob-polucheniya-sulfida-natriya-i-barievoy-soley-a-g-prohorov-l-g-gaysin-l-a-malysh-k-v-tkachev-m-f-volkova.html>
- 11 Пат. No 2142907 РФ. 6 С 01 В 17/24. Способ получения сульфида натрия.
- 12 Краткий справочник физико–химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Изд. 10–е, испр. и доп. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с.].
- 13 Majid Abdellahia, Maryam Bahmanpour. A Novel Technology for Minimizing the Synthesis Time of Nanostructured Powders in Planetary Mills // Journal «Materials Research». – 2014. – 17(03). – P. 781–791.

14 Bin Jiang, Research Article Performance Recognition for Sulphur Flotation Process Based on Froth Texture Unit Distribution// Volume 2013, 9 pages <https://www.hindawi.com/journals/mpe/2013/530349/>

15 Смольяков А. Р. Раскрытие минералов при измельчении руды // Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал). 2007. № 8. С. 224–234

16 Усов Б.А. Гуринович Л.С. Механохимическая обработка, как способ интенсификации физико–химических и технологических процессов // журнал «Системные технологии» № 16 –2015 г. С. 48,50.

17 Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В., Шевченко В.С., Болдырев В.В.. Механизмы образования "горячих пятен" в механохимических реакциях металлов с серой // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 12. – С. 2174–2179

18 Уракаев Ф.Х., Орынбеков Е.С., Назаркулова Ш.Н., Тюменцева О.А., Чупахин А.П., Шевченко В.С., Юсупов Т.С., Кетегенов Т.А. Перспективы применения методов механической активации для получения пигментов на основе диоксида титана из отходов титаномагниевого производства // Хи–мия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. № 2. – С. 335–341.

19 Antonio Peres, Pellet feed production via the concentration of flotation tailings // Minerals and Metallurgical Processing <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77955592475&partnerID=MN8TOARS>

20 Шумская Л.Г., Юсупов Т.Г. Химическое обогащение низкокачественных бокситов на основе активационного измельчения. 4.1: Разработка метода обезжелезивания бокситов Боксонского месторождения // Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003. № 5.–С 99– 104.

21 Шумская Л.Г., Юсупов Т.С. Химическое обогащение низкокачественных бокситов на основе активационного измельчения. 4.2: Кислотное вскрытие высококремнистых диаспор–бемитовых бокситов с извлечением алюминия в жидкую фазу // Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003. № 6. — С. 97 – 103

22 Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонко–диспергированных минералов. –М.: Недра, 1981. – 160 с.

23 Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В., Шевченко В.С., Болдырев В.В.. Механизмы образования "горячих пятен" в механохимических реакциях металлов с серой // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 12. – С. 2174–2179.

24 Hindawi, Database:Scopus “Research Letters in Materials Science” until 2009.

25 Ж.С. Оскембекова. Разработка способа получения нового сульфидирующего реагента на основе механоактивированной серы/Отчет о научно исследовательской работе. Караганда. 2013. С. 19.

26 Т.А. Кетегенов. Механохимическое сульфидирование окисленных минералов меди. Серия химии и технологии №4. 2011. С. 64.

- 27 А.А. Абрамов. Флотационные методы обогащения // Москва, издательство «Горная книга» –2016, с. 405.
- 28 В.И. Брагина, В.И. Брагин. Флотационные методы обогащения// Учебное пособие. Красноярск ИПК СФУ –2010. С. 5.
- 29 В.Б. Кольцов, О.В. Кондратьева. Очистные сооружения. Часть 2//Учебник и практикум. Москва, Юрайт 2018. С. 55.
- 30 Berezowsky R.M., Xue T., Collins M.J., Makwana M., Barton–Jones I., Southgate M., MacLean J.K. Pressure leaching Las Cruces copper ore // JOM. 1999. 51. № 12. С. 36–40.
- 31 Пискунов В.М., Панченко А.П., Сапрыгин А.Ф., Лавецкий В.И., Ли И.И. Исследования по автоклавному вскрытию сульфидных медных концентратов / Тр. ВНИИЦветмета. 2003. № 1. С. 47–50
- 32 Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г. М 79 Физическая химия. Термодинамика химических реакций: Учебное пособие. — 2е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 112 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).
- 33 Ж.С. Оскембекова. Разработка способа получения нового сульфидирующего реагента на основе механоактивированной серы/Отчет о научно исследовательской работе. Караганда. 2013. С. 19.
- 34 Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Николаев Н.В. Обогащение полезных ископаемых//Учебное пособие. Санкт–Петербург 2014.
- 35 Абрамов А.А. Флотация. Физико–химическое моделирование процессов.: Т.6. Учебник для вузов / А.А. Абрамов М.: Горная книга, 2010. С.373.
- 36 Осеров Т.Б., Гусейнова Г.Д. Моделирование и оптимизация шламового выхода при механоактивации медной руды// Совместный Международный симпозиум – Алматы 2016 – с 233.
- 37 Т. Osserov, T. Ketegenov, G. Guseynova, M. Myrzabekova, N. Khan. The use of Raman spectroscopy for the identification of sodium polysulphide obtained by the mechanochemical method// V International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” – Novosibirsk– 2018 С. 13
- 38 G. J. Janz, J. R. Downey, Jr., E. Roduner, G. J. Wasilczyk, J. W. Coutts, and A. Eluard. Raman Studies of Sulfur–Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Sodium Polysulfides//Inorganic Chemistry, Vol. 15, No. 8, 1976.
- 39 Осеров Т.Б., Гусейнова Г.Д. Предварительная обработка медной руды механоактивацией// Журнал: «Промышленность казахстана 5 (98)» – Алматы– 2016 С. 73.
- 40 Осеров Т.Б., Гусейнова Г.Д. О кинетике флотационного процесса// Журнал: «Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан № 2 (68)» – Алматы– 2018 С. 49.
- 41 Государственная Программа индустриально–инновационного развития Республики Казахстан на 2015–2019 годы // Электронный ресурс http://www.aztm.kz/news/GPFIIR/GPFIIR_2015–2019.pdf
- 42 <https://www.scopus.com/sourceid/16934> Society of mining: Minerals and Metallurgical Processing

43 Объединение независимых консультантов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности «ResearchGroupInfoMine»// Обзор рынка сульфида и гидросульфида натрия в СНГ/ Издание 2 Москва 2012 с.21

44 Маркетинговое исследование рынка Discoveryresearchgroup// Анализ рынка сульфида натрия (натрия сернистого) в России. Москва 2018. С. 4.

45 Электронный ресурс компании «Пионер Трейд»: <http://www.trade-pioneer.ru/khimicheskoe-syre/>

46 Электронный ресурс компании «ХИМПЭК»: <http://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/>

47 Электронный ресурс компании ТОО «Химия и технология»: <http://www.cht.kz>

Приложение А

**ИННОВАЦИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР - ҚР ЭКОНОМИКАСЫНЫҢ КЕН-БАЙЫТУ
ЖӘНЕ МҮНАЙ-ГАЗ СЕКТОРЛАРЫНЫҢ НЕГІЗГІ ЖӘНЕ ҚОЛДАНБАЛЫ
МІСЕЛЕЛЕРІН ТАБЫСТЫ ШЕШУДІҢ КІЛТІ**

СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ

ЕҢБЕКТЕРІ

I Том

ТРУДЫ

САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ – КЛЮЧ К УСПЕШНОМУ РЕШЕНИЮ
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ В РУДНОМ И НЕФТЕГАЗОВОМ
СЕКТОРАХ ЭКОНОМИКИ РК**

Том I

PROCEEDINGS

SATPAYEV'S READINGS

**INNOVATIVE TECHNOLOGIES ARE THE KEY TO SUCCESSFUL SOLVING
FUNDAMENTAL AND APPLIED PROBLEMS IN THE ORE AND OIL AND GAS
SECTORS OF THE ECONOMY OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

I volume

Алматы 2019 Almaty

УДК 001 (063)
ББК 72
И 66

Оргкомитет:	
Кенжалиев Б.К.	– Проректор по науке, председатель;
Жолтаев Г.Ж.	– Директор ТОО «Институт геологических наук имени К.И.Сатпаева», заместитель председателя;
Сыздыков А.Х.	– Директор Института геологии и нефтегазового дела, заместитель председателя;
Бекботаева А.А.	– Заведующий кафедрой «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых», ответственный исполнитель;
Нусупова А.Б.	– Ученый секретарь ТОО «Институт геологических наук имени К.И.Сатпаева», ответственный исполнитель;
Туйебахова З.К.	– Директор Института химических и биологических технологий;
Саренова А.С.	– Директор Института базового образования;
Умаров Т.Ф.	– Директор Института информационных и телекоммуникационных технологий;
Омарбеков Б.О.	– Директор Института промышленной инженерии;
Салыкова Л.Н.	– Директор Института управления проектами;
Узбаева Б.Ж.	– Директор Научной библиотеки;
Сентжанов Ш.	– Председатель Совета молодых ученых ТОО «Институт геологических наук имени К.И.Сатпаева»;
Нигматова С.А.	– Руководитель лаборатории ТОО «Институт геологических наук имени К.И.Сатпаева»;
Окашева Ш.К.	– Руководитель Центра исторического наследия Департамент по студентским вопросам;
Машрапова М.А.	– Руководитель группы ГИС-технологии ТОО «Институт геологических наук имени К.И.Сатпаева», секретарь конференции;
Баудагулова Г.Т.	– Специалист минералогического музея кафедры ГСПиРМПИ, секретарь конференции;

«Инновационные технологии – ключ к успешному решению фундаментальных и прикладных задач в рудном и нефтегазовом секторах экономики РК»: сборнике представлены материалы конференции Сатпаевские чтения.

И66 – Алматы: КазННТУ имени Сатпаева, 2019. – 1486 с.
ISBN 978-601-323-145-7

В современном мире цифровые технологии играют все более важную роль в развитии стран, в том числе таких ключевых сфер как инженерия, строительство, высокие технологии, машиностроение и образование.

ISBN 978-601-323-145-7

УДК 001 (063)
ББК 72
И 66

© Казахский национальный
исследовательский технический
университет имени К.И.Сатпаева

4. Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С., Сабинина О.Р. Комплексная технология переработки фосфогипса с получением концентрата РЗМ, гипсового вяжущего и строительных изделий на его основе. //Международ. конф. «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение». – Москва. 2012. – С. 41-42
5. Лазорин С.Н., Стеценко Е.Я. Сульфат аммония. – М. 1973. -256 с.
6. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. – Москва. 1963. -253 с.
7. Гапуржонов Д.Г. Распределение соединений РЗЭ при образовании фосфогипса // Сборник науч. работ IX Республиканской студенческой научно-технической конференции «Новые материалы и технологии их обработки» – Минск. - 2008. -198 с.
8. Мустаев А.К., Стрелкова З.В., Шангин В.И., Симонович В.Г. Об изоморфизме между некоторыми фосфатными и сульфатными соединениями лантаноидов и кальция //Известия АН Кирг. ССР. - 1971. – С. 54-59
9. Лебедев В.Н. Выделение редкоземельных элементов при азотно-кислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Химическая технология. - 2010. - Т. 11. - №4. - С. 225-229
10. Комплексная азотнокислая переработка фосфатного сырья. Под ред. Гольдинова А.Л., Копылева Б.А. – Ленинград. Химия. 1982. -236 с.

М.А. Найманбаев, Н.Г. Лохова, Ж.А. Балтабекова, К.К. Қасымжанов
Фосфор қышқылының өндіріс қалдықтарынан
өндірістік ерітіндіге сирек кездесетін металдарды шығару

Түйіндемe. Фосфорикалық қышқылдың қалдықты өнімін фосфогипсті конверсиялау өнімін қышқыл ашу процесіне түрлі факторлардың әсері зерттелді. Қ:С қатынасы сульфаттардан консервациялау жолымен алынған техникалық кальций карбонатынан сирек кездесетін металдардың (REM) шаймалауына ең үлкен әсер ететіндігі анықталды. Ерітіндіде 95-99% сирек кездесетін металдардың алынуына келесі жағдайларда қол жеткізілді: азот қышқылының концентрациясы 17-18%, Қ:С = 1: 8 ÷ 10, ұзақтығы 60 минут.

Түйінді сөздер: түрлендіру, қомірқышқылдандыру агенті, фосфогипс, азот қышқылы, шаймалау, сирек кездесетін металдар.

Naimanbayev M.A., Lochova N.G., Baltabekova Zh.A., Kasymzhanov K.K.
Extraction of rare earth metals in production solution
from phosphoric acid production waste

Summary. The influence of various factors on the process of acid opening of the phosphogypsum conversion product, a waste product of phosphoric acid, was studied. It is established that the ratio S:L has the greatest effect on the leaching of rare earth metals (REM) from technical calcium carbonate obtained by conversion from sulfate. It was determined that the extraction of rare-earth metals in the solution at 95-99% is achieved under the conditions: concentration of nitric acid 17-18%, S:L = 1: 8 ÷ 10, duration 60 minutes.

Keywords: conversion, carbonizing agent, phosphogypsum, nitric acid, leaching, rare earth metals.

УДК 669.334(043)

Т.Б. Осеров, Д.Е. Мухаметтүсупов, Г.Д. Гусейнова

Научный руководитель – Г.Д. Гусейнова, ассоциированный профессор, кандидат технических наук, доцент

*Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы
damir_07.96@mail.ru*

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗИРОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДА НАТРИЯ

Аннотация. Для искусственного изменения поверхностных свойств – гидрофобности минералов в процессе флотации, применяют реагенты – модификаторы, одним из которых является сульфид натрия. Актуальность синтеза полисульфида натрия обуславливается получением различных его модификаций, а также применением в разных

сферах деятельности человечества. Наибольшую потребность и постоянный спрос в рассматриваемом соединении ощущает цветная металлургия - в качестве флотационных реагентов на горно-обогатительных предприятиях. Методы получения полисульфида натрия бывают, как классические, так и сравнительно недавно открытые. В статье приведены эксперименты и их результаты получения полисульфида натрия механохимическим синтезом смешивания элементарной серы с каустической содой. Синтез полисульфида натрия проводился в планетарной мельнице марки «PULVERISETTE 6 classic line», в лабораторных условиях с использованием технической щелочи натрия с элементарной серой. Проведенные опыты подтверждаются спектрами Рамановской спектроскопии и фотографиями электронной микроскопии.

Ключевые слова: флотация, полисульфид натрия, механохимический синтез, Рамановский спектр.

Известные медно-цинковые руды различных месторождений как правило колчеданные, следовательно, относятся к труднообогатимым рудам из-за высокого содержания пирита в руде и тонкого неравномерного взаимопрорастания сульфидных минералов между собой и с породными минералами.

При флотационном обогащении такого типа руд одним из наиболее сложных циклов является флотационное разделение медных и цинковых минералов. Это связано с легкой активацией сфалерита ионами меди, образующими в значительных количествах при окислении медных минералов как на месторождении, так и в процессе измельчения и флотации данной руды.

Для искусственного изменения поверхностных свойств – гидрофобности минералов в процессе флотации, применяют реагенты – модификаторы. Так для депрессии цинковых минералов: цианиды, цинкцианидный аммонийный комплекс, а также сернистый натрий и цинковый купорос в известковой среде.

Недостатком известных модификаторов является их высокая стоимость, токсичность, дефицит отдельных реагентов. В свою очередь, применение перечисленных реагентов не обеспечивает получение кондиционных медных концентратов с достаточно высокими извлечениями.

Применяемый в настоящее время для флотации сульфид натрия (сернистый натрий) представляет из себя – бесцветные или слегка желтые кристаллы. При взаимодействии с кислотами сульфид выделяет сероводород, может легко окислиться кислородом воздуха до тиосульфата, а затем сульфита и сульфата натрия. Сульфид натрия растворим также и в низших спиртах (метанол, этанол), которые используются на практике для получения чистого

сульфида натрия. Na_2S – сильный восстановитель: разбавленная азотная кислота окисляет сульфид натрия до серы, концентрированная азотная кислота до Na_2SO_4 . Сульфид натрия взаимодействует с галогеноводородными кислотами и разбавленной H_2SO_4 с выраженным выделением H_2S и гидроксида натрия. Водные растворы сульфида натрия могут растворять серу с образованием полисульфидов Na_2S_x .

В настоящее время существует несколько модификаций полисульфида натрия который представляет с собой желто-бурые кристаллы с химической формулой Na_2S_n , где $n=2-5$ [1].

Актуальность синтеза полисульфида натрия обуславливается получением различных его модификаций, а также применением в разных сферах деятельности человечества. Так например его используют для сульфидирования стальных и чугунных изделий, получения сернистых красителей, для синтеза полисульфидных каучуков, как

компонент составов для обработки шкур [2]. Широко применяется в цветной металлургии при обогащении медных, свинцово-цинковых, молибденовых и других руд.

Методы получения полисульфида натрия бывают, как классические, так и сравнительно недавно открытые и запатентованные. В статье приведены эксперименты, проведенные для получения оптимальных параметров механохимического синтеза полисульфида, посредством смешивания элементарной серы с каустической содой.

Синтез полисульфида натрия проводился в планетарной мельнице марки «PULVERISETTE 6 classic line», в лабораторных условиях с использованием технической щелочи натрия с элементарной серой [3].

В таблице 1 приведены соотношения элементарной серы к гидроксиду натрия согласно стехиометрическим коэффициентам и времени синтеза. Температура, при которой проводился синтез, составляет 100 °С. Выбор минимального количества едкого натра в соотношениях объясняется экономической составляющей, так как цена гидроксида натрия во много раз больше цены серы и тем самым при его добавлении в большом количестве производство полисульфида натрия становится не рентабельным.

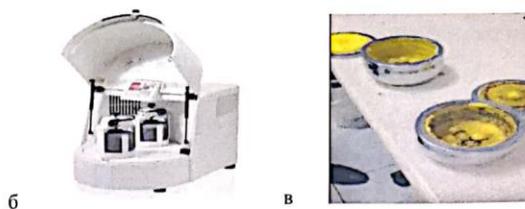
Таблица 1 - Соотношения элементарной серы к гидроксиду натрия

№ опыта	Соотношение элементов	Время, мин	Температура, °С
1	S (1) : (1) NaOH	20	100
		40	
		60	
2	S (2) : (1) NaOH	20	100
		40	
		60	
3	S (3) : (1) NaOH	20	100
		40	
		60	

Принцип работы мельницы следующий: размольные стаканы вращаются вокруг своих собственных осей и одновременно двигаются по круговой траектории вокруг центральной оси. В результате этого на мелющие шары и загруженный материал действуют силы, которые постоянно изменяют своё направление и свою величину [4]. Благодаря этому, достигается высокая эффективность синтеза полисульфида. На рисунке 1 приведены фотографии синтеза полисульфида натрия.

Результаты полученных образцов анализировались с помощью Рамановской спектроскопии. На рисунке 2 изображен Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, который синтезировали в течении 60 минут. На этом рисунке пики NaOH 266,1 см⁻¹, и элементарной серы 438,4 см⁻¹ тяжело идентифицировать, т.к. эти вещества почти полностью вступили в реакцию. Пик 494,9 см⁻¹ означает образование твердого полисульфида натрия.





а - загрузка исходных реагентов б - планетарная мельница марки «PULVERISETTE 6 classic line»
в – готовый продукт (полисульфид натрия)

Рисунок 1 - Синтез полисульфида натрия

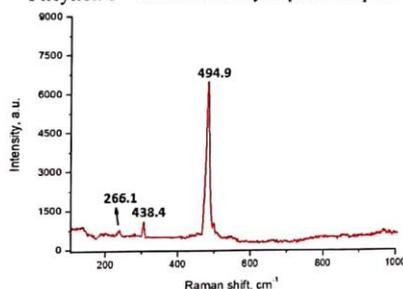


Рисунок 2 - Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, полученной механохимическим методом в течении 60 минут

Таким образом, результат анализа Рамановской спектроскопии идентифицировал пик полисульфида натрия с различным содержанием серы (S_{2-8}) [5].

После 60 минут механохимического синтезирования получается смесь полисульфидов натрия, так в смеси содержится Na_2S_8 – 24,4 %; Na_2S_7 – 20,6 %; Na_2S_4 – 18,7 %; Na_2S_2 – 15,4 %; Na_2S_5 – 19,8 %. Сера по истечению 60 минут почти вся вступила в реакцию и лишь 1,1 % не вступил в реакцию.

При соотношении S (3) : (1) NaOH и времени синтезирования 60 мин, основную долю смеси составляет сера – 74,8 %, суммарное количество полисульфидов в смеси составляет 25,2 %, малое количество полисульфидов по отношению к сере объясняется тем, что сера была взята в избытке в связи с этим в своем большинстве она не прореагировала.

При рассмотрении образцов под микроскопом JSM-7001F были выявлены нано и микро размерные образцы серы (рисунок 3).

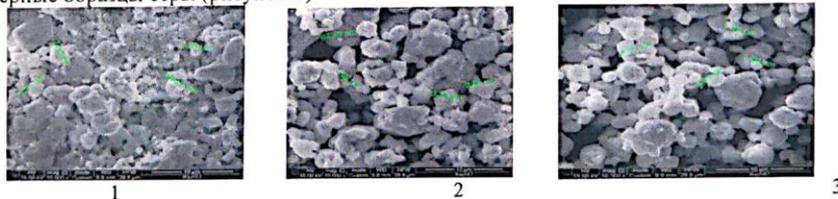


Рисунок 3 - Электронные изображения синтезированных образцов в течении 60 минут:
1- синтезированный полисульфид соотношением натрия соотношением S (1) : (1) NaOH, S
(2) : (1) NaOH, S (3) : (1) NaOH

Дуйсенбай А.Б., Байгенженов О.С. Асбест өндірісі қалдықтарын шаймалау процесінде алынған ерітіндіден никельді ДИЭГФҚ экстрагентімен экстракциялау	725
Есенгазиев А.М., Онаев М.И., Ультаракова А.А., Улдаханов О.Х. Переработка хлоридных отходов титаномагниевого производства	728
Жекенбай А.К., Алтымышбаева А.Ж., Байконурова А.О., Маркаметова М.С., Усольцева Г.А. Изучение условий синтеза ксерогеля ванадия	733
Жолдатаев В.М. Опыт промышленной эксплуатации биполярных электролизеров	736
Карелин В.А., Сазонов А.В., Карелина Н.В. Ультразвуковая обработка титан-циркониевых россыпей	740
Қожабеков Р.Р., Чепуштанова Т.А. Изучение процесса сульфидирования окисленных минералов цветных металлов в присутствии пирита	743
Магомедов Д.Р., Койжанова А.К. Выщелачивание золота из хвостов сорбции с использованием поверхностно-активных веществ и окислителей	747
Мамбетжанова А.М., Болотова Л.С., Мамырбаева К.К., Луганов В.А. Гидродинамические характеристики окомкованной медно-никелевой руды	751
Мамырбаева К.К., Бакберген Ж., Магомедов Д.Р. Изучение извлечения золота цианированием из окисленной руды	754
Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Касымжанов К.К., Кенжалиев Б.К. Извлечение редкоземельных металлов в производственный раствор из отхода производства фосфорной кислоты	758
Осеров Т.Б., Мухаметтусупов Д.Е., Гусейнова Г.Д. Механохимический метод синтеза полисульфида натрия	762
Палеха С.А., Смаилов С.А. Повышение эффективности десульфурации на агрегате печь-ковш	767
Сарсембеков Т.К. Перспективы комплексной переработки Сатпаевского ильменитового концентрата	770
Сурымбаев Б.Н., Байконурова А.О., Баймбетов Б.С., Усольцева Г.А. Термодинамическое обоснование применения уксусной кислоты в качестве активатора цианидного выщелачивания золотосодержащего сырья	775
Телков Ш.А., Мотовилов И.Ю., Бостандыков А.М., Барменшинова М.Б. Разработка технологии обогащения окисленных свинцово-баритовых руд с использованием гравитационных процессов обогащения	779
Улдаханов Ө.Х., Мамырбаева К.К., Бакберген Ж. Мысты экстракциямен боліп алуға үшінші фазаның түзілуін азайтуды зерттеу	783
Шаутинов М.Р., Нурманова А.Н., Бакраева А. Исследования по извлечению полезных компонентов из золотослаковых отходов	787
Шаутинов М.Р., Нурманова А.Н. Аппарат для модифицирования флотационных реагентов на основе энергетических воздействий	792
Shautenov M. R., Askarova G.E., Abdirassil K.R. Enrichment of sulfide copper-molybdenum ore and getting collective copper-molybdenum concentrate	796
M. Gradzka-Dahlke, M. Lepicka Titanium-based composite materials for biomedical applications	799
H. Homolka, K. Dębiński, M. Grygorczuk, M. Gradzka-Dahlke Applications of powder metallurgy in high entropy alloys – a review	804
Секция «Роль геодезии и маркшейдерии в цифровом Казахстане»	
Абенев Ә., Қырғызбаева Г.М. Цифрлы Қазақстандағы геодезияның атқарар ролі	809
Адилбекова Л.Қ., Қырғызбаева Г.М. Құрама тәсілмен кен игерудегі геомеханикалық процесстерді зерттеу	813
Аймбетова Г.А., Цычуева Н.Ю. Обзор современных геодезических методов изучения геодинамических процессов	817
Айтқожаева Т., Нұрпейісова М.Б. Алматы метрополитен аймағындағы гимараттардың орнықтылығын бақылауда заманауи аспаптарды қолдану	821
Аталыкова Н.С., Солтабаева С.Т. Жерге орналастыру саласында заманауи аспаптарды пайдалану	825