

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 622.675

На правах рукописи

ОСЕРОВ ТИМУР БОЛАТХАНОВИЧ

**Механохимический синтез сульфидизатора для переработки
медных руд**

6D070900 – Metallургия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
Гусейнова Г.Д.
ассоциированный профессор
КазННТУ им. К.И. Сатпаева
Республики Казахстан
Питер Балаш
Профессор
Институт Геотехнологии
Словацкая Академия наук,
Словацкая Республика

Республика Казахстан
Алматы, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
	ВВЕДЕНИЕ	6
1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1	Полисульфид натрия, его свойства и получение	12
1.1.1	Свойства полисульфида натрия	12
1.1.2	Получение полисульфида натрия прямым взаимодействием элементарных натрия и серы, с использованием в качестве органического растворителя бензола и толуола	12
1.1.3	Взаимодействие предварительно диспергированного расплавленного натрия с элементной серой при повышенной температуре	13
1.1.4	Электрохимический способ получения полисульфида натрия	13
1.1.5	Совмещенный способ получения сульфида натрия и бариевой соли	14
1.2	Механическая обработка полезных ископаемых	15
1.2.1	Основные принципы механохимической активации и модифицирования минералов	19
1.3	Флотация окисленных и смешанных медных руд	20
1.3.1	Влияние состава минералов и структуры их поверхности на флотирuemость окисленных руд	20
1.3.2	Влияние сульфидизации на флотирuemость окисленных минералов	25
1.3.3	Влияние размеров частиц на флотацию окисленных минералов	27
1.4	Гидрометаллургические методы переработки медной руды	30
1.4.1	Кучное выщелачивание	30
1.4.2	Подземное выщелачивание	31
1.4.3	Агитационное выщелачивание	31
1.4.4	Автоклавное выщелачивание	32
1.4.4.1	Хлоридное, феррохлоридное и ферросульфатное выщелачивание	34
1.4.4.2	Аммиачные методы	35
1.4.5	Бактериальное выщелачивание	36
2	ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ	40
2.1	Исходные вещества	40
2.2	Методика выполнения экспериментов	46
2.2.1	Методика синтеза полисульфида натрия механохимическим способом	46
2.2.2	Методика флотационного процесса	47
2.2.3	Методика азотнокислого выщелачивания	48

2.3	Методы анализа	48
3	ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИСУЛЬФИДА НАТРИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ	50
3.1	Получение полисульфида натрия	50
3.1.1	Термодинамический анализ процесса получения полисульфида натрия механохимическим способом	50
3.1.2	Изучение влияния механической активации на структуру элементарной серы	57
3.1.3	Результаты анализа полисульфида натрия	59
4	МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕДНОЙ РУДЫ	67
4.1	Предварительная обработка медной руды механоактивацией	67
4.2	Моделирование и оптимизация шламового выхода при механоактивации медной руды	72
5	ОТРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО СУЛЬФИДИЗАТОРА	78
5.1	Флотация руд месторождений Иртыш и Шатырколь	78
5.2	Изучение кинетики флотационного процесса	87
6	ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА	96
7	АЗОТНО КИСЛОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА	102
7.1	Термодинамика азотнокислого выщелачивания	102
7.2	Кинетика выщелачивания меди из концентрата с использованием азотной кислоты	106
7.3	Полная технологическая схема гидromеталлургической переработки сульфидного медьсодержащего концентрата	110
8	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА РАЗРАБОТАННОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИСУЛЬФИДА НАТРИЯ	114
8.1	Оценка потребностей и производство сульфида натрия	114
8.2	Производство синтетического полисульфида натрия	118
8.2.1	Описание работы производства	120
8.2.2	Технико-экономический расчет получения синтетического полисульфида - заменителя сернистого натрия	121
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	129

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.

ГОСТ 4461-77 – Реактивы. Кислота азотная. 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;
 N – количество опытов;
 n – количество уровней;
 k – число факторов;
 X – граничные условия процесса;
 Y – уравнение регрессии;
 b – коэффициенты уравнения регрессии;
 \bar{Y}_0 – свободный член уравнения регрессии;
 S_{bj} – дисперсия коэффициентов;
 $S_{\text{восп}}$ – воспроизводимость коэффициентов;
 S_j^2 – дисперсия единичного измерения;
 m – количество параллельных опытов;
 p – уровень значимости;
 f_1 – число степеней свободы дисперсии адекватности;
 f_2 – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости;
МИБК – метилизобутилкарбинол;
Кх – ксантогенат;
СК – сульфоновая кислота;

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы. Среди разнообразия методов повышения реакционной способности твердых тел особое место занимают методы механохимической активации, являющиеся простым, доступным и эффективным способом воздействия на энергетическое состояние вещества. Импульсные силовые нагрузки на частицы материала в процессе механической обработки приводят к поверхностной и объемной структурной деформации тел, причем, многократно повторяющиеся деформации создают широкий спектр метастабильных состояний, аккумулирующих в себе избыточную энергию и обеспечивающих стремление системы к последующим физико-химическим процессам. Понимание механизмов твердофазного взаимодействия на стадии предварительной подготовки материалов может способствовать целенаправленному синтезу веществ с заданным комплексом свойств. Промышленное освоение принципов и методов механохимии и твердофазного синтеза, несомненно, выявит новые сферы их применения в различных областях металлургии, химического катализа и материаловедения.

В настоящее время легкообогатимых медьсодержащих руд в Республики становится все меньше, при этом 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 смог бы заменить традиционный сульфид натрия на стадии обогащения медьсодержащего сырья, а сам способ при этом, был бы менее энергозатратным и экономически целесообразным. Кроме того, известен ряд научных исследований, где механическая активация минерального сырья способствовала переходу от одних схем переработки сырья 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 заключается в разработке научных основ управления механоактивационными процессами для дальнейшего 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 выпускаемых в стране каустической соды и технической серы – 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.

На основании критического анализа литературного материала предложена технологическая операция предварительной механической активации исходного концентрата обогатительной фабрики АО "Казахмыс" с целью замены пирометаллургической схемы производства на гидromеталлургическую.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.

Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы продиктована Государственной Программой индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015-2019 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.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

В ходе исследований планировалось изучение возможности синтеза полисульфида натрия механохимическим способом, применения синтетического полисульфида в качестве флотореагента для обогащения труднообогатимой медной руды.

Уровень исследований соответствует современным требованиям: использованы современные методы исследований и анализа, произведена обработка результатов исследований, в соответствии с основным законам механохимии и обогащения, использована современная программа термодинамических расчетов HSC Chemistry компании Outokumpu Technology Engineering. Уровень исследований подтвержден научными публикациями по теме исследований.

Патентные исследования выполнены в соответствии с СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования. В результате выполненных патентных исследований сделаны следующие выводы:

– выбранные объекты (элементарная сера и каустическая сода, труднообогатимые руды) и предмет (процесс синтеза полисульфида натрия и его применения для переработки полиметаллической медной руды)

исследований являются перспективными и наиболее представительными для изучения;

- выбранные методы исследований позволяют достоверно и в полном объеме отразить получаемые результаты;

- результаты патентных исследований в полном объеме отражены в настоящей диссертационной работе в виде аналитического обзора литературы.

Сведения о метрологическом обеспечении.

Все результаты, полученные в работе, основываются на известных теоретических сведениях или доказаны применением современных физико-химических методов анализа и исследований.

Аналитическое оборудование и приборы, применяемые в ходе исследований имеют необходимое метрологическое обеспечение.

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 смешанной окисленно-сульфидной 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 для 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.

Новизна темы. Новизна темы и решаемых задач заключается в установлении условий синтеза полисульфида натрия и изучения влияния механической активации концентрата на процесс кислотного выщелачивания.

Научная новизна полученных результатов:

- впервые разработана методика механохимического синтеза полисульфидов натрия из смеси элементной серы (S^0) и едкого натра (NaOH);

- результаты моделирования и оптимизации шламового выхода при механоактивации медной руды;

- проведен сравнительный анализ результатов флотационного обогащения медьсодержащего сырья при использовании сернистого натрия и полисульфидов натрия;

- приведены результаты термодинамического анализа и кинетики выщелачивания медного концентрата азотной кислотой;

- экспериментально показано влияние механохимической активации на выщелачивание медного концентрата;

– установлено, что при помощи механохимической активации возможно прямое восстановление меди из серосодержащего минерала – халькопирита.

Связь работы с научно-исследовательскими работами.

Работа выполнялась в лаборатории «Механохимические процессы» РГП на ПХВ «Институт проблем горения», на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» КазНITU им. К.И. Сатпаева и в Рейнвестфальском техническом университете (Германия), в соответствии с международными исследовательскими проектами, обозначенными в Стратегии «Казахстан-2050», концепцией инновационного развития Республики Казахстан до 2020 года и планами научно-исследовательских работ кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» КазНITU имени К.И. Сатпаева.

Целью диссертационной работы является разработка научных и практических основ управления механоактивационными процессами с целью их применения в различных сферах металлургического производства.

Объектами исследования являются медьсодержащая руда Иртышского и Шатыркольского месторождений, элементная сера и едкий натр.

Предмет исследований - термодинамика синтеза полисульфида натрия, возможность его применения в качестве сульфидизатора для переработки полиметаллической медной руды, кинетика флотационного обогащения с применением нового сульфидизатора, выщелачивание медного концентрата азотнокислым раствором.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом. Основная задача диссертации: - провести синтез полисульфида натрия механохимическим способом и использовать его в качестве флотореагента для обогащения сульфидно-окисленной медной руды, с последующей механохимической обработкой полученного концентрата и дальнейшим его выщелачиванием.

К числу основных задач исследований относятся:

- анализ научной литературы;
- расчет и анализ термодинамики получения полисульфида натрия механохимическим способом;
- синтез полисульфида натрия в планетарно-центробежной мельнице с идентификацией продуктов синтеза;
- отработка оптимального режима флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора;
- моделирование и оптимизация шламового выхода при механоактивации медной руды;
- проведение исследований по обработке руды механоактивацией;
- проведение исследований по использованию полученного

сульфидного медного концентрата после применения синтезированного полисульфида натрия для выщелачивания меди;

- технико-экономический расчет по выпуску полисульфида натрия.

Методологическая база исследований

При выполнении диссертационной работы применялись следующие основные методы исследования и анализа:

- термодинамический расчет возможности протекания реакции между элементной серой и едким натром проводился с помощью программы HSC Chemistry компании Outokumpu Technology Engineering;

- полученные образцы полисульфида натрия исследовались на Рамановском спектрометре Solver Spectrum при воздействии синим лазером длиной волны 473 нм, а также рентгеновским дифрактометром и электронной микроскопией;

- моделирование и оптимизация шламового выхода при механоактивации медной руды проводились с помощью языка программирования DELPHI 7.0;

- построение диаграмм, свидетельствующих о возможности протекания реакции между азотной кислотой и халькопиритом, выполнялось с помощью программы HSC Chemistry компании Outokumpu Technology Engineering;

- выявление кинетики процесса выщелачивания медного концентрата в азотной кислоте;

Практическая значимость результатов работы заключается в синтезе полисульфида натрия механохимическим способом и использовании его в качестве флотореагента для переработки медьсодержащей руды, с дальнейшим выщелачиванием полученного медного концентрата с помощью азотной кислоты. Все это может быть использовано промышленными предприятиями в научных исследованиях, проводимых в области переработки медных руд.

Основные положения, выносимые на защиту. На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- результаты исследования вещественного состава руд;
- результаты исследования процесса измельчения исследуемых руд в планетарно центробежной мельнице;
- результаты термодинамического анализа синтеза полисульфида натрия механохимическим путем;
- результаты Рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа полученных образцов полисульфида натрия;
- результаты моделирования и оптимизации шламового выхода при механоактивации медной руды;
- сравнительный анализ результатов экспериментов по влиянию сернистого натрия и полисульфида натрия на извлечение меди;
- кинетика флотационного процесса с использованием в качестве сульфидизаторов Na_2S и Na_2S_n ;

- результаты термодинамического анализа выщелачивания медного концентрата азотной кислотой;
- результаты кинетики выщелачивания медного концентрата азотной кислотой.

Апробация работы: Основные положения работы докладывались и обсуждались на 3 научно-практических конференциях, в их числе Совместная IX Международная конференция «Физика и химия углеродистых материалов /Наноинженерия» (Казахстан, г. Алматы, 2016 г.), 9th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying «INCOME 2017» (Словакия, г. Кошице, 2017 г.), V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Россия, г. Новосибирск, 2018 г.). По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан: «Промышленность Казахстана», «ВЕСТНИК Национальной инженерной академии Республики Казахстан» и 2 статьи в международном рейтинговом журнале, входящего в базу данных Scopus: «Non-ferrous Metals», «Acta Physica Polonica A».

Структура и объем диссертации.

В состав диссертационной работы входят следующие элементы: "Нормативные ссылки", "Обозначения и сокращения", "Введение", литературный обзор, экспериментальная часть, "Заключение", "Список использованных источников" и "Приложения". Диссертационная работа содержит 51 таблицу, 53 рисунка, 116 литературных источников.

1. Литературный обзор

1.1 Полисульфид натрия, его свойства и получение

1.1.1 Свойства полисульфида натрия

В настоящее время существует несколько модификаций полисульфида натрия, который представляет 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 выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение полисульфида натрия с выделением серы;
- при применении разбавленной соляной кислоты полисульфид натрия при комнатной температуре разлагается с выделением серы;
- в хлороводородной среде при низких температурах (-15°C) – (-20°C) образуются полисульфаны натрия;
- во влажной среде и в присутствии кислорода полисульфид натрия окисляется.

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 [6].

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 этого 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 [7].

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 [8].

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, представляющую собой стакан высотой 20 см и 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 со скоростью подлива 0,01-0,03 мл/с. Далее происходит реакция, ее момент фиксируют по яркой вспышке, происходящей в нижней части реактора. Длительность всего процесса составляет 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. Полученный в количестве 140 грамм полисульфид, представляет собой плавную и очень хрупкую массу, которая при ударе раскалывается на куски разных размеров и форм. Он весьма гигроскопичен и обладает запахом сероводорода.

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. [9]. В соответствии с данным способом, полисульфид натрия из щелочных растворов получают в электролизере, в котором электродом служит композиция «сера-графит», а само пространство в электролизере разделено катионочной мембраной. Суть данного способа заключается в том, что в электролизер погружают два электрода: серографитовый и цинковый, соединяющиеся между собой через внешнюю цепь электропроводником. Для контроля скорости процесса на электродах, во внешнюю цепь включают амперметр. Схема установки приведена на рисунке 1.

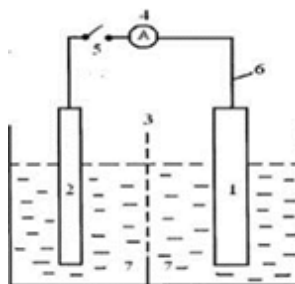
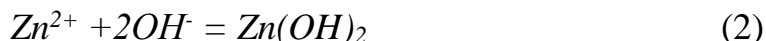


Рисунок 1 - Схема установки для получения полисульфида натрия
 1 - сера-графитовый композиционный электрод; 2 — цинковый электрод; 3 - катионитовая мембрана МК-40; 4 — амперметр, для контроля скорости процесса формирования полисульфид-ионов; 5 – ключ; 6 - медная проволока; 7 - раствор гидроксида натрия

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



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.

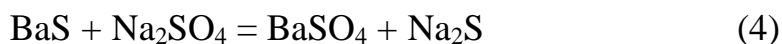


При образовании полисульфид-ионов, раствор в электролизере окрашивается в зелено-желтый цвет, что свойственно полисульфидным растворам. Электрод, состоящий из цинка, начинает окисляться, при этом образуется осадок гидроксида цинка, который имеет белый цвет.

Когда опыт завершается, из каждого электродного пространства производят слив раствора. Раствор, содержащий гидроксид цинка, подвергают фильтрации, осадок гидроксида цинка, находящийся 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 [10] описывается способ превращения сульфида бария в сульфид натрия по реакции:



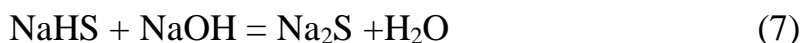
Конверсионный метод по получению сульфида натрия состоит из ряда стадий, включающих в себя [11]:

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

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 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 [12]. 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 [13-15].

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 [16]. 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 [17].

Дегидратация и гидратация. Дегидратация наблюдается при сухом измельчении гипса, он теряет кристаллизационную воду и образует эмалеподобную массу [18]. При измельчении кристаллических тел в воде происходит их гидратация. Так, при прокаливании, измельченных в воде в течение 30 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 [17]. Среди них образование силиката натрия при совместном измельчении безводной соды с силикагелем [19], образование шпинелей и хромшпенелидов [20].

Ионное замещение в минералах, инициированное измельчением, впервые отмечено Архипенко Д.К. [21]. 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 [17]. 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 [22]. Установлено, что в процессе механической активации происходит усиление полос поглощения в области $1200-1600 \text{ см}^{-1}$, 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 [23]. 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 [24] 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 5-7 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 [25] 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.

1.2.1 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 [25, 26].

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 [27, 28]. Известно, что при приложении механического воздействия на твердое тело имеют место твердофазные превращения, которые могут возникнуть при пластической деформации [29]. Удар и трение – основные способы механического воздействия на твердые тела. В процессе непрерывного движения диспергирующего материала происходит механохимическая реакция [30].

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 [31, 32]. 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 [33].

Механохимическая обработка является простым, удобным и эффективным методом изменения физико-химических свойств и реакционной способности твердых тел [34-36]. 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 [34, 36]. 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.

1.3 Флотация окисленных и смешанных медных руд

1.3.1 Влияние состава минералов и структуры их поверхности на флотируемость 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 [37]. 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 [38].

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 [39].

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 также могут вступать во взаимодействие с реагентами, используемыми в процессе флотации. Все это оказывает непосредственное влияние на ход и результаты флотации [40].

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 [41]. 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 [42, 43].

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) [43].

В зависимости от назначения реагенты классифицируют следующим образом [44]:

- собиратели – органические соединения с гетерополярной структурой, избирательно воздействующие на поверхность частиц определенных минералов и гидрофобизирующие ее [45]. Концентрируясь на поверхности раздела минерал – вода, собиратели гидрофобизируют частицы минерала и тем самым 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 [46]. 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 которых можно гибко контролировать и осуществлять процесс флотации [47]. 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 ассиметричная структура молекулы, состоящая из двух частей – аполярной и полярной [42]. 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 [48]. 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 [49]. 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 [49].

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 неравномерно 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 монослоя 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 приводит к ускорению адсорбционного монослоя 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 флотируемость окисленных минералов

На флотационную активность минералов в первую очередь оказывают влияние свойства их поверхности [49]. 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) [50]. 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 флотируемости 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 рН среды. При рН = 6, в 1 мг/л сернистого натрия содержится 0,129 мг/л H_2S и 0,012 мг/л HS^- , при рН = 8, их содержание соответственно 0,013 и

0,124 мг/л, при рН = 10 – 0,000014 и 0137 мг/л. Содержание S^{2-} при всех рН 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 [51]. 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 неодинакова. 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 [52].

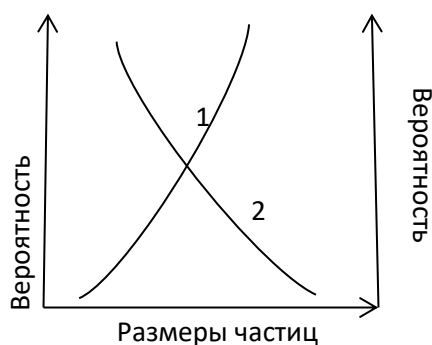
Наиболее чистые фракции концентратов обычно представлены крупными зернами, при условии, что отсутствуют сростки. Самые тонкие фракции концентрата имеют пониженное качество в результате худшей селективности флотации мелких частиц.

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 закрепление пузырька на поверхности частицы [53]. Вероятность столкновения частицы с пузырьком воздуха тем больше, чем крупнее частица и больше 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 флотируемость частиц.



1 – вероятность столкновения; 2 – вероятность закрепления

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

Существует верхний предел крупности флотируемых частиц. Основной причиной худшей флотируемости крупных частиц являются большие значения сил отрывающих их от пузырьков. По мере увеличения размеров флотируемых 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.

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 пульпы.

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 [54]. 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 [55]. 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.

1.4 Гидрометаллургические методы переработки медной руды

1.4.1 Кучное выщелачивание

В настоящее время для получения маточного производственного медьсодержащего раствора могут быть применены различные способы выщелачивания. Часто бедную по содержанию извлекаемого металла руду, складывают в отвалы. Отвалами являются хранилища избыточно добытой руды. Такого рода отвалы залеживаются длительное время, при этом постоянно увеличиваясь в объеме за счет новых партий избыточно добытой руды или бедной руды. В дальнейшем кучу начинают выщелачивать. Во многом этот процесс эффективен, потому что не требует сложного оборудования и больших денежных затрат. Но если в данном отвале медь превалирует в сульфидной форме в виде халькопирита, который трудно растворим, и мешает раствору быстро проникать вглубь кучи. Соответственно процесс выщелачивания может затянуться на длительное время.

Некоторые зарубежные компании применяют этот метод, так как он позволяет экономить на таких операциях, как дробление и измельчение рудной массы, а также дополнительных металлургических переделах.

Американская компания Phelps Dodge Corporation, основанная в 1834 году [56], впервые применила кучное выщелачивание. По результатам успешного применения кучного выщелачивания, были определены условия этого процесса. Основными из них являются следующие [57]:

а) способность медных минералов растворяться в выщелачивающем растворе;

б) легкость находки места для отвала, которое обеспечивает минимальные потери раствора в грунт.

Но есть еще определенные условия для улучшения процесса: желательно, чтобы в куче находилась руда с большим содержанием сульфата железа, это способствует образованию серной кислоты, если же пирита недостаточно, то это повлечет за собой дополнительный расход серной кислоты.

В гидрометаллургии меди кучным выщелачиванием перерабатывают окисленные и смешанные руды, как правило в них содержание меди является очень низким, крупность руды составляет 50-100 мм, ее укладывают в кучи. Далее процесс состоит из следующих стадий: кучу увлажняют, проветривают и промывают. В Мексике на месторождении «Канане» порядка 40 тысяч тонн окисленной руды укладывают штабелями. Там медь представлена в основном

минералами халькозином, ковеллином и малахитом. Раствор закачивают с использованием пластиковых трубок со специальными отверстиями. После насыщения раствора медью, его по дренажной системе отправляют на извлечение меди [57].

При кучном выщелачивании забалансовых руд, руду укладывают на водонепроницаемое основание, которое находится под уклоном, это делают для того, чтобы раствор самотеком шел в бассейн-отстойник. Далее после извлечения меди из раствора, оборотный раствор вновь подается на орошение кучи. При забалансовом выщелачивании обычно растворы содержат от 0,2 до 2 г/дм³ меди [58].

В Казахстане на Коунрадском руднике находится опытно-промышленный участок кучного выщелачивания меди из бедных окисленных руд. Отвал был расположен на естественной площадке под уклоном в 1°. Длина отвала была 700 м, высота составляла от 15 до 20 м. Медь в отвале была представлена на 77 % оксидами, на 12 % вторичными сульфидами, и на 11 % первичными сульфидами. Основные медные минералы – малахит, азурит, реже броштанит, хризоколла, халькозин, халькопирит и ковеллин. Продуктивные растворы содержали 1,5-2 г/л меди [59].

1.4.2 Подземное выщелачивание

В процессе подземного выщелачивания растворитель закачивается через слой рудной массы в зоны минерализации. Выкачивание продуктивного раствора происходит насосами в сборные колодца. При таком способе извлечение металлов определить практически невозможно, но оно будет ниже, чем при кучном выщелачивании или при выщелачивании отвалов. Особые сложности вызывает контроль над перемещением растворов под землей [60].

Ряд стран, такие как Япония, Америка, Румыния используют подземное выщелачивание в целях переработки забалансовых окисленных медных руд, для них горные работы просто нерентабельны. Переработку забалансовых медных руд ведут при рН исходного раствора - 1,2-2,5, конечного - 3. Концентрация в растворе меди и железа составляет порядка 1,5-2 г/дм³. В плане экологии процесс подземного выщелачивания считается почти экологически чистым, а также он требует малых затрат на оборудование.

В Америке на рудниках Огайо, Майами, Норанда Лейкшое, при выщелачивании руды с содержанием меди 0,3 % получают растворы концентрацией 2-2,5 г/дм³ Cu [61].

1.4.3 Агитационное выщелачивание

Процесс агитационного выщелачивания осуществляется в последовательно соединенных чанах, интенсивное перемешивание пульпы в

которых осуществляется при помощи мешалок или сжатым воздухом, но бывает и комбинированное перемешивание сжатым воздухом и мешалкой.

Для агитационного выщелачивания обычно применяют окисленную или смешанную руду с высоким содержанием извлекаемого компонента. В сравнении с кучным выщелачиванием продуктивные растворы после агитационного выщелачивания содержат больше металла.

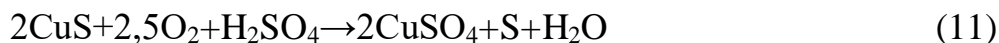
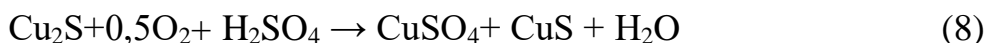
Руда, поступающая на чановое выщелачивание, должна быть измельчена в количестве 80-95 % до крупности -0,074 мм. Для выщелачивания используют серную кислоту. Пульпа поступает в сгустители, после чего образуется твердая фаза – сгущенный продукт, который направляется в отвал и жидкая фаза – слив, с содержанием меди 2,5 г/дм³, который далее уходит на экстракцию. После экстракции раствор, содержащий 20-25 г/дм³ меди и 100-130 г/дм³ серной кислоты поступает на электролиз [62].

1.4.4 Автоклавное выщелачивание

Автоклавное выщелачивание применяют для переработки высококачественного сырья (руд и концентратов). Одними из примеров являются Albion Process, CESL Process, Mt Gordon Process и Phelps Dodge Process. Качество производимых растворов лучше, чем во всех других процессах [63].

Для каждого типа руд разработаны свои технологии переработки. К примеру, комбинированные технологии обогащения и автоклавное выщелачивание с механо-пневмоперемешиванием пульпы применяются для вкрапленных и сульфидных руд.

Для создания хорошей среды с целью окисления сульфидов меди различными окислителями (кислородом или ионом оксидного железа) необходимо присутствие кислоты.



По автоклавному выщелачиванию опубликовано много работ, как практического значения, так и с точки зрения теории. Многие из этих работ посвящены изучению влияния сернокислотных растворов при различном давлении и температурах по переработке меди в сульфидной форме. По результатам работ видно, что состав полученных растворов зависит от ряда факторов, таких как: расход серной кислоты, тип концентратов, регулирование температуры.

Выделение меди из растворов выщелачивания ведут различными способами: цементацией, кристаллизацией, экстракцией и т.д.

В работе [64] в полной мере описываются автоклавные процессы, применяемые для переработки концентратов, находящихся в сульфидной форме.

Как показывают результаты канадских ученых, применение автоклавного выщелачивания эффективно при переработке концентратов, в состав которых входит много вредных примесей. При этом количество извлекаемого компонента-мало-низкосортные концентраты. Переработка таких концентратов пирометаллургическим способом наносит большой вред экологии и с экономической точки зрения является нерентабельной. В работе [65] выщелачивали медный концентрат, содержащий 25,6-29,7 % Cu. Опыт проводили в течении 3 часов при температуре 220 °С, в результате извлечение меди в раствор составило 98 %.

В работе [66] перерабатывали сульфидную руду с содержанием меди 15,6 % по комбинированной схеме. На первой стадии проводили атмосферное выщелачивание серной кислотой, далее при температуре менее 120 °С выщелачивали в автоклаве. Из полученного раствора извлекали медь электроэкстракцией. После этих операций извлечение меди достигает уровня 90 %.

Американская компания (CRED) опробовала следующую технологию: выщелачивание медного осадка, в состав которого входили (медь-55-60 %; никель, железо, кобальт - 20-25 %; мышьяк 1-3 %; а также золото и серебро). Выщелачивание проводилось в автоклаве при давлении 593 кПа и температуре 160 °С, в качестве растворителя применяли H₂SO₄. Отделяли раствор от осадка и далее осадок подвергали окислительному выщелачиванию с образованием сульфатной меди, из которой извлекали медь электролитическим способом.

Автоклавное выщелачивание сульфидной меди с применением серной кислоты так же описывается в работе [67], в которой одной из причин малого извлечения меди является переход меди в более упорные вторичные сульфиды.

Авторы [68] проводили окислительное выщелачивание при температуре, которая превышает температуру плавления серы, также добавляли в процесс ПАВ, и далее в последующей стадии осаждали цветные металлы. Еще перед процессом выщелачивания пульпу подвергали электровзрывной обработке в режиме гидродинамики, соотношение твердого к жидкому составляло 1:1, энергия импульса в этом режиме составляла 12-15 кДж.

В работе [69] халькопиритовый концентрат предварительно обжигали с серой при 375 °С и времени 90 минут. Далее его выщелачивали в автоклавах. В результате было установлено, что после обжига медь выщелачивается за 45 минут и при температуре 150 °С.

Изучено окислительное автоклавное выщелачивание меди 0,2 М раствором H_2SO_4 из флотационного халькопиритного концентрата (27,1% Cu), предварительно обожженного с серой в течение 90 минут. Эксперименты проводили в интервале температур 125-150 °С и парциальном давлении O_2 0,5-1,2 МПа. Установлено, что медь количественно выщелачивается за 45 минут при температуре 135 °С и давлении 0,5 МПа. При дальнейшем поднятии давления значительного влияния на скорость растворения не было выявлено. С точки зрения кинетики, реакция выщелачивания была 1-го порядка, энергия активации составляла 93,5 кДж/моль.

Авторами работы [70] концентрат перед автоклавным выщелачиванием активировали, далее производили осаждение меди водородом.

1.4.4.1 Хлоридное, феррохлоридное и ферросульфатное выщелачивание

В США выщелачивание медных сульфидных руд производят с помощью соляной кислоты при продувании пульпы воздухом и температуре от 100 до 120 °С [71]. В пульпе не содержится соляной кислоты в свободном виде, это регулируется добавкой соляной кислоты. В этом случае в раствор переходят медь, свинец, цинк, кобальт, кадмий и благородные металлы, а железо, алюминий, хром, мышьяк выпадают в шлам.

В Восточном Казахстане при проведении исследований по переработке медно-хлоридного концентрата было установлено, что при условиях подачи кислорода в пульпу под давлением 0,30 МПа и температуре от 140 до 150 °С, извлечение меди было на уровне 94-98 %, причем по временному фактору процесс занимал 100 минут.

Кинетика выщелачивания халькопиритсодержащего концентрата была изучена в работе [72]. С использованием серной кислоты в присутствии хлорида натрия при температуре 108 °С в течении 30 минут медь переходит в раствор в количестве 94 % от общего содержания в концентрате. Если же поднять температуру до 220 °С для перехода меди в раствор потребуется

больше времени, это связано с присутствием хлора, который при высоких температурах замедляет процесс образования сульфатов.

Также проводили сернокислотное выщелачивание сульфидной меди в присутствии NaCl [73]. Было выявлено двухстадийное прохождение процесса. Одна стадия регламентируется скоростью поверхностных взаимодействий, в то время как другая стадия регламентируется диффузией. Результаты опытов показали, что при молярном соотношении серной кислоты и хлористого натрия 0,5:0,5 и температуре 90 °С, 85 % меди переходит в раствор. Было доказано, что уменьшение концентрации ионов хлора негативно влияет на процесс, объясняется это тем, что, ионы хлора способствуют образованию кристаллов серы, при которых реагент лучше проникает к поверхности частиц.

Авторами [74] было рассмотрено выщелачивание медно-сульфидного концентрата в присутствии золота раствором хлористого натрия в три стадии:

- подача в пульпу кислорода или воздуха с целью окисления железа;
- осаждение железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при определенных pH;
- растворение золота, которое происходит за счет увеличения окислительного потенциала системы.

Кислотное выщелачивание чистого халькопирита проведено в работе [75], авторы использовали растворы, содержащие 250 г/л NaCl, а также к растворам добавляли ионы меди. По данным опытов было выявлено, что при 90 °С, pH 2,5 и концентрации ионов меди более 9 г/дм³, скорость процесса выщелачивания возрастает.

В работе [76] концентрат, содержащий медь, выщелачивают в автоклаве при температуре от 120 до 150 °С в сернокислотном растворе с добавлением хлоридов, далее после выщелачивания производят фильтрацию, после чего экстракционным способом извлекают медь. Выщелачивание идет в 2 стадии: первая при 130 °С, вторая стадия происходит после флотации, где отделяют серу, она идет при температуре в два раза меньшей, чем первая.

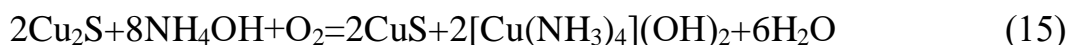
Выщелачивание сульфидных концентратов возможно и с применением феррохлорида [77]. Процесс занимает длительное время, порядка 10 часов при температуре 100 °С, но при этом получается довольно высокое извлечение меди 25 г/дм³ - это 97 %. Кроме меди в раствор переходит железа – 120 г/дм³, а так же хлор 6 моль/л. По итогам реэкстракции хлоридный раствор содержит 110 г/дм³ меди.

1.4.4.2 Аммиачные методы

Процесс аммиачного выщелачивания описан в работе [78]. Исследования проводились на медном концентрате месторождения «Асгат», находящемся в Монголии. Опыт продолжался в течении 2-4 часов при температурном режиме 95 °С. Приоритетом было установление влияние кислорода на процесс. Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ была 100 г/дм³. После

проведения опытов были установлены оптимальные условия для автоклавного аммиачного выщелачивания (давление кислорода – 0,3 МПа, длительность процесса 2 часа, температура 110 °С, концентрация сульфата аммония 100 г/дм³). Дальнейшее извлечение меди из раствора возможно экстракцией.

Выщелачивание сульфида меди (I) раствором гидратного аммиака [79] сопровождается реакцией:



Медьсодержащий раствор подвергают жидкостной экстракции. Серной кислотой проводят процесс реэкстракции, далее электролизом получают медь. Данный процесс обладает рядом преимуществ, таких как: получение раствора с высоким содержанием меди, минимальное содержание примесей в растворе.

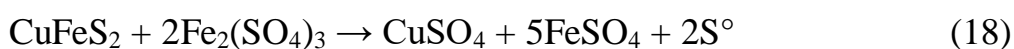
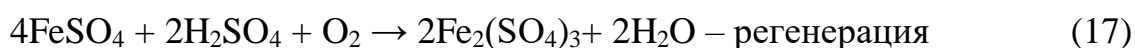
Выщелачивание с аэрацией рассматривают в работе [80]. Выщелачивание проводят при температурах 20-40 °С смесью $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При концентрации NH_4OH , равной 150 г/дм³ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, равной 200 г/дм³ возможность перевода сульфидов в сульфаты полностью исключается. Результатом выщелачивания является то, что около 15 % Cu переходят в раствор, остальные же 85 % флотируют и получают концентрат с содержанием меди 30 %. Далее идет классическая схема переработки.

[81] работа заключается в выщелачивании сульфидов растворами NH_4OH . При одинаковых условиях: температуре, рН, расходе кислорода проводят сравнительный эксперимент, сравнивают раствор NH_4OH и серноокислый раствор, в результате устанавливают, что при использовании серноокислого раствора медь извлекается на 80 %, при использовании NH_4OH – 99 %.

1.4.5 Бактериальное выщелачивание

В последнее время во многих странах мира практикуют бактериальное выщелачивание. Оно подразделяется на кучное и чановое. Принцип его действия состоит в следующем: собирается куча отвалов на площадке, причем таким способом, чтобы крупные куски чередовались с мелкими - это создает вентиляцию между кусками. Далее начинается орошение кучи кислыми бактериальными растворами. В результате этого процесса медь, как правило, переходит в раствор в виде медного купороса. Следующей операцией является извлечение меди из продуктивного водного раствора. Если же извлекаемое сырье более богатое по содержанию извлекаемых компонентов, то тут уже используют чановое выщелачивание. Применяемые бактерии для чанового выщелачивания должны быть приспособлены к высоким концентрациям извлекаемых компонентов, в частности меди. На сегодняшний день основным видом бактерий применяемым для выщелачивания являются тионовые

бактерии. Суть механизма бактериального выщелачивания сложна, она основана на ферментативном окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} хемоавтотрофными ацидофильными железоокисляющими бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* (Th.f.) [82]. В механизме присутствуют донорно-акцепторные связи, донором электронов является сульфид, а акцептором в свою очередь является их кислород. Бактерии же выполняют роль переносчиков электронов, тем самым ускоряя процесс окисления и регенерацию $[Fe_2(SO_4)_3]$, который является сильным окислителем сульфидов:



В промышленном масштабе бактериальное выщелачивание применяется для извлечения меди и урана. К примеру, с точки зрения экономики, выгодно извлекать медь из забалансовых сульфидных руд. Для этого используют растворы $Fe_2(SO_4)_3$, в которых присутствуют $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и бактерии. Растворы подаются в закачные скважины. При достижении растворами рудного тела происходит окисление сульфидов меди при помощи бактерий и сульфата железа:



Существуют два пути окисления: прямое и косвенное. В случае с прямым окислением, окисление минералов происходит с участием ферментных систем бактерий, в косвенном случае – сульфидные минералы окисляются под действием трехвалентного железа и серной кислоты. Прямое окисление подробно описано в работе [83].

Выводы по 1 главе

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 связано 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;

– в настоящее время существует ряд гидрометаллургических методов переработки руд, к ним относятся различные виды выщелачивания (кучное, подземное, агитационное, бактериальное). Основным реагентом служит серная кислота, но как правило, в своем большинстве этими методами перерабатывают окисленные медные руды, в то время как сульфидные медные руды перерабатывают пирометаллургическими способами. Переработка сульфидных медных руд гидрометаллургическими методами является в настоящее время предметом изучения многих ученых. Предложены различные схемы переработки сульфидных руд, но в настоящее время они не нашли свое применение в промышленном масштабе, что связано с различными

факторами, такими как: большой расход кислоты, низкое извлечение меди в раствор.

2. Исходные вещества, основные методы анализа и исследований

2.1 Исходные вещества

Объектами исследований были элементарная сера, образующаяся от отходов нефтеперерабатывающего сектора страны и каустическая сода – производимая в Казахстане, а также руды Шатыркольского и Иртышского месторождений.

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.

Таблица 2 – Характеристики едкого натра

Внешний вид	Чешуированная 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

Продолжение таблицы 2.

Внешний вид	Чешуируванная масса, белого цвета
Сумма массовых долей тяжелых металлов, осаждаемых H_2SO_4 , в пересчете на Pb, %, не более	0,01
Массовая доля ртути, %, не более	0,0005

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 руд. Содержание меди в среднем составляет 3,6 %. Основные рудные минералы месторождения – магнетит, халькопирит, второстепенные – гематит, пирит, галенит, малахит, азурит. На рисунке 3 представлен образец исследуемой руды.



Рисунок 3 – Образец руды месторождения Шатырколь

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
Оксид кальция	4,9

Продолжение таблицы 3.

Компонент	Содержание, %
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

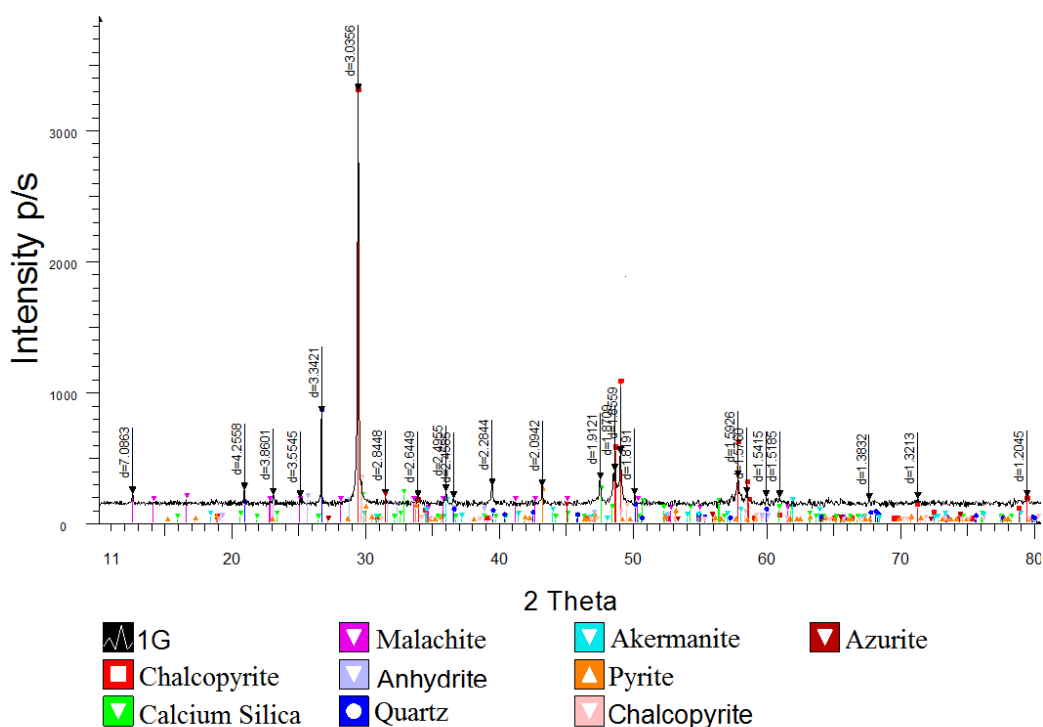


Рисунок 4 – Дифрактограмма пробы руды месторождения Шатырколь

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

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

Месторождение Иртыш вмещает в себя более 60 рудных тел, в которых содержание меди составляет 2,05 %. Основные рудовмещающие минералы: пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, борнит, малахит, азурит.



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

Компонент	Содержание, %
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
Барий сернокислый	2,54
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

Продолжение таблицы 7.

Элементы	Содержание элементов, %	Элементы	Содержание элементов, %
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

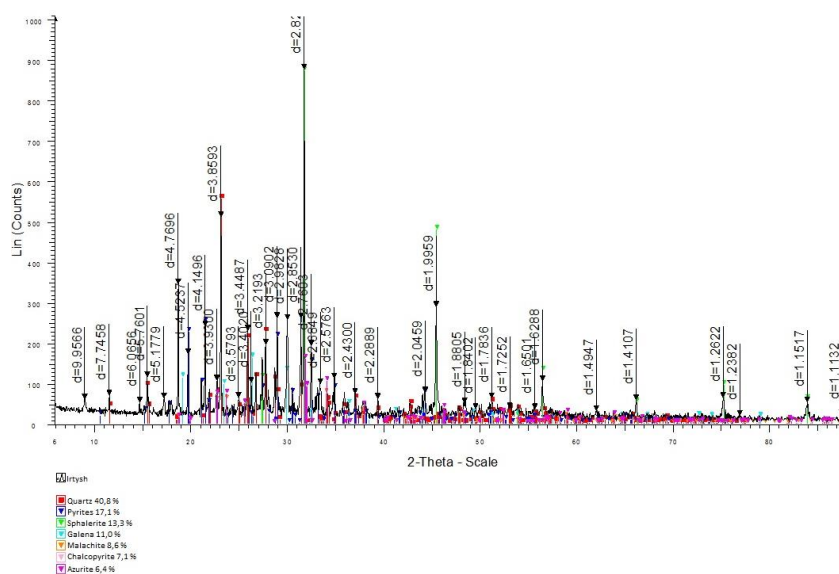


Рисунок 6 – Дифрактограмма пробы руды месторождения Иртыш

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 кварцитов, 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 проводился в планетарной мельнице марки «PULVERISETTE 6 classic line», в лабораторных условиях с использованием технической щелочи натрия с элементарной серой [84].

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, °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	
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 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. 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 [85]. Благодаря этому достигаются высокая эффективность синтеза полисульфида. На рисунке 7 приведены фотографии синтеза полисульфида натрия.



а



б



в

Рисунок-7 Синтез полисульфида натрия

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

2.2.2 Методика флотационного процесса

Изучение кинетики процесса флотации для обеих руд проводилось по следующей методике: проба медьсодержащей руды после предварительной механохимической обработки, загружалась в камеру флотомашины, заливалась водой (Т: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 велся до извлечения минерализованной пены в течение 8 минут. Во время флотации велось наблюдение за изменением характера и

цвета пены. Через каждую минуту производился съём пены в отдельный приемник.

После отстаивания продуктов в приемниках, было произведено удаление излишней воды, затем образцы были помещены в сушильный шкаф.

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 Методика азотнокислого выщелачивания

Для выщелачивания использовался концентрат отфлотированной Балхашской руды, так как в этой руде медь в своем большинстве представлена в сульфидной форме, а именно халькопиритом. Азотнокислое выщелачивание проводилось агитационным методом.

Для выполнения опытов была взята навеска медного концентрата 30 г. В качестве растворителя использовалась азотная кислота различной концентрации 0,5; 1; 1,5 моль/л. Приготовленный раствор азотной кислоты заливали в стакан, и добавляли туда навеску медного концентрата, после чего начинали перемешивание. Продолжительность выщелачивания была 20, 40, 60 минут. После завершения опытов раствор отфильтровывался при помощи фильтрбумаги. Медьсодержащий раствор и осадок отправлялись на анализы.

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:

- мощность - 35 мВт, использовались также фильтры ND=0,5 и ND=1, которые уменьшают интенсивность на 30 % и 10 % соответственно;
- твердотельный лазер;
- решетка – 1800/500.

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 проб осуществляли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 5100 DV (США, Perkin Elmer).

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 фотосъемку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY (Инка Энерджи) фирмы OXFORD INSTRUMENTS (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 по 2 главе:

– 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.

3. Изучение возможности синтеза полисульфида натрия механохимическим способом

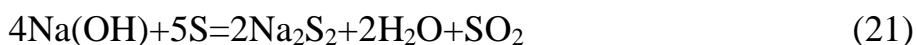
3.1 Получение полисульфида

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 $\Delta G < 0$ [86].

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



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

Относительно стандартного метода получения полисульфида натрия, а именно, сплавлением сульфида натрия с серой при температурах от 400-600 °C, наш метод не требует высоких температур и прост в аппаратурном 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 [87].

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.

1 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 объеме 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.

$$\Delta H_p^0 = \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta H_{обр}^0)_i]_{прод} - \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta H_{обр}^0)_i]_{исх} \quad (22)$$

где:

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

v_i - стехиометрические коэффициенты.

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

Расчет теплового эффекта по уравнению Кирхгоффа

При помощи уравнения Кирхгоффа можно определить тепловой эффект при заданной температуре

$$\Delta C_p^0 = \sum_{i=1}^n [v_i (C_p)_i]_{прод} - \sum_{i=1}^n [v_i (C_p)_i]_{исх} \quad (23)$$

$$\Delta C_p = [2 \times 82,111 + 2 \times 75,3 + 39,87] - [4 \times 59,66 + 5 \times 23,64] = [164,22 + 150,6 + 39,87] - [238,64 + 118,2] = 354,69 - 356,84 = -2,15 \text{ [Дж/мольК]}$$

где:

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

C_p – теплоемкость соответствующих веществ.

Рассчитаем ΔH_p^T при $T=373$ К:

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

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

где:

ΔH_p^T - тепловой эффект химической реакции

Таблица 11 - Расчетные значения тепловых эффектов по «грубому» уравнению Кирхгоффа

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,

$$G = U + PV - TS \quad (25)$$

или

$$G = H - TS \quad (26)$$

Условием 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 равновесие $\Delta G = 0$.

2.1 Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала по «грубому» уравнению

$$\Delta G_i = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} \quad (27)$$

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

$$\Delta S_p^{\circ} = \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^{\circ})_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^{\circ})_i]_{\text{исх}} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_p^{\circ} &= [2 \times 150,81 + 2 \times 69,95 + 248,07] - [4 \times 64,43 + 5 \times 32,55] = [301,62 + 139,9 + 248,07] - \\ & [257,72 + 162,75] = 689,59 - 420,47 = 269,12 \text{ [Дж/моль]} \\ \Delta G &= 39600 - 373 \times 269,12 = 39600 - 100381,76 = -60781,76 \text{ Дж/моль} = -60,78176 \\ & \text{кДж/моль} \end{aligned}$$

2 Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала по «приближенному» уравнению

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \times \Delta S_{298}^{\circ} - \Delta C_p \times T \times M_0 \quad (29)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = 39600 - 373 \times 269,12 + 2,15 \times 373 \times 2,039 = 39600 - 100385,49 + 1635,18 = -59150,314 \text{ Дж/моль} = -59,15 \text{ кДж/моль}$$

где:

M_0 – коэффициент, зависящий от температуры.

Для различных температур его значения приведены в таблице 11.

Таблица 12 - Величина M_n , для вычисления ΔG_T°

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

3 В подтверждении расчетным данным, была смоделирована исследуемая химическая реакция на программе термодинамических расчетов HSCChemistry 7.1 компании Outokumpu Technology Engineering Research

Stainless Steel Steel Cooper Zinc Metals (Рисунок 8). 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.

	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 8 – Результаты термодинамических расчетов с получением Na_2S_2 по программе HSCChemistry 7.1 компании Outokumpu

Аналогичным способом с помощью компьютерной программы были рассчитаны другие химические реакции синтеза полисульфида натрия различной модификацией, которые приведены на рисунках 9, 10.

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 9 – Результаты термодинамических расчетов с получением Na₂S₃ по программе HSCChemistry 7.1 компании Outokumpu

Results

File Edit Format Help

G26

	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						

Exit Help Print Clear Copy All Copy Save

Рисунок 10 – Результаты термодинамических расчетов с получением Na_2S_4 по 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 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. протекание химической реакции по синтезу полисульфида натрия возможно механохимическим путем [88].

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.

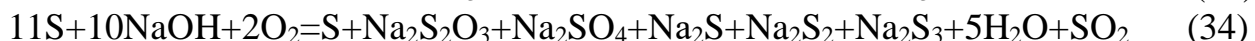
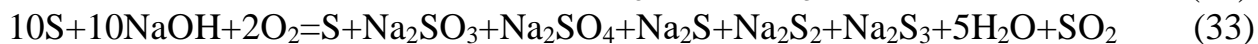
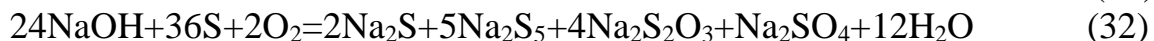
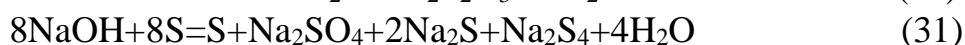
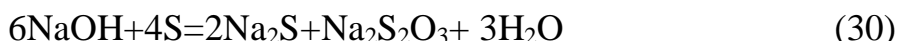


Таблица 13 – Результаты термодинамических расчетов

№	Реакция	T	ΔH	ΔS	ΔG
30	$6\text{NaOH}+4\text{S}=2\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\text{O}$	100	-35,315	13,179	-40,233
31	$8\text{NaOH}+8\text{S}=\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_4+2\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_4+4\text{H}_2\text{O}$	100	-63,004	15,335	-68,727
32	$24\text{NaOH}+36\text{S}+2\text{O}_2=2\text{Na}_2\text{S}+5\text{Na}_2\text{S}_5+4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4+12\text{H}_2\text{O}$	100	-441,154	-67,179	-416,086
33	$10\text{S}+10\text{NaOH}+2\text{O}_2=\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2+\text{Na}_2\text{S}_3+5\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$	100	-272,250	-29,239	-261,340
34	$11\text{S}+10\text{NaOH}+2\text{O}_2=\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{S}_2+\text{Na}_2\text{S}_3+5\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2$	100	-277,60	-35,013	-264,535

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

3.1.2 Изучение влияния механической активации на структуру элементной серы

Прежде чем производить синтез полисульфида натрия, нами было изучено влияние механической активации на структуру элементной серы. В результате опытов исследовались механически активированные образцы серы и не активированный образец серы. Все образцы были проанализированы Рамановским спектрометром Solver Spectrum, ниже приведены спектры комбинационного рассеивания образцов (рисунки 11-14).

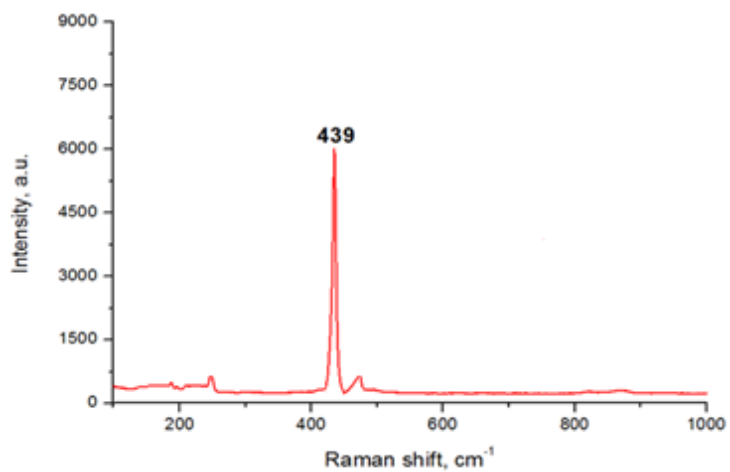


Рисунок 11 - Рамановский спектр элементной неактивированной серы

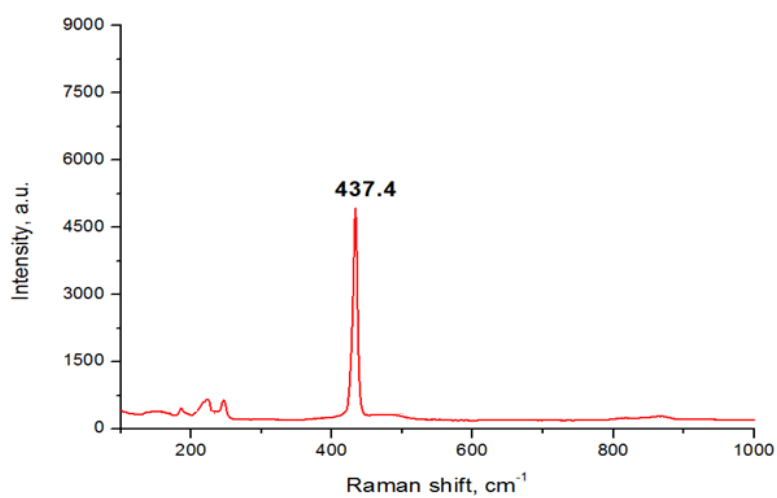


Рисунок 12 - Рамановский спектр активированной (10 мин) серы

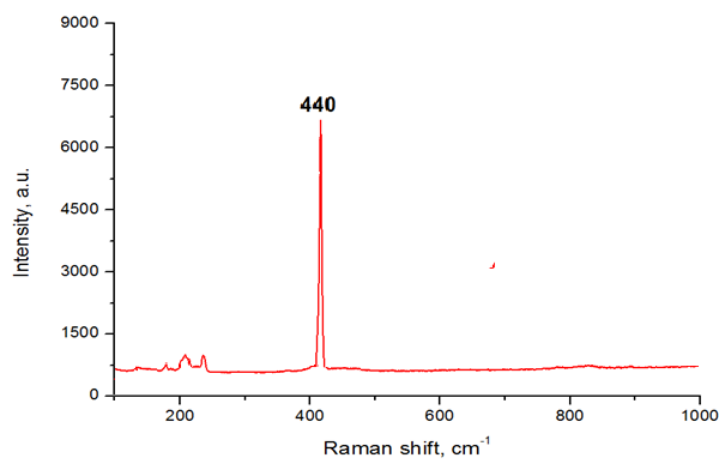


Рисунок 13 - Рамановский спектр активированной (20 мин) серы

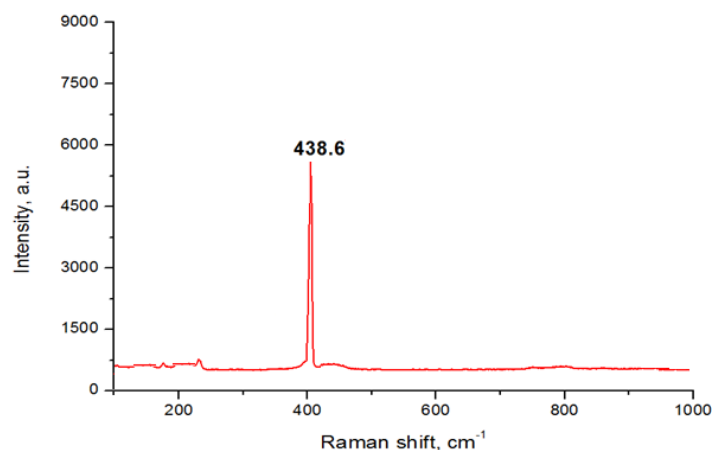


Рисунок 14 - Рамановский спектр активированной (30 мин) серы

Из графиков 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.

3.1.3 Результаты анализа полисульфида натрия

Исследовав влияние механоактивации на элементную серу, нами был произведен синтез полисульфида натрия по методике, описанной в пункте 2.2.1 настоящей диссертационной работы.

Результаты полученных образцов анализировались с помощью Рамановской спектроскопии. На рисунке 15 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 16 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 17 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, что свидетельствует о большом содержании его в образце.

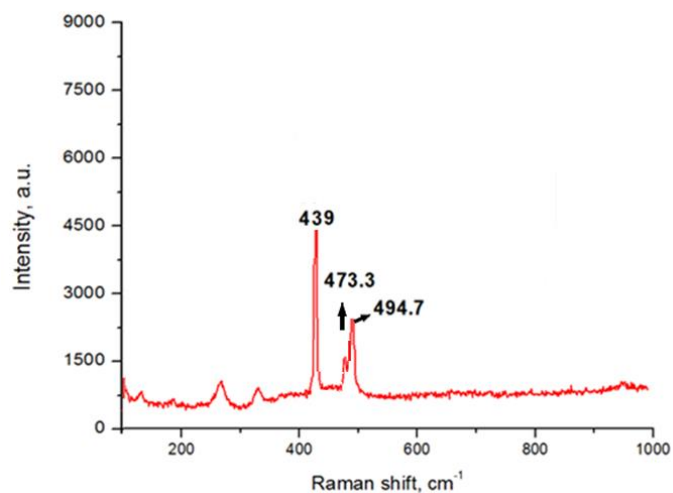


Рисунок 15. Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, полученной механохимическим методом в течении 20 минут

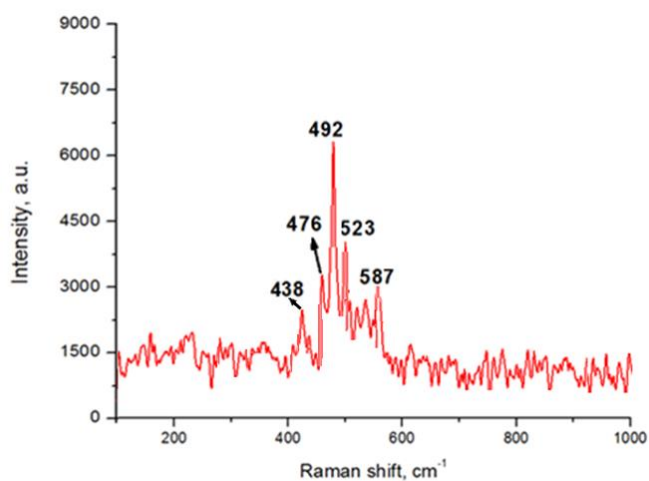


Рисунок 16. Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, полученной механохимическим методом в течении 40 минут

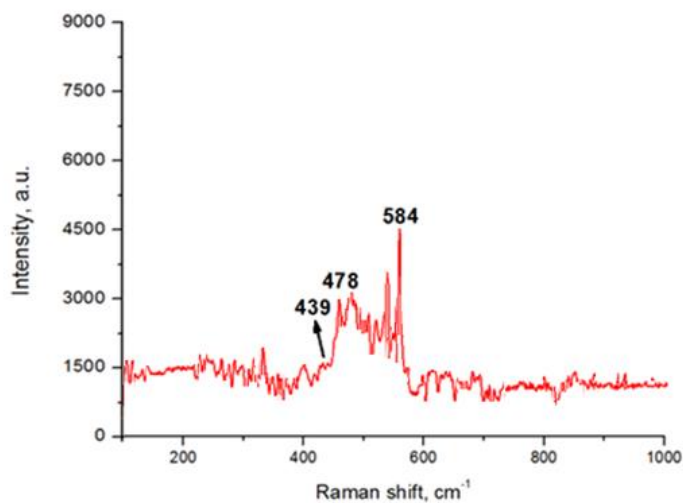


Рисунок 17. Рамановский спектр смеси серы и едкого натра, полученной механохимическим методом в течении 60 минут

Таким образом, результаты анализов Рамановской спектроскопии идентифицировали пики полисульфида натрия с различным содержанием серы (S₂₋₈) [89]. Данные пики полисульфида хорошо совпадают с пиками, описанными в работе [90], в которой полисульфид натрия получали классическим способом при температуре в 230 °С.

Далее были произведены дополнительные анализы образцов с помощью рентгенофазового анализа. Результаты анализов представлены на рисунках 18-22.

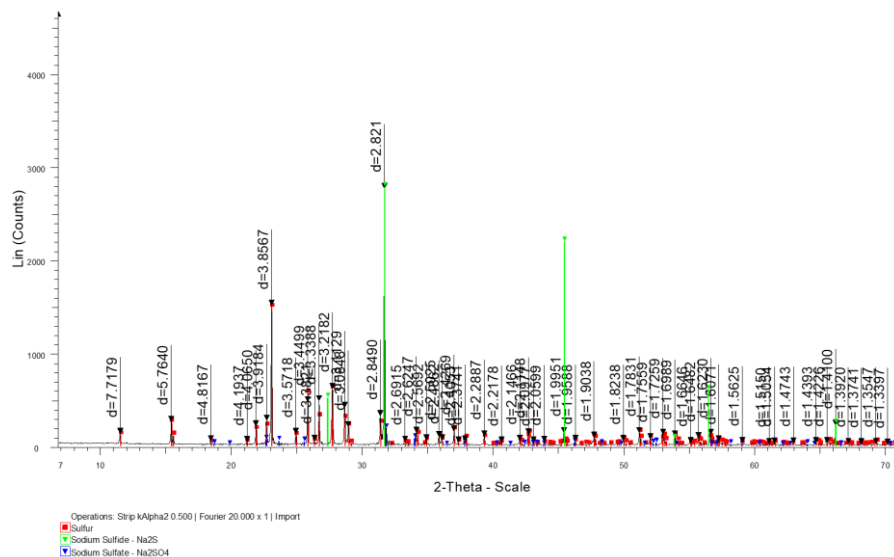


Рисунок 18 -Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (2) : (1) NaO при продолжительности синтеза 20 мин

Таблица 14 – Вещественный состав пробы с соотношением S (2) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 20 мин

Компонент	Формула	Содержание в смеси, %
Серa	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 (рРисунок 18, таблица 14).

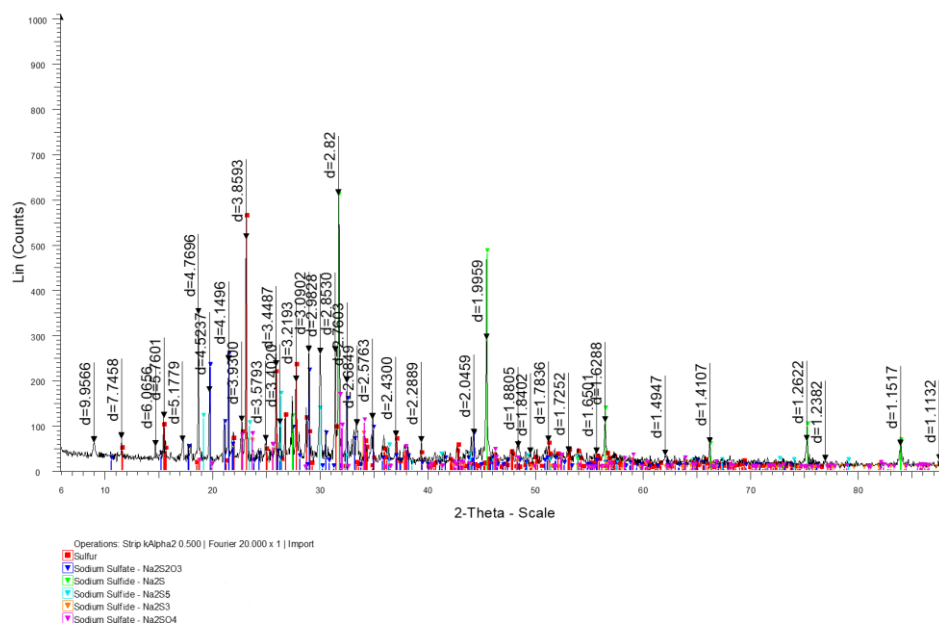


Рисунок 19 - Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (2) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 40 мин

Таблица 15 – Вещественный состав пробы с соотношением S (2) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 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 19, таблица 15).

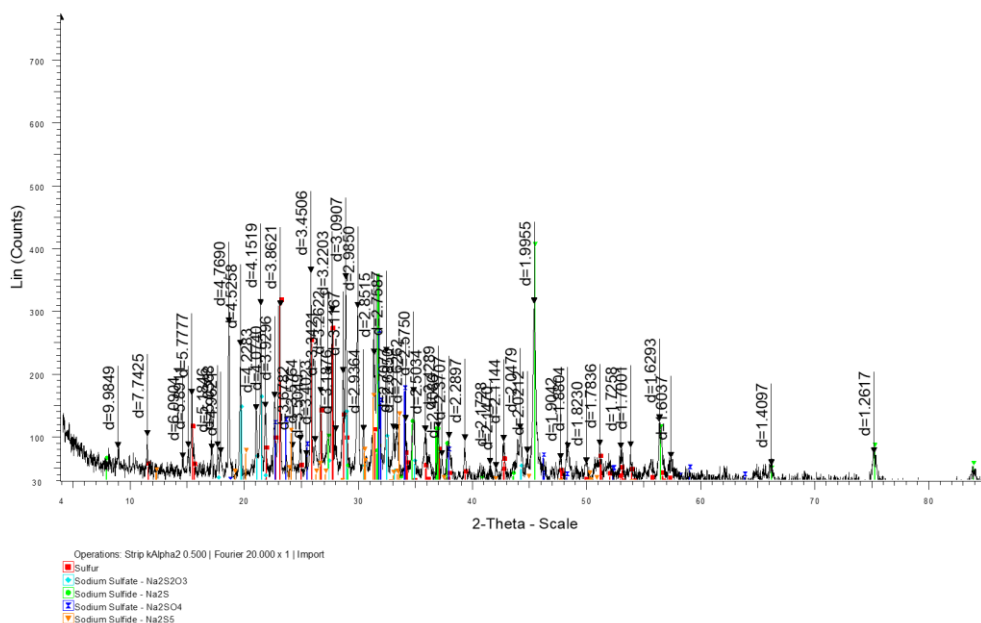


Рисунок 20 - Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (2) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 60 мин

Таблица 16 – Вещественный состав пробы с соотношением S (2) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 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 синтеза получается смесь полисульфидов натрия, в данной смеси количество Na₂S₅ увеличивается (рисунок 20, таблица 16).

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 продолжительностью синтеза 60 минут.

Как видно из рисунка 21 и таблицы 17, при соотношении S (1) : (1) NaOH, и времени синтеза 60 мин наблюдается большое количество Na₂S₄ – 25 %, также образуется трисульфат натрия Na₂S₂O₁₀ – 14%.

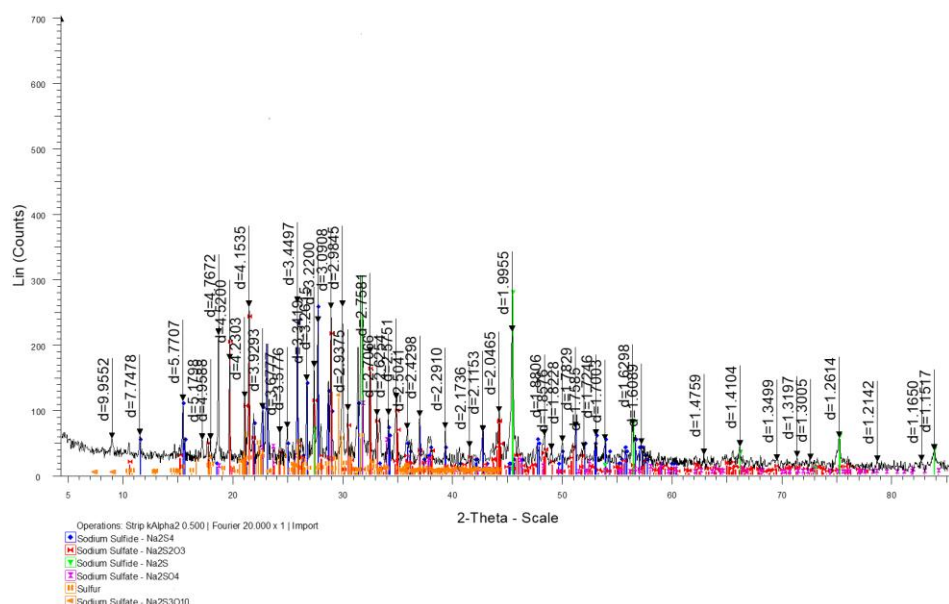


Рисунок 21-Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (1) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 60 мин

Таблица 17 – Вещественный состав пробы с соотношением S (1) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 60 мин

Компонент	Формула	Содержание в смеси, %
Сера	S	5
Тиосульфат натрия	Na ₂ S ₂ O ₃	26
Сульфид натрия	Na ₂ S	14
Сульфид натрия	Na ₂ S ₄	25
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	15
Трисульфат натрия	Na ₂ S ₂ O ₁₀	14

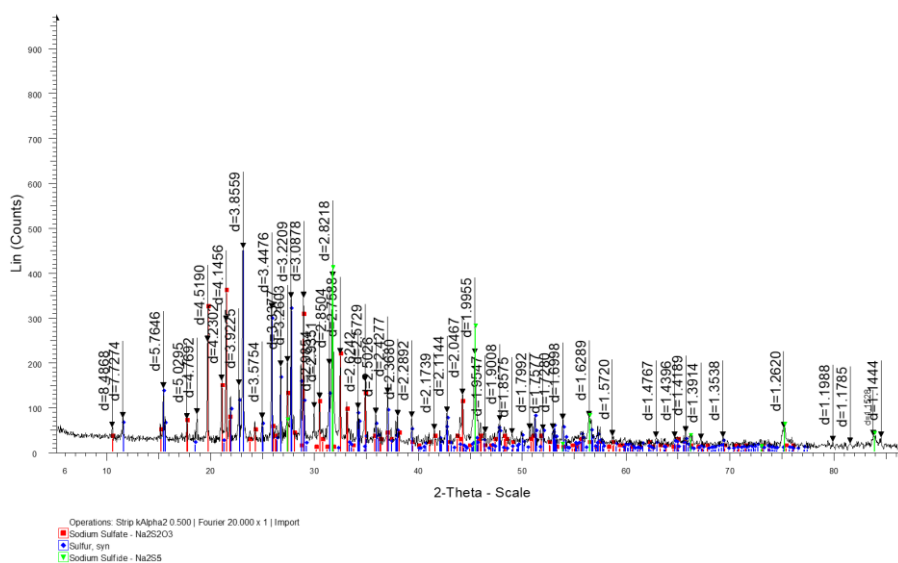


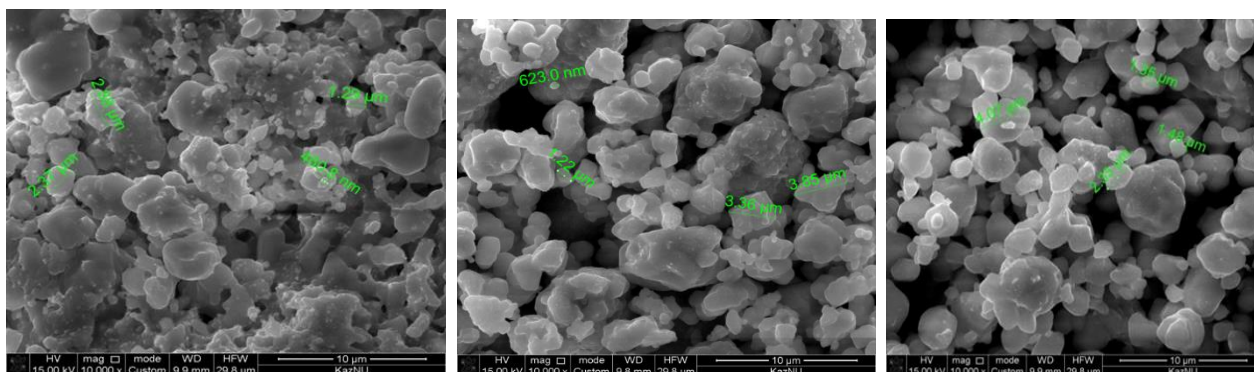
Рисунок 22 - Дифрактограмма пробы полисульфида натрия с соотношением S (3) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 60 мин

Таблица 18 – Вещественный состав пробы с соотношением S (3) : (1) NaOH при продолжительности синтеза 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 синтеза 60 минут (рисунок 22, таблица 18), 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 микроразмерные образцы серы и конгломерат полисульфидов натрия (рисунок 23).



1

2

3

Рисунок 23 - Электронные изображения образцов, синтезированных в течении 60 минут: 1- синтезированный полисульфид с соотношением натрия и S (2) : (1) NaOH, S (1) : (1) NaOH, S (3) : (1) NaOH.

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

Выводы по 3 главе

– изучена возможность синтеза полисульфида натрия механохимическим способом. Термодинамическими расчетами по программе HSCChemistry 7.1 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 элементарной 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 42 % в смеси полисульфидов составляет Na_2S_5 .

4. Механическая обработка медной руды

4.1 Предварительная обработка медной руды механоактивацией

Основная цель рудоподготовки окисленных минералов – нейтрализация неблагоприятных особенностей вещественного состава, может быть достигнута с помощью различных технологических приемов, таких как: разделение руды на технологические сорта, промывка, предварительная концентрация, особые условия измельчения и подготовки пульпы.

Механохимическая обработка является простым, удобным методом изменения физико-химических свойств и реакционной способности твердых тел [91]. Для практики представляет интерес как увеличение скоростей химических реакций в момент обработки (твердофазный синтез), так и получение веществ с повышенной реакционной способностью.

Эффективность применения методов механохимической обработки и возможность уменьшения потерь полезных компонентов руд в отвалы определяется степенью раскрытия компонентов минеральных ассоциаций [91]. Практический интерес представляют исследования влияния механических воздействий на структуру минерала, при которых происходит его первичное разрушение по дефектным зонам, трещинам и освобождение минералов из состояния минеральных ассоциаций.

Для подтверждения влияния условий механической активации на изменение свойств обрабатываемых минералов проведены экспериментальные исследования по обработке минералов при различных видах механического нагружения. Эксперимент включал в себя механическую обработку медной руды месторождений Шатырколь и Иртыш двумя способами:

-исходные руды до 45 мм дробились в дробилке и измельчались в шаровой мельнице до крупности 70-85 % класса - 0,07 мм;

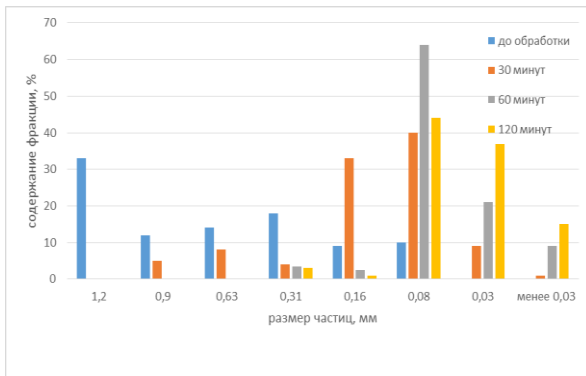
-исходные руды до 45 мм дробились в дробилке и измельчались в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ) до крупности 70-85 % класса - 0,07 мм.

Гранулометрический состав руд после дробления и обработки в шаровой мельнице показан на рисунке 24, А гранулометрический состав руд после измельчения в центробежно-планетарной мельнице представлен на рисунке 25.

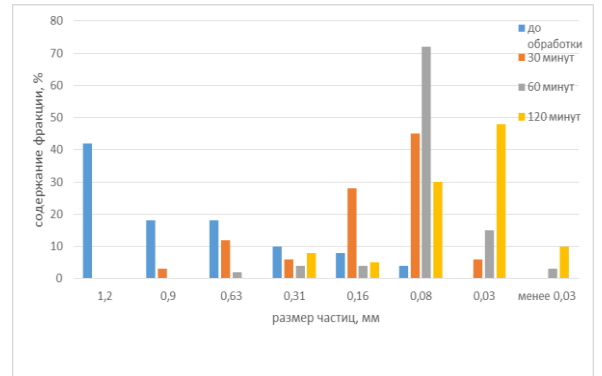
Рисунки 24-25 показывают, что основная масса руды после измельчения представлена частицами от 0,1 до 1, мм, а после обработки в шаровой мельнице 60 минут и после обработки в ЦПМ в течение 5 минут - 0,074 мм более 70 % - Шатырколь, и более 80 % - Иртыш.

Средний размер частиц по данным удельной поверхности после 15 минутной активации 35 м²/г с различным соотношением класса мелющих тел к массе материала составляет менее 30 мкм (рисунок 26). Нужно принимать в расчет, что на обогатительных фабриках во флотацию принимают рудный материал крупностью 70-85 % - 0,074 мм. Следовательно, оптимальный режим

измельчения в центробежно-планетарной мельнице 5 минут, в шаровой мельнице 60 минут.



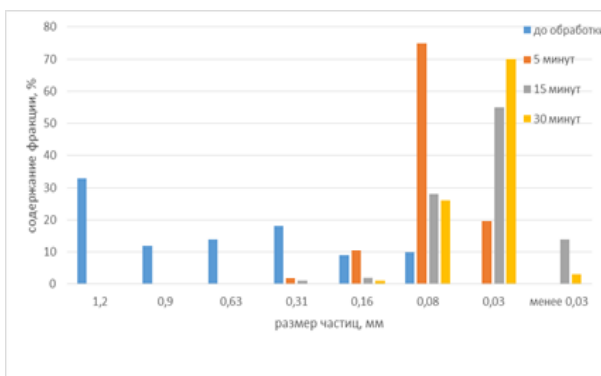
а



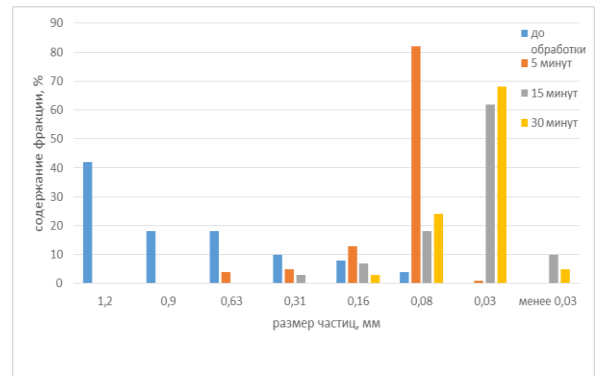
б

а - месторождения Шатырколь до и после измельчения в шаровой мельнице;
 б - месторождения Иртыш до и после измельчения в шаровой мельнице

Рисунок 24 – Фракционный состав руды



а



б

а - месторождения Шатырколь до и после измельчения в центробежно-планетарной мельнице;
 б - месторождения Иртыш до и после измельчения в центробежно-планетарной мельнице

Рисунок 25 - Фракционный состав руды

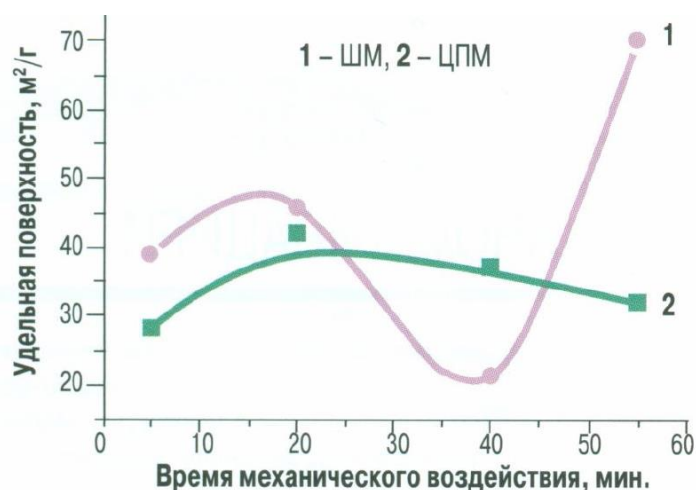


Рисунок 26 – Изменение удельной поверхности руды от времени механической обработки

1 – шаровая мельница; 2 – центробежно планетарная мельница

Считается, что давление в объеме ограниченного площадью контакта порошкового материала и шара при механической обработке во всех точках одинаково. В то же время, если рассматривать систему, представленную дискретными телами, где задаваемые напряжения выше минимальных значений, порошковый материал перестает работать как упругое тело и переходит в область вызывающих пластическую деформацию [92].

В теории уплотнения используют три типа моделей, представляющих формовочную смесь как сыпучевязкое, упруго-вязкопластичное и дискретное тела. Классическое представление о плотной упаковке полифракционных зерен в замкнутом объеме заключается в том, что мелкие зерна укладываются между крупными, не раздвигая их. В практике известно, что только подбором различных фракций с большим интервалом размеров можно получить плотные укладки — до 95 % от теоретической. Зерна самой крупной фракции образуют скелет, пустоты которого заполняются следующей фракцией, новые пустоты могут заполняться еще более мелкой фракцией.

При тонком измельчении, когда значение радиусов зерен тонкой и крупной фракций малы, происходит самоуплотнение материала, особенно при утряске и прессовании.

Как показали исследования, изменения дисперсности материала, в зависимости от степени нагружения, стадии агрегирования частиц чередуются со стадиями диспергирования. Максимальное диспергирование наблюдается при 20-30 минутах обработки, в зависимости от интенсивности. После пика дисперсности, через 30-40 минут наступает пик агрегирования частиц. Следовательно, максимальное раскрытие породы руды и соответственно, вывод металла на поверхность приходится на 10-15 минут.

Физико-химические процессы, протекающие при обработке вещества в мельнице (особенно высокой напряженности) характеризуются разрушением и пластической деформацией частиц с одновременным локальным ростом

импульса давления и температуры на ударно-фрикционных контактах. На рентгенограммах образцов (рисунки 27, 28) отмечено явление аморфизации значительной части минеральной составляющей руды. Помимо аморфизации основных окристаллизованных фаз идентифицируются пики железа, натираемого со стенок размольных барабанов и мелющих тел. С увеличением времени механической обработки степень аморфизации материала растет, и даже пики железа становятся трудно идентифицируемыми.

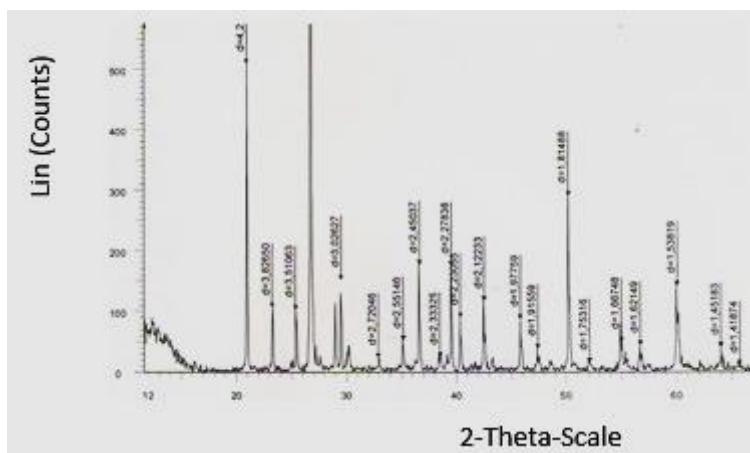


Рисунок 27 – Рентгенограмма рудного материала до механической обработки

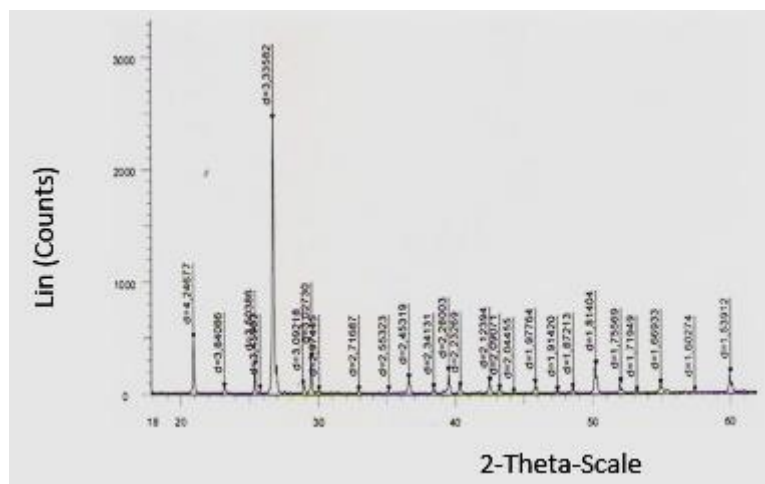


Рисунок 27 – Рентгенограмма рудного материала после механической обработки

Параметры тонкой кристаллической структуры рассчитывали из полуширины профиля интенсивности дифракционных пиков для времен механической активации 60, 120 и 200 минут. Полученный размер блоков составил: 83 нм (60 минут), 61 нм (120 минут) и 46 нм (200 минут); соответствующие данные для натертых частиц железа составили 24, 19 и 12 нм (рисунок 28).

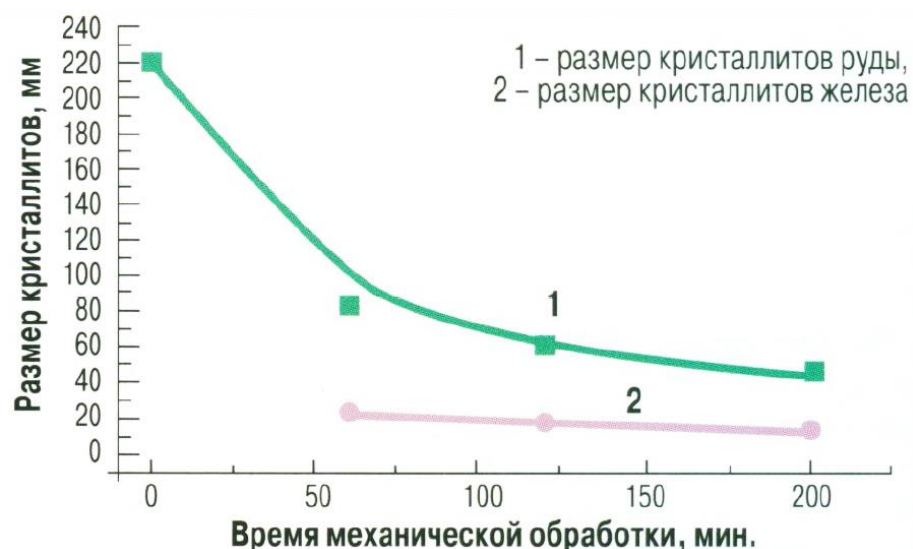


Рисунок 28 – Зависимость размеров кристаллитов от времени механической активации

Заметные изменения в кристаллической структуре частиц наблюдаются после 40 минут механической обработки, в этом случае размер кристаллических блоков менее 100 (исходный ~ 200).

Анализ результатов рентгенофазового анализа показал, что образцы прошедшие длительную механическую обработку, по многим полученным параметрам отличаются от активированных в течение короткого времени, следовательно, обладают другими физическими, химическими и технологическими свойствами, что важно учитывать при обогащении руд. Степень нарушения кристаллической структуры является основополагающим фактором изменения физических и химических свойств минералов: чем ниже степень совершенства кристаллической структуры, тем изменчивее его технологические свойства.

Тонкое измельчение в технологических процессах может иметь как положительный, так и отрицательный эффект.

Положительное влияние тонкого измельчения возникает при обогащении тонко-вкрапленных руд и позволяет расширить сырьевую базу посредством их вовлечения в переработку, через раскрытие сростков. В таких случаях достаточно высокая степень извлечения минералов достигается только при крупности частиц менее 40 мкм с высоким содержанием ценных компонентов. Например, авторы [93] показывают извлечение меди в продукт крупностью менее 20 мкм до 40 %.

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.

Таким образом, измельчение руды ударным воздействием позволяет реализовать разрушение минералов по местам срастания минералов. При

ударе образуются макро- и микротрещины по линиям срастания минералов, по которым происходит разрушение, то есть метод разрушения обладает высокой селективностью раскрытия при более грубом помоле, что имеет решающее значение при дальнейшем обогащении и позволяет начинать его на более ранних стадиях измельчения (при большей крупности). При этом, измельчение ведется всухую, что значительно снижает затраты на рудоподготовку.

Отрицательным моментом измельчения минералов в мельницах высокой напряженности, является эффект переизмельчения.

4.2 Моделирование и оптимизация шламового выхода при механоактивации медной руды

Одним из первых этапов обработки руды является измельчение, в процессе которого происходитшламообразование, которое оказывает негативное влияние для дальнейшего металлургического передела. К примеру, переизмельченная руда ухудшает процесс пенной флотации, это связано с тем, что наночастицы очень плохо разделяются, более того они предотвращают флотацию более крупного размера частиц. Существуют специфические реагенты, которые уменьшают отрицательное влияние микронных частиц, но они влекут за собой дополнительные финансовые расходы, в связи с этим целесообразна минимизация шламового продукта уже при первой обработке руды [52].

Наиболее показательным методом, позволяющим предсказать минимизацию шламового выхода в процессе механоактивации, является моделирование и оптимизация этого процесса.

Математическая обработка проводилась на Шатыркольской руде, т.к. из раздела 4.1 видно, что руды обоих месторождений измельчаются до нужной фракции за одинаковое время. Для построения математической модели были выбраны следующие три независимые переменные, три основных фактора, влияющие на исследуемый процесс:

- отношение мелющих шаров к массе руды (X_1);
- скорость процесса механообработки (X_2);
- время помола (X_3).

Конечной целью разработки математической модели является определение оптимальных условий протекания процесса. Критерием оптимизации является Y в %: минимальный выход шламового продукта в процессе механоактивации.

Граничные условия механоактивации представлены в таблице 19.

Известно, что необходимое количество опытов N при полном факторном эксперименте (ПФЭ) [94] определяется по уравнению:

$$N = n^k, \quad (35)$$

где n – количество уровней;
 k – число факторов, т. е. необходимое число опытов $N = 2^3 = 8$.

Таблица 19 - Граничные условия механоактивации медной руды

Условия процесса	X_1 (т:т)	X_2 (об/мин)	X_3 (сек)
Нижний уровень	1:2	200	240
Верхний уровень	1:4	400	900

Полное уравнение регрессии запишется в виде:

$$Y = \bar{Y}_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3, \quad (36)$$

где b – коэффициенты уравнения регрессии;
 \bar{Y}_0 – свободный член уравнения регрессии, определяемый по формуле:

$$Y_0 = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{Y}_j}{N} = 24,991 \quad (37)$$

Расширенная матрица планирования ПФЭ (полного факторного эксперимента) и результаты 8 опытов двух параллельных экспериментов для процесса механоактивации приведены в таблице 20.

Таблица 20 - Расширенная матрица полного факторного эксперимента

	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	Y_1	Y_2	\bar{Y}
1	+	+	+	+	+	+	+	60,15	59,96	60,055
2	-	+	+	-	-	+	-	30,9	29,84	30,37
3	-	-	+	+	-	-	+	22,8	21,68	22,24
4	-	+	-	-	+	-	+	28,81	29,02	28,915
5	+	+	-	+	-	-	-	36,36	35,98	36,17
6	+	-	-	-	-	+	+	20,80	19,83	20,315
7	+	-	+	-	+	+	-	52,65	53,01	52,83
8	-	-	-	+	+	+	-	23,21	22,42	22,815
$Y_0 = 34,213$										

Коэффициенты уравнения регрессии определяли по уравнению:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij} Y_i}{N} \quad (38)$$

Значения b_j составили величины:

$$b_1 = 8,128 \quad b_2 = 7,160 \quad b_{13} = 11,104 \quad b_{123} = -1,337$$

$$b_2 = 4,663 \quad b_{12} = 1,106 \quad b_{23} = 12,77$$

Уравнение регрессии (математическая модель) примет вид:

$$Y = 34,213 + 8,128X_1 + 4,663X_2 + 7,16X_3 + 1,106X_1X_2 + 11,104X_1X_3 + 12,77X_2X_3 - 1,337X_1X_2X_3 \quad (39)$$

Значимость коэффициентов уравнения регрессии проверялась для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента [94]. Исключение из уравнения регрессии незначимого коэффициента не скажется на остальных коэффициентах.

Дисперсия коэффициентов (S_{bj}) и воспроизводимости ($S_{\text{восп}}$) рассчитывались по выражениям:

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{восп}}}{\sqrt{N}}, \quad (40)$$

где N – количество опытов ($N = 8$).

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}}, \quad (41)$$

где S_j^2 – дисперсия единичного измерения, определяемая по формуле:

$$S_j^2 = (Y_{1j} - \bar{Y})^2 + (Y_{11j} - \bar{Y})^2 \quad (42)$$

Рассчитанные величины дисперсии равны следующим значениям:

$$\begin{array}{llll} S_1^2 = 0,018 & S_4^2 = 0,022 & S_7^2 = 0,064 & S_{\text{воспр}} = 0,4637 \\ S_2^2 = 0,56 & S_5^2 = 0,072 & S_8^2 = 0,312 & S_{bj} = 0,163 \\ S_3^2 = 0,626 & S_6^2 = 0,046 & & \end{array}$$

Оценку значимости коэффициентов проводили по критерию Стьюдента [94]:

$$t_j = \left| \frac{b_j}{S_{bj}} \right| \quad (43)$$

в сопоставлении со справочным табличным его значением $t_{\text{кр. табл.}} = 2,31$ для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы

$$f = N(m - 1), \quad (44)$$

где $m = 2$ – количество параллельных опытов ($m = 2$ и $f = 8(2 - 1) = 8$).

Если t_j больше $t_{кр. табл.}$, то этот коэффициент значим.

$t_1 = 49,865$ – значим; $t_{12} = 0,391$ – не значим; $t_{123} = 8,202$ – значим;
 $t_2 = 28,607$ – значим; $t_{13} = 68,122$ – значим;
 $t_3 = 2,531$ – значим; $t_{23} = 78,343$ – значим.

Следовательно, из уравнения регрессии (математической модели) исключаем незначимый член:

$$Y = 34,213 + 8,128X_1 + 4,663X_2 + 7,16X_3 + 11,104 X_1X_3 + 12,77X_2X_3 - 1,337X_1X_2X_3 \quad (45)$$

Проверку адекватности полученного уравнения проводили по критерию Фишера:

$$F = S_{ост.}^2 / S_{воспр.}^2 \quad (46)$$

$$S_{ост.}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}{N - L}, \quad (47)$$

где:

L – количество значимых коэффициентов: $L = 7$.

$(Y_1 - \bar{Y})^2 = 0,009$	$(Y_5 - \bar{Y})^2 = 0,036$	$S_{ост.}^2 = 0,860 / (8 - 7) = 0,860$
$(Y_2 - \bar{Y})^2 = 0,28$	$(Y_6 - \bar{Y})^2 = 0,023$	$F = 0,860 / 0,4637^2 = 4,00$
$(Y_3 - \bar{Y})^2 = 0,313$	$(Y_7 - \bar{Y})^2 = 0,032$	
$(Y_4 - \bar{Y})^2 = 0,011$	$(Y_8 - \bar{Y})^2 = 0,156$	

Табулированное значение критерия Фишера для $p = 0,05$, $f_1 = N - L = 1$, $f_2 = N(m - 1) = 8$:

$$F(f_1, f_2) = 5,3 \quad (48)$$

где p – уровень значимости;

f_1 – число степеней свободы дисперсии адекватности;

f_2 – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

Если рассчитанные значения F оказываются меньше табличного ($4,00 < 5,3$), то уравнение адекватно эксперименту.

Полученное уравнение регрессии с достаточной точностью описывает процесс минимизации шламовыделения при механоактивации руды в заданных пределах измерения трех параметров, и, следовательно, данная математическая модель может быть использована для нахождения оптимальных условий процесса.

На основе разработанной адекватной математической модели (рисунок 29), используя программу оптимизации исследуемого технологического

процесса и язык программирования DELPHI 7.0., проведена его оптимизация и получены оптимальные условия для минимального выделения микронной фракции руды при методе механоактивации: $X_1 = 1:2$; $X_2 = 200,07$; $X_3 = 240,11$ (рисунок 30). При этом минимальный выход шламового продукта составит 20,83 %.

Form1

Расширенная матрица полного факторного эксперимента

	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	y1	y2	y
1	+	+	+	+	+	+	+	60,15	59,96	60,05
2	-	+	+	-	-	+	-	30,9	29,84	30,37
3	-	-	+	+	-	-	+	22,8	21,68	22,24
4	-	+	-	-	+	-	+	28,81	29,02	28,91
5	+	+	-	+	-	-	-	36,36	35,98	36,17
6	+	-	-	-	-	+	+	20,80	19,83	20,31
7	+	-	+	-	+	+	-	52,65	53,01	52,83
8	-	-	-	+	+	+	-	23,21	22,42	22,81
									Y0=	34,213

Козфициенты уравнения:

Вычислить условия процесса

$b_1 = 8,128$ $b_2 = 7,160$ $b_{12} = 11,104$ $b_{123} = -1,337$
 $b_3 = 4,663$ $b_{23} = 1,106$ $b_{23} = 12,77$

Из уравнения регрессии можно исключить незначимые члены и оно примет вид:
 $Y = 34,213 + 8,128X_1 + 4,663X_2 + 7,16X_3 + 11,104 X_1X_3 + 12,77X_2X_3 - 1,337X_1X_2X_3$

Рисунок 29 – Уравнение регрессии процесса минимизации шламовыделения при механоактивации руды

Form1

Расширенная матрица полного факторного эксперимента

	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	y1	y2	y
1	+	+	+	+	+	+	+	60,15	59,96	60,05
2	-	+	+	-	-	+	-	30,9	29,84	30,37
3	-	-	+	+	-	-	+	22,8	21,68	22,24
4	-	+	-	-	+	-	+	28,81	29,02	28,91
5	+	+	-	+	-	-	-	36,36	35,98	36,17
6	+	-	-	-	-	+	+	20,80	19,83	20,31
7	+	-	+	-	+	+	-	52,65	53,01	52,83
8	-	-	-	+	+	+	-	23,21	22,42	22,81
									Y0=	34,213

Рекомендуемые условия процесса

Выход

$X_1 = 1:4$
 $X_2 = 200,07$
 $X_3 = 240,11$
 $Y_{min} = 20,83$

Рисунок 30 – Оптимизация процесса минимизации шламовыделения при механоактивации руды

Выводы по 4 главе

Были сопоставлены два типа мельниц: шаровая и центробежно-планетарная. Опытным путем было установлено, что в центробежно-планетарной мельнице измельчение до нужной фракции проходит в 12 раз эффективней и быстрее, чем в шаровой мельнице. Так, основная масса руды после измельчения представлена частицами от 0,1 до 1 мм после обработки в шаровой мельнице в течение 60 минут, в то время как после обработки в ЦПМ в течение 5 минут более 70 % руды месторождения Шатырколь, и более 80 % руды месторождения Иртыш измельчалась до крупности - 0,074 мм.

При моделировании и оптимизации шламового выхода после механоактивации медной руды использовали язык программирования DELPHI 7.0. с возможностью задания следующих граничных условий процесса: отношение мелющих шаров к массе руды (X_1) от 1:2 до 1:4; скорость процесса механообработки (X_2) от 200 до 400 об/мин; время помола (X_3) от 240 до 900 секунд. В результате установлены оптимальные условия для минимального выхода шламовой фракции руды при методе механоактивации:

- отношение мелющих шаров к массе руды $X_1 = 1:2$;
- скорость процесса механообработки $X_2 = 200,07$ оборотов в минуту;
- время помола $X_3 = 240,11$ секунд.

При этом минимальный выход шламового продукта составит 20,83 %.

5. Обработка оптимального режима флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора

5.1 Флотация руд месторождений Иртыш и Шатырколь

Механизм сульфирования медных минералов малахита и азурита при флотационном обогащении руд описывается в работе [95], где автор на основе теоретических расчетов (таблица 21), предлагает следующие виды реакций:

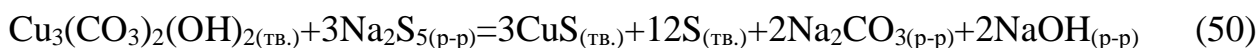
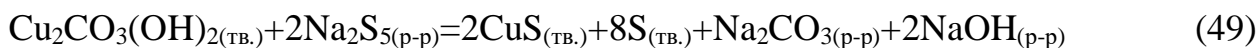


Таблица 21 – Результаты термодинамических расчетов реакций [95]

Реакция	Т,К	ΔG , кДж·моль ⁻¹
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{2(\text{тв.})} + 2\text{Na}_2\text{S}_{5(\text{р-р})} = 2\text{CuS}_{(\text{тв.})} + 8\text{S}_{(\text{тв.})} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})} + 2\text{NaOH}_{(\text{р-р})}$	298	-182
	313	-184
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2(\text{тв.})} + 3\text{Na}_2\text{S}_{5(\text{р-р})} = 3\text{CuS}_{(\text{тв.})} + 12\text{S}_{(\text{тв.})} + 2\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})} + 2\text{NaOH}_{(\text{р-р})}$	298	-300
	313	-302

В работе [96] показано влияние серы на флотационную активность минералов. В процессе совместной механической обработки окисленного рудного материала с серой в планетарной мельнице на поверхности минералов образуется налет из активированной серы, что способствует более высоким показателям флотационного обогащения.

В данной главе был подобран оптимальный режим флотации для руд месторождений Иртыш и Шатырколь.

В процессе проведения экспериментов изменялось количество подаваемого во флотацию и измельчение полисульфида и его состав.

Измельчение руды месторождения Иртыш 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: ZnSO_4 – 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; ZnSO_4 -5,3 см³ - 1,0 % раствор; время измельчения 3 минуты.

- флотация: $ZnSO_4$ – 5,3 см³ - 1,0 % раствор; бутиловый ксантогенат натрия - 1,5см³ - 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 22.

Таблица 22 – Результаты экспериментов при различном составе полисульфида

Состав полисульфида и его количество подаваемое в мельницу и флотацию	Наименован 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	100,00	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	1,644	3,54	0,624	10,47	100	100	100	100	
S-30%, NaOH-61%, СК-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	1,698	3,75	0,846	11,61	100	100	100	100	
S-30%, NaOH-61%, СК -9% в мельницу 10 см ³ - 0,5% р-р во флотацию 7,2 см ³ - 0,5% р-р	Концентрат	34,012	4,46	4,34	1,59	26,08	89,84	39,75	73,2	76,72	83,4
	Хвосты	65,988	0,26	3,39	0,3	4,08	10,16	60,25	26,8	23,28	
	Питание	100	1,688	3,71	0,739	11,56	100	100	100	100	
S-36%, NaOH-54%, СК -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	2,134	3,87	0,732	12,22	100	100	100	100	
S-44%, NaOH-44%, СК -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	2,131	3,77	0,709	11,86	100	100	100	100	
S-44%, NaOH-44%, СК -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	1,695	3,76	0,659	11,75	100	100	100	100	
S-50%, NaOH-25%, СК -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	66,087	0,18	3,28	0,36	3,16	11,77	59,61	38,51	29,41	
	Питание	100	1,01	3,63	0,61	7,100	100	100	100	100	

Приведенные результаты показали, что использование синтетического полисульфида в качестве заменителя сернистого натрия позволяет повысить

извлечение в концентрат меди на 8,98 % (опыт 5) и повысить индекс селективности на 1,7 % (опыт 7). Для определения значимости влияния составных частей полисульфида и его расхода на флотацию был выполнен корреляционный анализ. На первом этапе проводилось определение влияния составляющих полисульфида и его количества на извлечение в концентрат меди, цинка и селективность. Результаты анализа с использованием критерия Фишера приведены в таблице 23.

Таблица 23 - Результаты расчета коэффициентов корреляции

Наименование показателя	Коэффициенты корреляции K_n		
	Извлечение в концентрат		Селективность
	Cu	Zn	
Количество S в полисульфиде	0,89	0,61	0,85
Количество NaOH в полисульфиде	0,84	0,81	0,93
Количество СК в полисульфиде	0,84	0,79	0,91
Количество H ₂ O в полисульфиде	0,07	0,12	0,10
Количество полисульфида, подаваемого в измельчение	0,66	0,83	0,80
Количество полисульфида, подаваемого во флотацию	0,71	0,87	0,85

Представленные данные показывают, что наибольшее влияние на извлечение меди в концентрат оказывает количество серы в полисульфиде K_s - 0,89. Данное увеличение извлечения меди объясняется введением в пульпу в процессе измельчения с полисульфидом активных атомов серы, которые обладая сродством с кристаллической решеткой сульфидных минералов, образуют совместно с незамещенными в решетке атомами серы поверхностные серообогащенные слои – тиоцепи. Образующиеся тиоцепи увеличивают гидрофобность минералов меди и цинка, повышая тем самым их флотируемость [97].

Количество в полисульфиде едкого натрия и сульфоновой кислоты на извлечение меди оказывает меньшее влияние, чем количество серы. Менее значимое влияние на извлечение меди оказывает количество подаваемого полисульфида в измельчение $K_{изм}$ - 0,66. Количество полисульфида, подаваемого во флотацию, оказывает большее влияние на извлечение меди $K_{флот}$ - 0,71, чем количество полисульфида, подаваемого в измельчение. На селективность процесса оказывает максимальное влияние количество в

полисульфиде едкого натрия $K_{NaOH} = 0,93$. На втором месте по влиянию стоит количество в полисульфиде сульфоновой кислоты $K_{инт} = 0,91$ и количество серы $K_s = 0,85$.

Количество подаваемого в процесс полисульфида на индекс селективности влияет следующим образом:

- на первом месте по влиянию стоит количество полисульфида, подаваемого во флотацию $K_{флот} = 0,85$ и далее количество полисульфида, подаваемого в измельчение $K_{изм} = 0,80$;

- количество воды, используемой для приготовления полисульфида на извлечение меди и селективность влияния не оказывает.

Наличие положительных значений приведенных коэффициентов указывает на положительное влияние увеличения содержания перечисленных компонентов в полисульфиде и увеличение его расхода в процесс. Проведенный анализ позволяет определить влияние составляющих полисульфида на извлечение меди и селективность, не давая представления о влиянии соотношения составляющих полисульфида на основные технологические показатели флотационного обогащения.

Для получения общего представления о влиянии соотношения между составляющими полисульфида на извлечение в концентрат меди, цинка и индекс селективности была составлена таблица 24.

Таблица 24 – Соотношение компонентов и показатели процесса

Отношение количества компонентов, входящих в состав полисульфида	Извлечение в концентрат %		Индекс селективности
	Cu	Zn	
S/NaOH			
2	88,23	40,39	82,1
1,71	85,90	40,48	80,79
1	86,69	32,92	85,4
0,67	94,28	46,82	81,9
0,49	89,84	39,75	83,4
0,38	83,46	40,60	79,37
0	50,76	62,56	49,00
S/СК			
3,33	89,84	39,75	83,4
3,60	94,28	46,82	81,9
3,67	86,69	32,92	85,4
8,33	88,23	40,39	82,1
2,50	83,46	40,60	79,37
12,00	85,90	40,48	80,79
0,00	50,76	62,56	49,00

Продолжение таблицы 24.

Отношение количества компонентов, входящих в состав полисульфида	Извлечение в концентрат %		Индекс селективности
	Cu	Zn	
NaOH/ СК			
6,78	89,84	39,75	83,4
5,40	94,28	46,82	81,9
3,67	86,69	32,92	85,4
4,17	88,23	40,39	82,1
6,50	83,46	40,60	79,37
7,00	85,90	40,48	80,79
0,00	50,76	62,56	49,00

Изменение извлечения меди, цинка и индекса селективности в зависимости от изменения соотношения содержания в полисульфиде серы и едкого натрия приведено на рисунке 31.

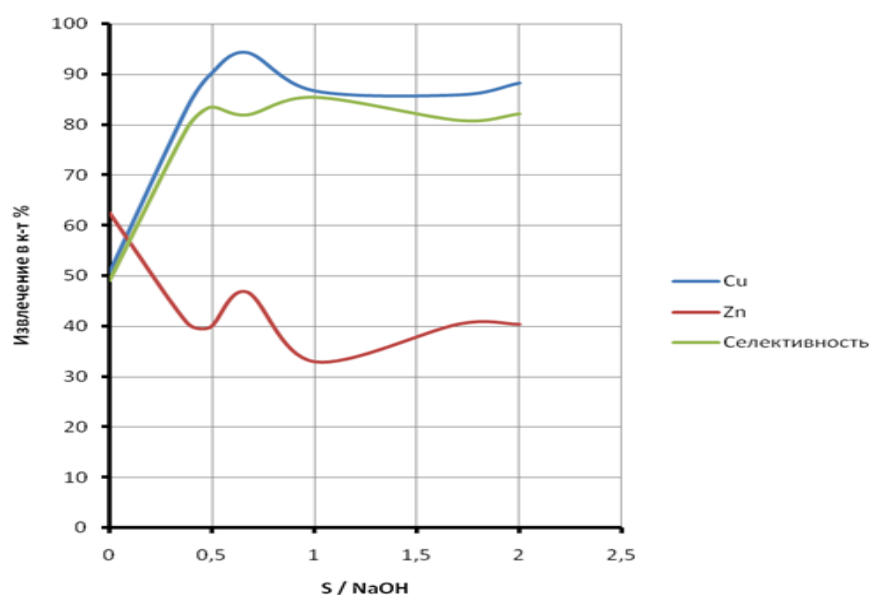


Рисунок 31 - Зависимость изменения извлечения в концентрат меди, цинка и селективности от соотношения содержания в полисульфиде серы и едкого натрия

Как видно из рисунка 31, максимальный индекс селективности 85 % достигается при соотношении серы к едкому натрию как 1:1,1. При этом извлечение меди составляет 87 % и извлечение цинка 32,5 %. Максимальное извлечение меди 95 % достигается при соотношении 1:0,6, при этом извлечение цинка составляет 47 % и индекс селективности 81 %. Зависимости изменения извлечения меди, цинка и селективности от изменения соотношения S/СК и NaOH/СК приведены на рисунках 32 и 33.

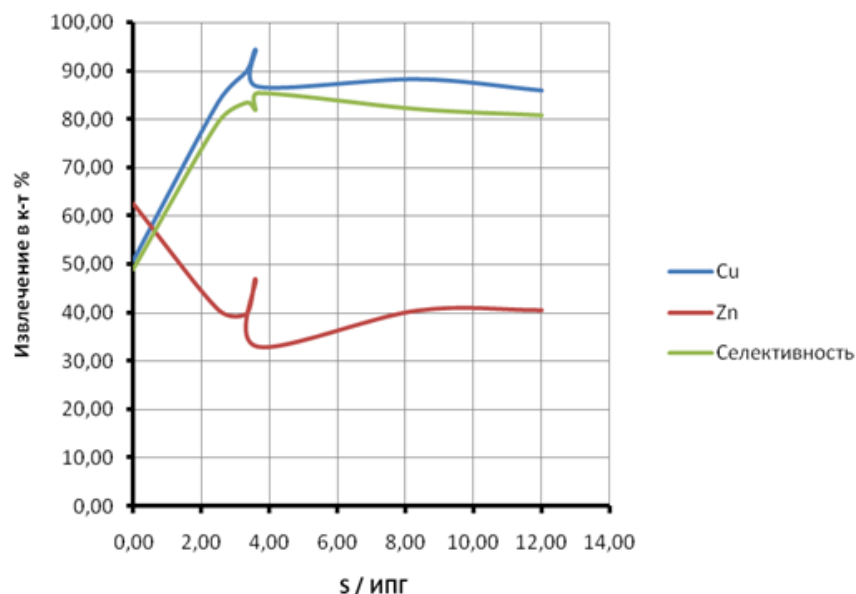


Рисунок 32 - Зависимость изменения извлечения в концентрат меди, цинка и селективности от соотношения содержания в полисульфиде серы и сульфоновой кислоты

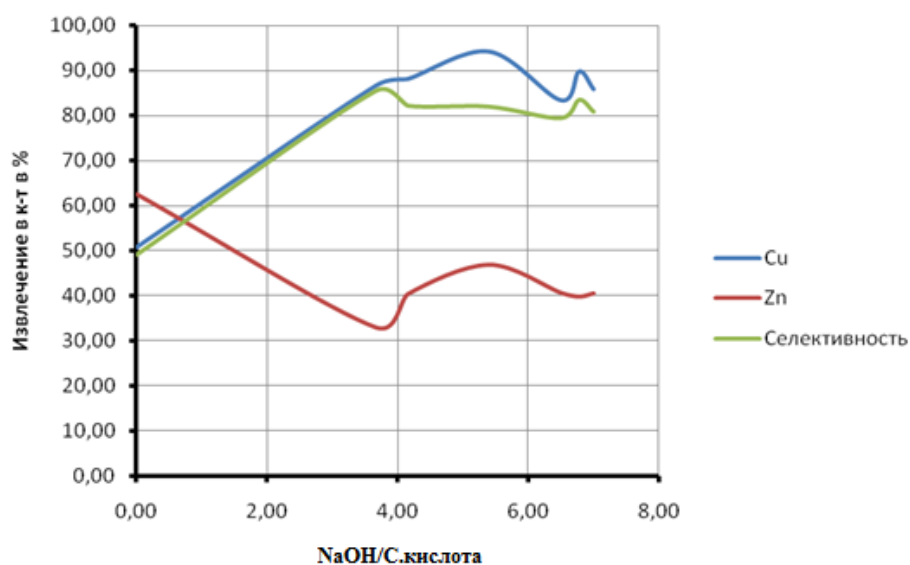


Рисунок 33 – Зависимость изменения извлечения в концентрат меди, цинка и селективности от соотношения содержания в полисульфиде едкого натрия и сульфоновой кислоты

Как видно из зависимостей рисунках 32 и 33, кроме указанных соотношений на извлечение в концентрат меди, цинка и селективность оказывают влияние другие факторы, не учтенные в данных графиках. Для

определения влияния соотношения составляющих полисульфида и его количества, подаваемого в процесс, был повторно выполнен корреляционный анализ. Результаты расчета коэффициентов корреляции приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты расчета коэффициентов корреляции

Наименование показателя	Коэффициенты корреляции		
	Извлечение в концентрат		Селективность
	Cu	Zn	
S/NaOH	0,52	0,38	0,50
S/ СК	0,44	0,28	0,41
NaOH/ СК	0,91	0,75	0,94
Количество полисульфида, подаваемого в измельчение	0,66	0,83	0,80
Количество полисульфида, подаваемого во флотацию	0,71	0,87	0,85

Как видно из расчета, наибольшее влияние на извлечение меди и селективность оказывает отношение NaOH / СК $K_{\text{NaOH/СК}}=0,91, 0,94$. Исходя из результатов анализа, можно сделать вывод, что синтезированный полисульфид должен иметь соотношение NaOH / СК больше чем 7, но не более 8,0, так как увеличение доли едкого натрия приведет к снижению доли серы. При соотношении NaOH / СК как 1:7,5 соотношение S/NaOH будет 1:1,05. Данное соотношение позволит получить более высокое извлечение меди и более высокую селективность. Однако, несмотря на вышеизложенные результаты, применение СК в производственных условиях является экономически нецелесообразным, это связано с достаточно высокой ценой сульфоновой кислоты. В связи с этим, были проведены серии экспериментов без добавки СК при варьировании концентрации полисульфида натрия по аналогичному технологическому режиму. Оценка флотационной активности рассматривалась только по содержанию и извлечению меди в концентрат.

В таблицах 26-29 приведен расход синтетического сульфидизатора без использования СК для руд обоих месторождений и результаты флотации.

Таблица 26 - Расход сульфидизатора на измельчение и флотационный процесс рудного материала Иртышского месторождения

№ опыта	Сульфидизатор	Подача сульфидизатора на измельчение, см ³	Подача сульфидизатора во флотацию, см ³
1	-	-	-
2	Na ₂ S - 0,5% раствор	5	10
3	Na ₂ S _n (S 1:1 NaOH) - 0,5% раствор	5	3
4	Na ₂ S _n (S 1:1 NaOH) - 0,5% раствор	10	7
5	Na ₂ S _n (S 2:1 NaOH) - 0,5% раствор	10	7
6	Na ₂ S _n (S 2:1 NaOH) - 0,5% раствор	5	3
7	Na ₂ S _n (S 3:1 NaOH) - 0,5% раствор	10	7
8	Na ₂ S _n (S 3:1 NaOH) - 0,5% раствор	5	3

Таблица 27 – Результаты экспериментов флотации руды месторождения Иртыш.

№ опыта	Наименование продукта	выход в %	Содержание %	Извлечение %
			Cu	Cu
1	Концентрат	40,21	2,20	50,76
	Хвосты	59,79	1,32	49,24
2	Концентрат	29,64	4,2	86,44
	Хвосты	70,36	0,24	13,56
3	Концентрат	32,18	4,32	86,78
	Хвосты	67,82	0,37	13,22
4	Концентрат	37,25	4,21	85,91
	Хвосты	62,75	0,31	14,09
5	Концентрат	39,05	4,44	88,71
	Хвосты	60,95	0,11	11,29
6	Концентрат	36,41	4,18	87,10
	Хвосты	63,59	0,32	12,9
7	Концентрат	34,51	4,25	86,92
	Хвосты	65,49	0,33	13,08
8	Концентрат	38,26	4,11	87,31
	Хвосты	61,74	0,41	12,69

Как видно из приведенных результатов, использование синтетического полисульфида в качестве заменителя сернистого натрия позволяет повысить извлечение в концентрат меди на 2,27 % (опыт 5).

В таблице 28 представлен расход сульфидизатора на измельчение и флотационный процесс руды месторождения Шатырколь. Результаты экспериментов флотации Шатыркольской руды представлены в таблице 29.

Таблица 28 - Расход сульфидизатора на измельчение и флотационный процесс рудного материала Шатыркольского месторождения.

№ опыта	Сульфидизатор	Подача сульфидизатора на измельчение, см ³	Подача сульфидизатора во флотацию, см ³
1	-	-	-
2	Na ₂ S - 0,5% раствор	3	6
3	Na ₂ S _n (S 1:1 NaOH) - 0,5% раствор	3	6
4	Na ₂ S _n (S 1:1 NaOH) - 0,5% раствор	1,5	3
5	Na ₂ S _n (S 2:1 NaOH) - 0,5% раствор	3	6
6	Na ₂ S _n (S 2:1 NaOH) - 0,5% раствор	1,5	3
7	Na ₂ S _n (S 3:1 NaOH) - 0,5% раствор	3	6
8	Na ₂ S _n (S 3:1 NaOH) - 0,5% раствор	1,5	3

Таблица 29 – Результаты экспериментов флотации руды месторождения Шатырколь.

№ опытов	Наименован продукта	Выход в %	Содержание %	Извлечение %
			Cu	Cu
1	Концентрат	42,14	3,25	45,81
	Хвосты	57,86	1,81	54,19
2	Концентрат	32,18	3,86	91,5
	Хвосты	67,82	0,48	8,5
3	Концентрат	30,25	4,22	91,61
	Хвосты	69,75	0,33	8,39

Продолжение таблицы 29.

№ опытов	Наименован продукта	Выход в %	Содержание	Извлечение
			% Cu	% Cu
4	Концентрат	28,92	4,37	92,71
	Хвосты	71,08	0,29	7,29
5	Концентрат	34,27	4,77	93,22
	Хвосты	65,73	0,14	6,78
6	Концентрат	38,51	4,50	92,90
	Хвосты	61,49	0,21	7,1
7	Концентрат	39,65	4,28	89,71
	Хвосты	60,35	0,62	11,29
8	Концентрат	34,67	3,82	88,33
	Хвосты	65,33	0,24	8,67

Согласно приведенным результатам, наилучшее извлечение меди из Шатыркольской руды с помощью синтетического полисульфида составляет 93,22 %, а при использовании классического сульфидизатора 91,5 %, т.е. извлечение повысилось на 1,72 %.

5.2 Изучение кинетики флотационного процесса

Пенная флотация представляет собой весьма универсальный метод физического разделения частиц на основе различия в способности пузырьков воздуха избирательно прилипать к определенным минеральным поверхностям в пульпе [98]. Это сложный процесс, который включает взаимодействия трех фаз (газа, жидкости и твердого тела) [99]. Как правило, считается, что для повышения эффективности флотации необходимо заниматься регулированием поверхностных свойств разделяемых минералов за счет применяемых флотореагентов или каких-либо внешних энергетических воздействий [100, 101]. Но кроме этого, во флотации важную роль играет скорость, так как она определяет ряд значимых факторов. Это, во-первых, экономичность процесса, к которой относится рентабельность извлекаемого сырья и затраты непосредственно на химические реагенты, используемые в процессе. Во-вторых, это технологические факторы, такие как селективность извлекаемого компонента, определение оптимального реагентного режима, времени флотации и аппаратурной составляющей. Зная зависимости между экономичностью и технологичностью, можно промышленный процесс частично или полностью автоматизировать.

Как правило, скорость флотационного процесса характеризуется количеством извлечения минерала в определенную единицу времени, т.е. продолжительностью (в минутах), необходимой для получения определённого

процента извлечения. В некоторых случаях скорость флотации вычисляется как средняя скорость процесса, согласно уравнению (51).

$$V_{cp} = \frac{\varepsilon}{t} \quad (51)$$

где, ε – извлечение, %; t – время флотации, мин.

(51) является простой формулой для расчета средней скорости флотации, не всегда корректно и точно оценивает и дает правильную характеристику процесса. Это связано с тем, что не учитываются некоторые временные показатели, которые являются во многом определяющими факторами процесса [102]. (51) не показывает скорость изменения флотации в пределах времени Δt : как быстро или как медленно будут флотироваться частицы извлекаемого компонента, ускоряется или замедляется их извлечение к концу.

В целях более точной и корректной характеристики процесса, нужно определять скорость флотации, снимая обогащенный пенный продукт в течение равных отрезков временного периода в отдельные сосуды, далее пена отстаивается определенное время, когда происходит разделение жидкой и твердой фаз, затем удаляются излишки водной массы. После этого концентрат для сушки помещают в сушильные шкафы и при определенной температуре доводят до полной обезвоженности, потом определяют вес полученных порций концентратов и содержание в них флотируемого минерала.

Качественной оценки скорости флотации для одного и того же исходного материала в различных условиях недостаточно. Необходимо иметь возможность количественного суждения о скорости флотации, что можно делать, анализируя результаты флотационного процесса. Например, используя уравнения скорости флотации Белоглазова К.В. [103]:

$$\ln \frac{1}{1-\varepsilon} = kt \quad (52)$$

где, ε – извлечение, %;

k – константа, учитывающая прочность прилипания пузырьков, параметр машины, количество пузырьков;

t – продолжительность флотации, мин;

$\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$ – коэффициент удельной скорости флотации.

После расчета строится график кривых изменения скорости флотации, построенный в координатах $(t - \ln \frac{1}{1-\varepsilon})$.

Изучение кинетики флотационного процесса проводилось на рудах месторождений Иртыш и Шатырколь, методика проведения экспериментов описана в пункте 2.2.2 настоящей диссертации.

Результаты кинетики флотационного процесса приведены ниже.

Результаты исследований опыта без использования сульфидизатора, с использованием классического и полисульфида натрия для руды месторождения Иртыш приведены в таблицах 30-32.

Таблица 30. Результаты исследований нулевого опыта без использования сульфидизатора для руды месторождения Иртыш

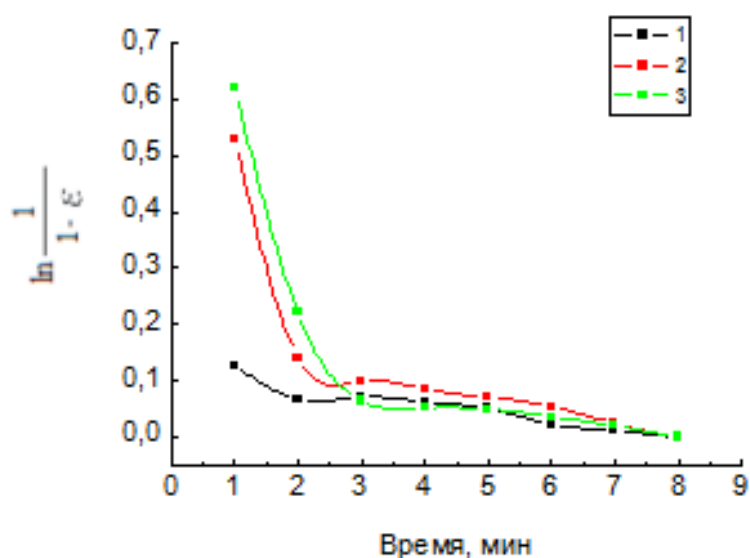
Время снятия концентрата, мин	Средний выход концентрата в минуту		Извлечение Cu, %.	Среднее извлечение Cu, %.	$\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$
	г	%			
1	4,23	4,86	12,0	5,12	0,127
2			7,2		0,067
3			6,9		0,071
4			6,2		0,063
5			5,1		0,051
6			2,4		0,023
7			1,2		0,011
8			0		0

Таблица 31. Результаты исследований базового опыта с использованием классического сульфидизатора для руды месторождения Иртыш

Время снятия концентрата, мин	Средний выход концентрата в минуту		Извлечение Cu, %	Среднее извлечение Cu, %	$\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$
	г	%			
1	3,17	3,65	41,27	10,92	0,53
2			13,58		0,14
3			9,60		0,10
4			8,21		0,085
5			6,88		0,071
6			5,31		0,054
7			2,51		0,024
8			0		0

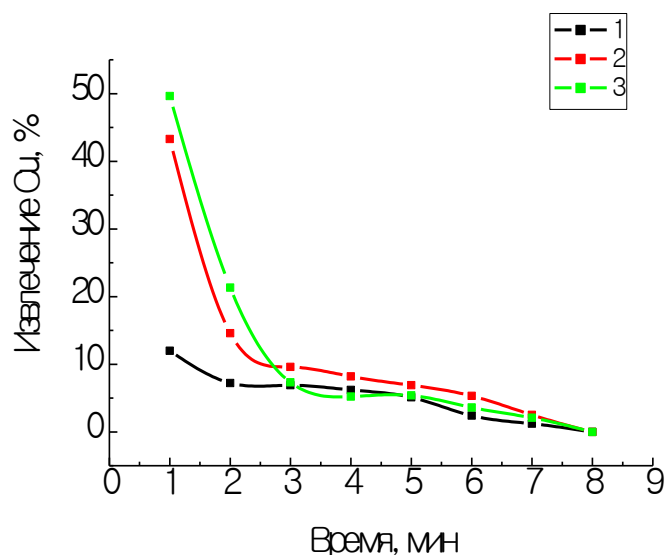
Таблица 32. Результаты исследований опыта с использованием синтетического сульфидизатора для руды месторождения Иртыш

Время снятия концентрата, мин	Средний выход концентрата в минуту		Извлечение Cu, %	Среднее извлечение Cu, %	$\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$
	г	%			
1	4,55	5,23	46,62	11,19	0,62
2			20,32		0,22
3			6,30		0,064
4			5,2		0,052
5			5,4		0,050
6			3,6		0,036
7			2,1		0,020
8			0		0



- 1 – флотация без использования сульфидизатора; 2 – флотация с использованием классического сульфидизатора;
 2 – флотация с использованием синтетического сульфидизатора.

Рисунок 34. Зависимость скорости флотации от времени



1 – флотация без использования сульфидизатора; 2 – флотация с использованием классического сульфидизатора; 3 – флотация с использованием синтетического сульфидизатора

Рисунок 35 - Зависимость степени извлечения меди от времени

Как видно из рисунка 34 и 35, линия 1 показывает проведение флотационного опыта без использования сульфидизатора. Процесс шел с равномерным, но минимальным извлечением меди в концентрат, извлечение составило 41 %.

Линия 2 (рисунки 34, 35) показывает проведение флотационного опыта с использованием классического сульфидизатора, максимальная интенсивность извлечения меди на 1 минуте опыта составила 41,27 %, по окончании опыта извлечение меди составило 87,36 %.

Линия 3 (рисунки 34, 35) показывает проведение флотационного опыта с использованием синтетического полисульфида натрия, полученного механохимическим способом. Максимальное извлечение меди на первой минуте опыта составило 46,62 %, общее извлечение по окончании 8 минут составило 89,54 %.

Таким образом, использование синтетического полисульфида натрия позволило повысить извлечение меди на первых минутах опытов. Это объясняется тем, что синтетический активатор, действуя на поверхности всего минерала, создает более прочную пленку, сульфидизируя его, и тем самым, способствуя более лучшему закреплению молекул ксантогената на минерале [104].

Таким образом, удалось сопоставить и проанализировать влияние сульфидизаторов на кинетику флотационного процесса, которое заключалось в максимальном извлечении меди.

Результаты исследований опыта без использования сульфидизатора, с использованием классического и полисульфида натрия для руды месторождения Шатырколь приведены в таблицах 33-35.

Таблица 33 Результаты исследований без использования сульфидизатора для руды месторождения Шатырколь

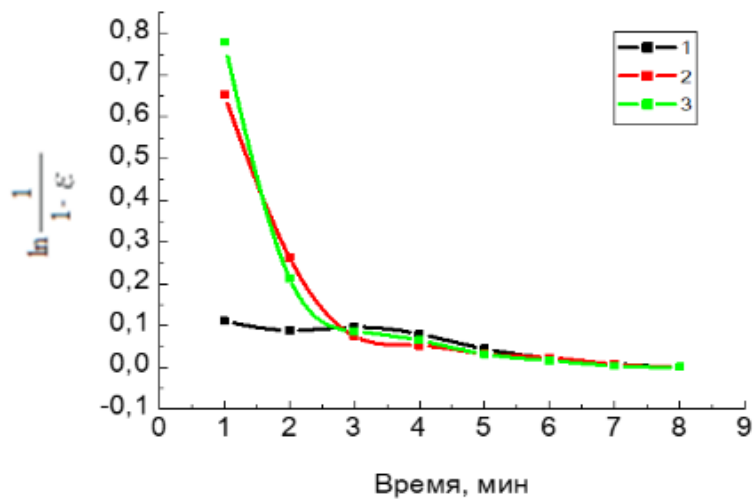
Время снятия концентрата, мин	Средний выход концентрата в минуту		Извлечение Cu, %	Среднее извлечение Cu, %	$\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$
	г	%			
1	5,02	4,62	10,72	5,37	0,11
2			8,41		0,088
3			9,21		0,096
4			7,61		0,079
5			4,39		0,044
6			1,92		0,021
7			0,75		0,0075
8			0		0

Таблица 34. Результаты исследований опыта с использованием классического сульфидизатора для руды месторождения Шатырколь

Время снятия концентрата, мин	Средний выход концентрата в минуту		Извлечение Cu, %	Среднее извлечение Cu, %	$\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$
	г	%			
1	3,51	3,78	47,98	11,23	0,653
2			23,17		0,263
3			7,26		0,075
4			5,11		0,052
5			3,24		0,032
6			2,37		0,023
7			0,78		0,007
8			0		0

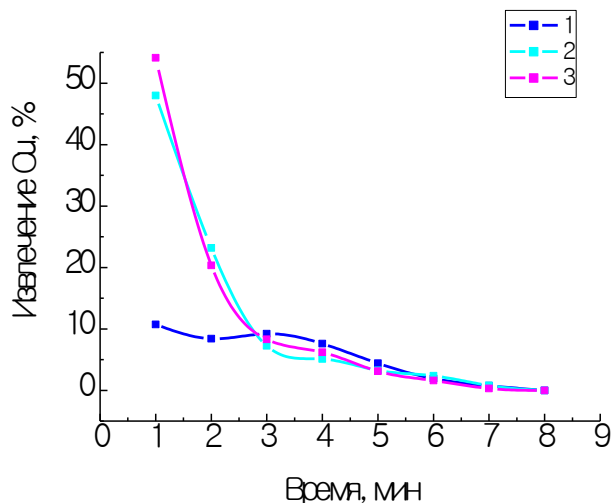
Таблица 35. Результаты исследований опыта с использованием синтетического сульфидизатора для руды месторождения Шатырколь

Время снятия концентрата, мин	Средний выход концентрата в минуту		Извлечение Cu, %	Среднее извлечение Cu, %	$\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$
	г	%			
1	4,20	5,44	54,12	11,61	0,779
2			19,32		0,214
3			8,30		0,086
4			6,2		0,064
5			3,1		0,031
6			1,6		0,016
7			0,3		0,003
8			0		0



1 – флотация без использования сульфидизатора; 2 – флотация с использованием классического сульфидизатора; 3 – флотация с использованием синтетического сульфидизатора

Рисунок 36 Зависимость скорости флотации от времени



1 – флотация без использования сульфидизатора; 2 – флотация с использованием классического сульфидизатора; 3 – флотация с использованием синтетического сульфидизатора

Рисунок 37 Зависимость степени извлечения меди от времени

Рисунки 36, 37 показывают, что при флотировании руды месторождения Шатырколь наилучший результат на первой минуте достигается с использованием синтетического полисульфида 54,12 (линия 3), в то время как при использовании классического сульфидизатора максимальное извлечение на первой минуте составляет 47,98 (линия 2), без использования сульфидизатора флотация проходит равномерно и не наблюдаются явно выраженные пики извлечения.

Тем самым был проведен анализ кинетики флотации Шатыркольской руды, и графически было показана эффективность использования полисульфида натрия.

Выводы по 5 главе

– были подобраны оптимальные режимы флотации для Иртышской и Шатыркольской руд с учетом их вещественных составов. Использование синтетического полисульфида в качестве заменителя сернистого натрия, позволило повысить извлечение в концентрат меди на 2,27 % для Иртышской руды и на 1,72 % для Шатыркольской руды;

– кинетика флотационного процесса показала, что при проведении флотационного опыта без использования сульфидизатора, на первой минуте извлечение меди в концентрат минимально, как для руды месторождения Иртыш, так и для руды месторождения Шатырколь. При использовании классического сульфидизатора, максимальная интенсивность извлечения меди на 1 минуте опыта для Иртышской руды составила 41,27 %, по окончании опыта извлечение меди для Шатыркольской руды на первой минуте составило 47,98 %. При применении синтетического полисульфида натрия, полученного механохимическим способом, максимальное извлечение меди на

первой минуте опыта для Иртышской руды составило 46,62 %, для Шатыркольской руды на первой минуте опыта извлечение составило 54,12 %.

6. Влияние механоактивации на структуру медного концентрат

В настоящее время технологический цикл получения меди на предприятиях корпорации «Казахмыс» базируется на пирометаллургическом методе, связанном с применением автогенных процессов. Основными недостатками использования пирометаллургии является высокий расход электроэнергии, образование газообразного диоксида серы, что требует создания сернокислотного производства, а также утилизации пыли и шлаков. В этой связи наиболее перспективными с экономической и экологической точки зрения выглядят гидрометаллургические процессы, которые осуществляются выщелачиванием с использованием сильных окислителей: фтора, хлора, аммиака, азотной и азотистой кислот. Преимуществ гидрометаллургических методов довольно много. Это возможность переработки бедных и сложных по составу руд, возможность комплексной переработки руд, возможность автоматизации и механизации процессов и простота аппаратного оформления. Кроме того, этот способ не требует высоких температур и отсутствует пылевынос. К плюсам гидрометаллургии можно отнести низкие затраты на потребляемую электроэнергию.

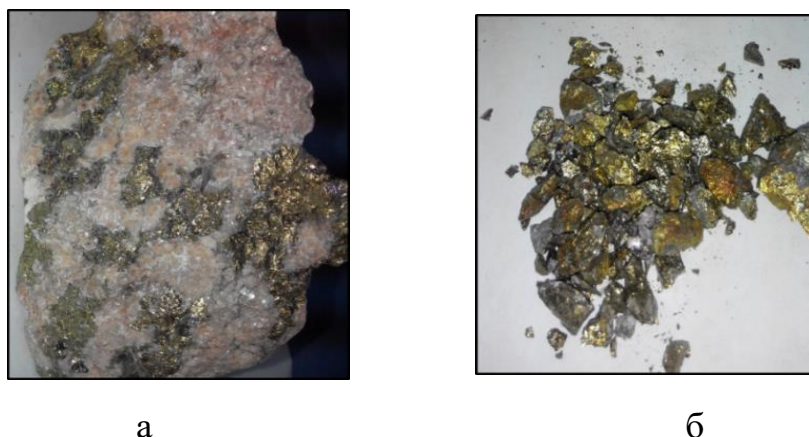
Однако, если выщелачивание оксидных минералов меди: малахита и азурита проходит достаточно просто с технической точки зрения, то выщелачивание сульфидных минералов, в частности, халькопирита, затруднено и контролируется диффузией выщелачивающего реагента к поверхности минерала, связанного с выделением серы.

Известно, что при приложении механического воздействия на твердое тело имеют место следующие элементарные физико-химические явления [105-108]:

- излучение электромагнитных волн;
- нагрев, горячие пятна;
- эмиссия электронов;
- разрушение сплошности материала и увеличение свободной поверхности вещества;
- упругие и пластические деформации, релаксация которых протекает достаточно медленно, следовательно, вещество, подвергнутое механическому воздействию, какое-то время обладает запасом «избыточной» энергии;
- возникновение точечных дефектов и дислокаций;
- разрыв химических связей, при этом образуются некомпенсированные химические связи или свободные радикалы;
- перестройка структуры (изменение кристаллической решетки, аморфизация), что приводит к изменению всех термодинамических характеристик вещества и его реакционной способности.

Изменение реакционной способности твердых материалов под влиянием диспергирования является результатом всех перечисленных выше явлений. Сульфиды металлов, являясь одним из важнейших в практическом и теоретическом отношении классов соединений, обуславливают постоянный интерес к ним со стороны исследователей. Механическая активация может

быть использована с целью ускорения процессов растворения и выщелачивания. В этой связи, в работе были проведены исследования по изучению поведения халькопирита в процессе механической активации. В качестве объекта исследований были выбраны образцы халькопирита, полученные их отделением от рудного материала (рисунок 38), следующего состава, таблица 36.



а - медьсодержащая руда; б - халькопирит, отделенный от руды

Рисунок 38 - Фотография руды с прожилками халькопирита

Таблица 36 – Результаты полуколичественного анализа минерала

Элементы	Количество, %
Fe	52,8
Cu	16,1
S	13,2
O	12,9
Ca	2,4
Si	1,2
Al	0,7

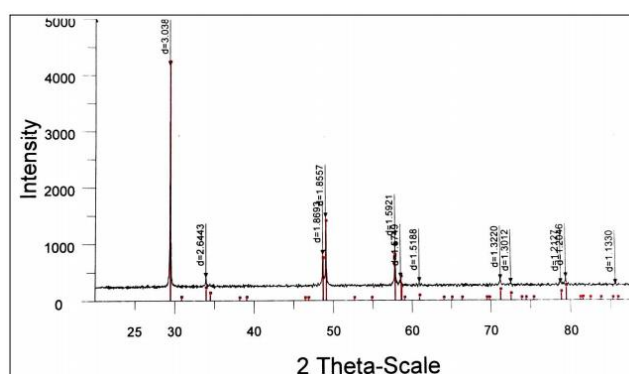


Рисунок 39 – Дифрактограмма минерала халькопирита, отделенного от рудной массы

На первом этапе исследований были проведены модельные опыты по механической обработке халькопирита в присутствии железа. Добавка элементного железа обусловлена тем, что в процессе обработки медьсодержащего сырья происходит абразивный износ стенок размольного барабана и шаров.

Оценка возможности протекания химической реакции между компонентами смеси в процессе механической обработки была проведена на основе термодинамического расчета, результаты которого представлены в таблице 37.

Таблица 37 – Результаты термодинамического расчета восстановления халькопирита элементным железом

№	Реакция	T	ΔH	ΔS	ΔG
1	$2\text{CuFeS}_2 + \text{Fe} = \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{FeS}$	100	16,035	59,525	-6,176

Согласно термодинамическому анализу, ΔG реакции имеет отрицательное значение, что свидетельствует о вероятностном характере протекания реакции. В тоже время, достаточно низкое абсолютное значение энергии Гиббса может соответствовать образованию точечных дефектов и дислокаций и перестройке структуры компонентов реакционной смеси. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают наше предположение.

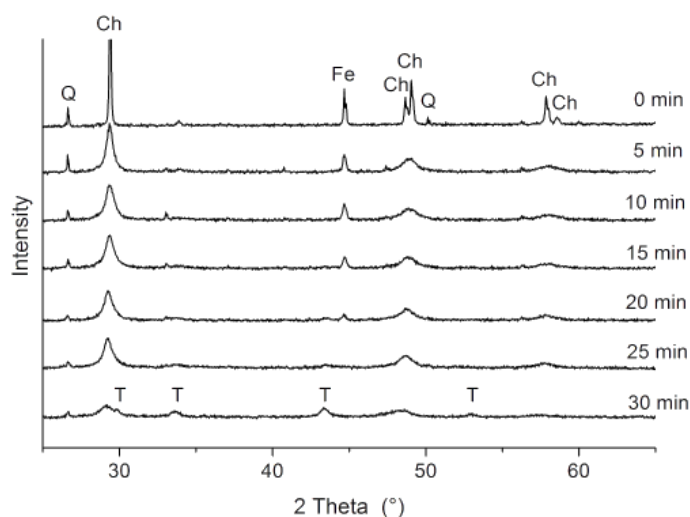


Рисунок 40. Рентгенограммы для смеси CuFeS_2 с Fe, измельченных за разное время: 0, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мин; Q - SiO_2 , Ch - CuFeS_2 , T – FeS смеси $\text{CuFeS}_2 + \text{Fe}$

Как следует из анализа рентгенограмм (рисунок 40), при времени механической обработки от 5 до 25 минут происходит уширение пиков халькопирита с одновременным уменьшением их интенсивности. В

центробежной мельнице активация частиц измельчаемого материала происходит в процессе свободного удара. Соударения вызывают напряжения в кристаллической решетке измельчаемого материала, которые разрушают материал на мельчайшие частицы.

Обработка в центробежной мельнице приводит к заметным изменениям не только в размерах частиц, но и вносит изменения в структурное и термодинамическое состояние вещества.

При 30 минутах механической обработки пики CuFeS_2 не видны, зато появляются пики троилита FeS , что служит подтверждением перетекания механически активационного процесса в механохимический. Вторым продуктом - халькоцит Cu_2S не был идентифицирован, ввиду его сильной аморфизации и/или возможного перекрытия его основной дифракции линии с линиями троилита.

Измерение удельной поверхности образцов халькопирита показало, что рост от 2,61 до 9,01 $\text{м}^2/\text{г}$ наблюдается до 15 минут механохимической активации смеси, при более длительном времени механической обработки наступает уменьшение значения удельной поверхности. Направление кривой схоже с направлением, которое характеризует механоактивирование сульфидов [109]. После образования мелких частиц в начале измельчения, происходит процесс агломерации этих частиц. Это связано с выделением большого количества поверхностной энергии и с тем, что образуется наноккомпозит $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$. Таким образом, процесс механической активации, согласно кривой удельной поверхности, может быть разделен на 2 этапа (рисунок 41).

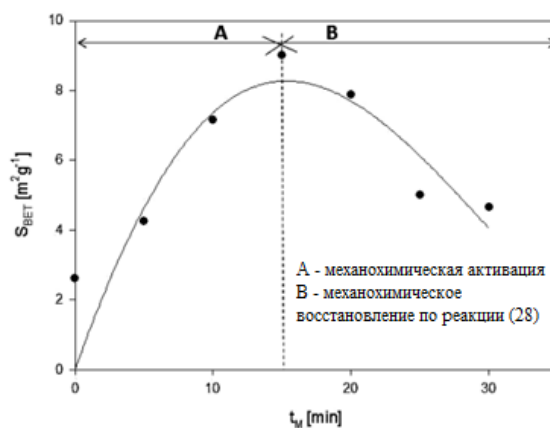


Рисунок 41 Зависимость удельной поверхности от времени измельчения

Таким образом, проведенное исследование показало, что в процессе интенсивной механической обработки халькопирита происходит структурное изменение минерала, а запасенная энергия может быть реализована в процессе последующего выщелачивания.

Следующий этап работы заключался в непосредственной механической активации медного концентрата. Как следует из предыдущего опыта,

оптимальным временем механической обработки является интервал от 15 до 20 минут. Из рисунка 42, представленного дифрактограммами медного концентрата до и после механической обработки, следует, что интенсивность основных пиков уменьшается и наблюдается их значительное уширение, свидетельствующее о деструкции не только основных сульфидных минералов, но и вмещающих пород.

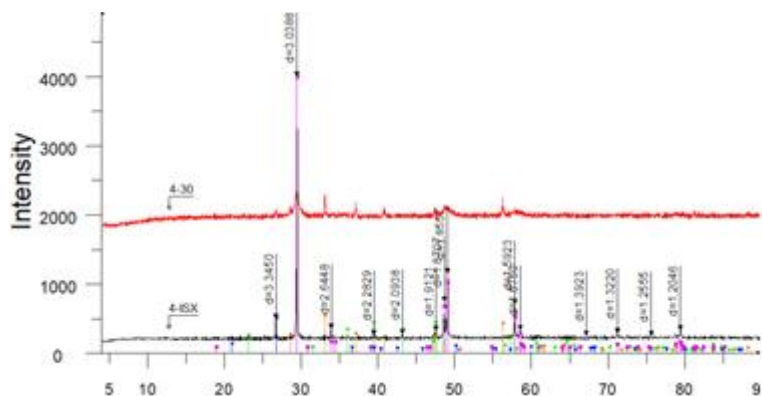


Рисунок 42 - Дифрактограммы медного концентрата до и после механической обработки

В этом случае следует ожидать значительного ускорения последующей реакции выщелачивания за счет увеличения не только удельной поверхности, но и изменения структуры поверхности. Следует отметить, что в соответствии с теорией механохимических процессов, описанных в работах [105-108], в процессе механической обработки температура в месте контакта металлического шара и составляющих медного концентрата может достигать нескольких сотен градусов, что соответствует термической обработке концентрата. Об этом свидетельствует изменение цвета концентрата до и после механического воздействия (рисунок 43).



Рисунок 43- Фотография механоактивированного концентрата

Выводы по главе 6

– доказана возможность восстановления халькопирита железом, с получением продуктов реакции: троилита и халькоцита, при 30 минутах активации;

– выявлено влияние механохимической активации на халькопиритсодержащий медный концентрат. Установлено, что интенсивность основных пиков уменьшается и наблюдается их значительное уширение, свидетельствующее о деструкции не только основных сульфидных минералов, но и вмещающих пород.

7. Азотно-кислое выщелачивание медного концентрата

7.1 Термодинамика азотнокислого выщелачивания

При окислении сульфидных минералов в кислой среде возможно образование различных соединений.

С учетом того, что медь в концентрате представлена в преобладающей в сульфидной форме, нами были выполнены термодинамические расчеты с целью обоснования возможности реакций взаимодействия сульфидов с азотной кислотой (таблица 38).

Таблица 38 – Стандартная свободная энергия (ΔG^0 , кДж) реакций взаимодействия сульфидов с азотной кислотой

Реакция	ΔG^0 , при температуре, К		
	273,15	323,15	373,15
$2\text{CuFeS}_2 + 20\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 6\text{NO} + 10\text{NO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	-421,47	-442,14	-461,38
$2\text{CuFeS}_2 + 32\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 28\text{NO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$	-420,75	-460,67	-498,51
$\text{CuFeS}_2 + 8\text{HNO}_3 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 4\text{NO} + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-242,42	-253,70	-264,62
$3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-332,92	-343,05	-352,85
$2\text{FeS}_2 + 10\text{HNO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}$	-447,0	-461,20	-475,05

Таким образом, термодинамически наиболее вероятной реакцией при 373,15 К является реакция (2) с $\Delta G^0 = -498,519$.

Опираясь на вышеизложенные реакции, были построены диаграммы потенциал-рН. Диаграммы строились с помощью программы HSC Chemistry.

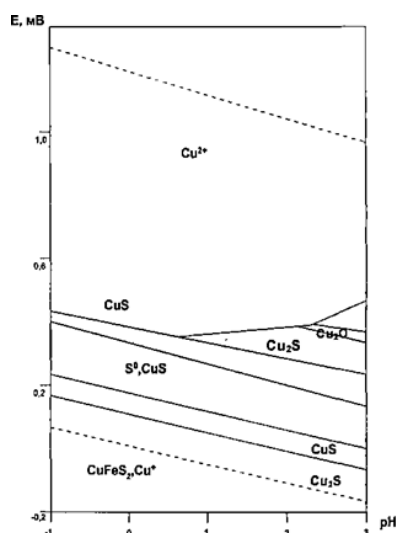


Рисунок 44 - Диаграмма потенциал-рН сульфидов меди и азотной кислоты

Как показывает диаграмма, при растворении халькопирита образуются растворимые катионы $\text{Cu}(\text{II})$ в диапазоне рН 1-3 и окислительных потенциалах более 0,6 В. При потенциале 0,2-0,4 В и диапазоне рН 0-1 возможно существование нерастворимого ковеллина. Сера существует в области потенциалов 0,25-0,35 В во всем диапазоне рН. Существование оксида меди, а также сульфида меди (I) в твердой фазе возможно при повышении рН до 3.

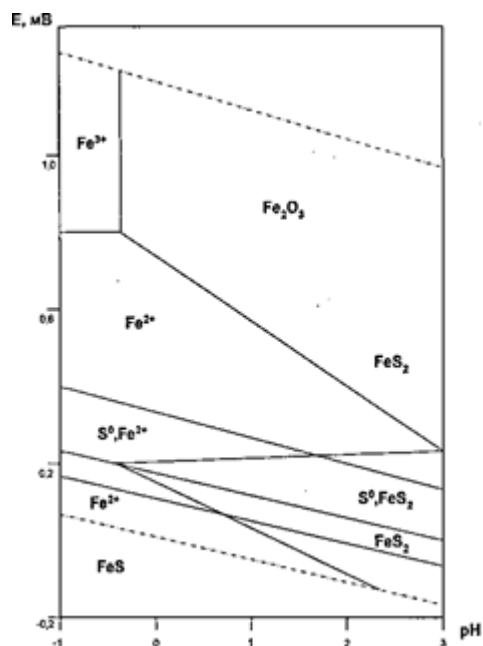


Рисунок 45 Диаграмма потенциал-рН сульфидов железа и азотной кислоты

Образование катионов $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ происходит при потенциалах выше 0,4 В и рН-0. При рН 1-3 и потенциале менее 0,4 В наблюдается негативное влияние на процесс выщелачивания, это связано с присутствием в этих областях почти нерастворимых сульфидов и оксида железа, также возможное образование серы во всем диапазоне рН и потенциалах от 0,22 до 0,35 приводит к торможению растворения концентрата.

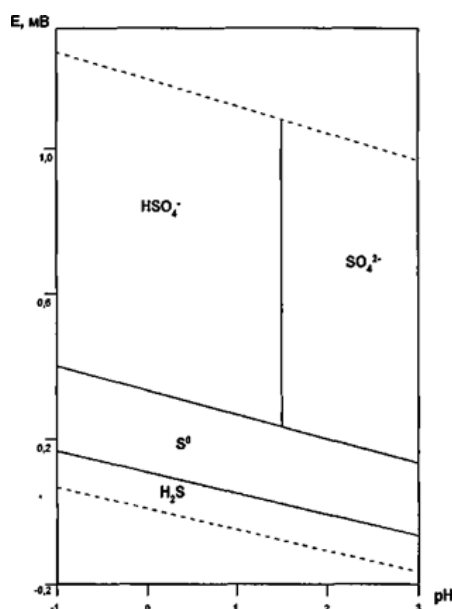


Рис 46 Диаграмма потенциал-pH серы и азотной кислоты

На диаграмме показаны три области: нижняя область менее 0,2 В свидетельствует о выделении газообразного сероводорода, в средней области при потенциалах 0,2-0,4 В образуется элементарная сера, верхняя область с потенциалами выше 0,4 В, свидетельствует о том, что все сульфиды в виде гидросульфата и сульфата переходят в раствор. Данная диаграмма определяет область устойчивого растворимого состояния всех продуктов окисления серы из халькопирита и пирита.

При рассмотрении диаграммы медь - железо - сера - азотная кислота при 20°C продуктами окисления являются Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} . При кислой среде, т.е. pH менее 1,5, $E = 0,4 - 0,8$ В наблюдаются только катионы железа и меди, а при меньшей кислотности Cu^{2+} и Fe_2O_3 , это доказывает возможность разделения меди и железа в процессах окисления.

Сера находится в стабильном состоянии при потенциалах 0,4-0 В и pH от 0 до 3. При повышении температуры образование серы уменьшается (рисунок 46). Так же при помощи температуры возможно изменение форм азота. Чтобы NO_3^- или HNO_3 находились в стабильном состоянии, необходимы потенциалы 0,94 -0,96 В при pH 0 и потенциалы 0,50 -0,67 В при pH 3. Если происходит уменьшение потенциала, то образуется HNO_2 , но его область, в которой он будет устойчив, очень мала. Необходимо отметить, что повышение температуры ведет к понижению вероятности существования NO и NO_2 в водном растворе азотной кислоты, это объясняется тем, что при повышении температуры уменьшается растворимость газов.

С помощью комбинированных диаграмм можно прогнозировать результаты, получаемые при окислительном выщелачивании сульфидов меди и железа азотной кислотой в различных технологических режимах. Так, если выщелачивать водную пульпу, содержащую $\text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$, при потенциалах $E < -0,15 - 0$ В и pH 3, то процесс окисления халькопирита и пирита невозможен.

С ростом потенциала и уменьшением рН сульфиды окисляются и разлагаются с образованием элементарной серы, ионов меди II и железа II.

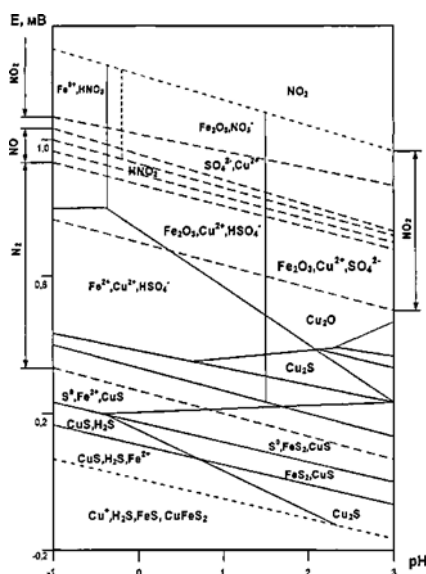


Рисунок 47 Диаграмма состояния медь-железо-сера при взаимодействии с азотной кислотой при температуре 20°C

Таким образом, при использовании диаграмм потенциал - рН для системы медь-железо-сера-азотная кислота при температурах 20 и 100°C показаны условия, при которых происходит растворение сульфидов без выделения элементарной серы и оксидов железа.

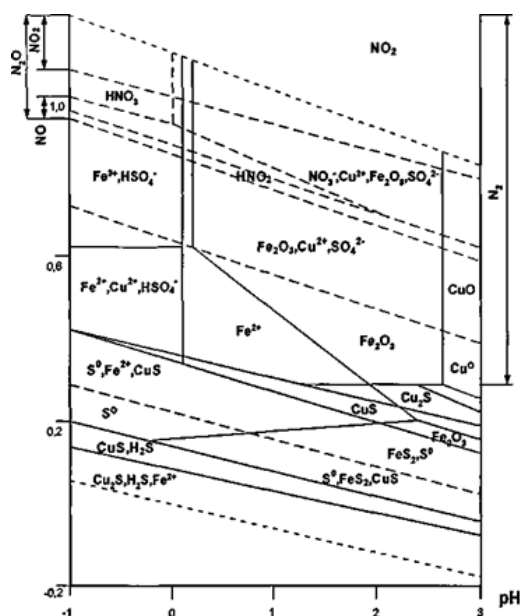


Рисунок 48 Комбинированная диаграмма существования соединений меди, железа, серы при взаимодействии с азотной кислотой при температуре 100°C

Теоретически полученные результаты можно применить на практике выщелачивания медного концентрата азотнокислым раствором.

7.2 Кинетика выщелачивания меди из концентрата с использованием азотной кислоты

По результатам экспериментов полученные растворы после выщелачивания были проанализированы атомно-адсорбционным анализом. Результаты атомно-адсорбционного анализа представлены в таблице 39.

Таблица 39 - Результаты атомно-адсорбционного анализа растворов после механохимического выщелачивания

C HNO ₃ ,	τ, мин	Извлечение меди, Ст %	Извлечение меди, Ст мкг/мл	Извлечение меди, Ст г/л	C _{Cu} моль/л
0,5	20	16	373,480	0,37348	0,0059
	40	25	561,230	0,56123	0,0088
	60	37	869,480	0,86948	0,0137
1	20	24	550,210	0,55021	0,0087
	40	52	1200,690	1,20069	0,0189
	60	67	1556,830	1,55683	0,0245
1,5	20	38	877,250	0,87725	0,0138
	40	75	1726,280	1,72628	0,0272
	60	98	2242,610	2,24261	0,0353

По результатам, приведенным в таблице 39, были построены кинетические кривые зависимости извлечения меди от времени при различных концентрациях азотной кислоты (рисунок 49).

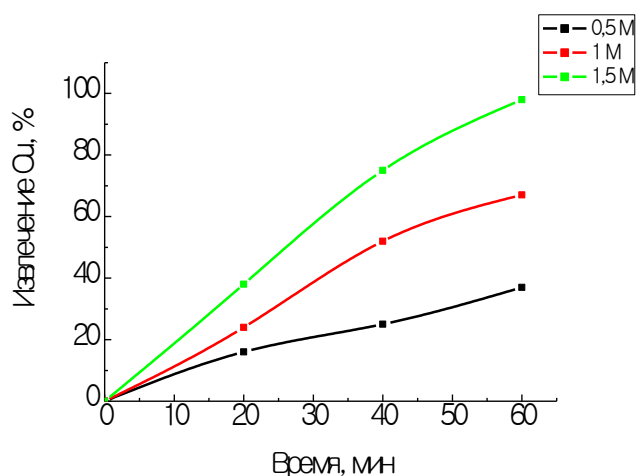


Рисунок 49 - Кинетические кривые зависимости извлечения меди от времени при различных концентрациях азотной кислоты

Как видно из рисунка 49, увеличение концентрации кислоты приводит к большему извлечению меди.

Пользуясь данными, полученными в таблице 40, были рассчитаны константы скорости, порядок реакции и удельная скорость.

Таблица 40 - Расчетные данные, отражающие зависимость $\lg C_{\tau^{-1}} - \lg C_0$

C_{Cu} МОЛЬ/Л	τ	$C_{\tau^{-1}}$	$\lg(C_{\tau^{-1}})$	C_0	$\lg C_0$
0,0137	60	0,00022	-3,657	0,5	-0,30
0,0245	60	0,00040	-3,397	1	0
0,0353	60	0,00058	-3,263	1,5	0,17

Определим графически порядок реакции, исходя из зависимости $\lg C_{\tau^{-1}} - \lg C_0$ по тангенсу угла наклона кривой, рисунок 50.

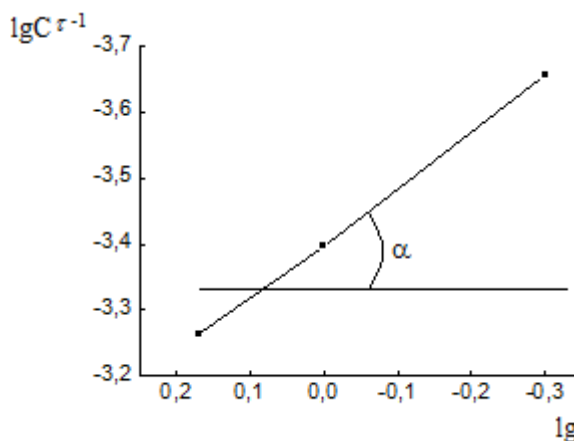


Рисунок 50 – Зависимость $\lg(C_{\tau^{-1}}) - \lg C_0$

Константа скорости реакции определяется по уравнению Доливо-Добровольского

$$K = \frac{C \cdot \sigma}{C_0 \alpha A_0 \tau}, \quad (53)$$

где:

K – константа скорости реакции;
 C - количество металла, перешедшего из твердой фазы в раствор, моль/дм³;

A_0 - удельная площадь реагирующей поверхности твердого вещества в момент времени τ ;

α - порядок химической реакции на границе раздела фаз, в нашем случае = 0,6;

σ - стехиометрический коэффициент, указывающий число молей реагента, необходимое для растворения одного моля твердого вещества, $\sigma = 22$;

C_0 - концентрация растворяющего реагента;

τ - время контакта твердой фазы с растворителем.

Удельная поверхность навески $A_0=1,7$ ($\text{м}^2/\text{г}$).

Для раствора 0,5 М азотной кислоты значения констант скорости будут равны:

$$K_1=1,26 \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$$

$$K_2=9,49 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

$$K_3=9,84 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

Для раствора 1 М азотной кислоты значения констант скорости будут равны:

$$K_1=8 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

$$K_2=8,73 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

$$K_3=7,54 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

Для раствора 1,5 М азотной кислоты значения констант скорости будут равны:

$$K_1=8,50 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

$$K_2=8,38 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

$$K_3=7,25 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$$

Из полученных значений видно, что константа скорости с достаточной точностью остается постоянной.

Удельная скорость растворения определяется уравнением

$$W = \frac{\Delta C}{M \cdot \Delta t \cdot A_0} \quad (\text{моль}/\text{см}^2 \cdot \text{с}) \quad (54)$$

где:

ΔC – количество вещества, перешедшее из твердой фазы в раствор за время Δt , моль/л;

A_0 – величина удельной поверхности твердой фазы.

Значения удельной скорости растворения при разных концентрациях азотной кислоты приведены в таблице 41.

Таблица 41 - Значения удельной скорости растворения при разных концентрациях азотной кислоты

0,5 М	1 М	1,5 М
$W_1=3,47 \cdot 10^{-4}$	$W_1=2,55 \cdot 10^{-4}$	$W_1=2,70 \cdot 10^{-4}$
$W_2=2,58 \cdot 10^{-4}$	$W_2=2,77 \cdot 10^{-4}$	$W_2=2,66 \cdot 10^{-4}$
$W_3=2,68 \cdot 10^{-4}$	$W_3=2,40 \cdot 10^{-4}$	$W_3=2,33 \cdot 10^{-4}$

Из полученных значений видно, что с увеличением концентрации серной кислоты удельная скорость растворения возрастает.

Энергия активации процесса выщелачивания определялась графическим и расчетным способом.

Результаты по изучению влияния температуры на скорость процесса приведены в таблице 42. При изучении влияния температуры концентрация азотной кислоты составляла 1,5 М, время выщелачивания - 1 час.

Зависимость константы скорости процесса выщелачивания от температуры представлена в таблице 42.

Таблица 42 - Значения удельной скорости растворения при разных концентрациях азотной кислоты

$t^{\circ}\text{C}$	Извлечение меди		Константа скорости 10^{-3} c^{-1}
	%	моль/л	
60	38	0,0138	3,3
80	75	0,0272	4,8
100	98	0,0353	5

$$K_{60}=3,3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$$

$$K_{80}=4,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$$

$$K_{100}=5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$$

Пользуясь уравнением Аррениуса, находим энергию активации:

$$E_a = \frac{19,1 \cdot (T_2 \cdot T_1)}{T_2 - T_1} = \lg K_2 / K_1 \quad (55)$$

$$E_1 = 163 \text{ кДж/моль},$$

$$E_2=131 \text{ кДж/моль},$$

$$E_3=89 \text{ кДж/моль}.$$

Полученные значения энергии активации E_a свидетельствуют о зависимости скорости извлечения меди от температуры, т.е., начальный период процесса протекает во внешнедиффузионном режиме, с образованием же пленок продуктов взаимодействия сульфидов с азотной кислотой процесс переходит во внутридиффузионный режим.

7.3 Полная технологическая схема гидрометаллургической переработки сульфидного медьсодержащего концентрата

С.В. Мамяченков предлагает технологическую схему азотнокислого выщелачивания сульфидного медного концентрата (рисунок 51), включающую в себя следующие операции:

- азотнокислое выщелачивание концентрата с фильтрацией и промывкой остатка;
- улавливание отходящих нитрозных газов и регенерацию азотной кислоты;
- очистку раствора от железа с фильтрацией осадка и его промывкой;
- электроэкстракцию меди с получением товарного металла.

В данной схеме медный концентрат с помощью оборотной воды поступает на репульпацию, в пульпу подают заранее рассчитанное количество азотной кислоты. Далее перемешиванием производят сам процесс выщелачивания, длительность выщелачивания зависит от окончания выделения нитрозных газов. Улавливание нитрозных газов производят мокрой адсорбцией, и далее отправляют на регенерацию азотной кислоты.

При выщелачивании азотнокислым раствором, в раствор переходит более 80% компонентов, содержащихся в концентрате. После выщелачивания пульпа подвергается фильтрации, фильтрат промывают, и он может быть использован в качестве строительных материалов.

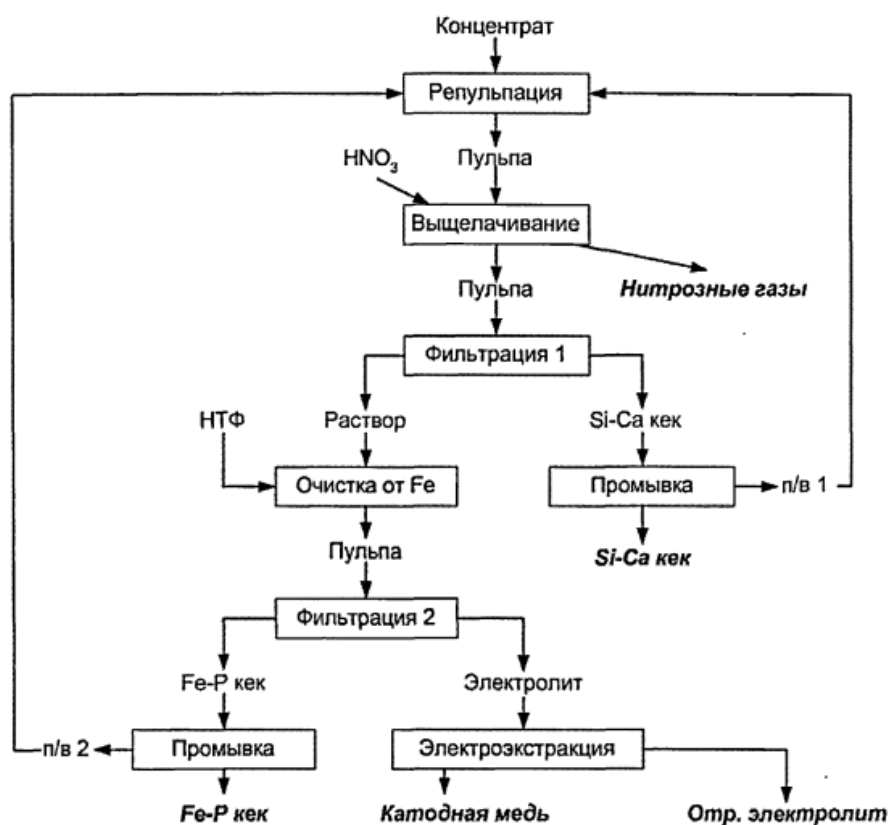


Рисунок 51 - Технологическая схема переработки медного концентрата азотнокислым раствором

Поскольку в растворе присутствует в большом количестве железо, то необходимо произвести очистку раствора от него. Очистка производится осаждением железа с использованием нитрилтриметиленфосфоновой кислоты которая образует с железом кристаллический, хорошо фильтруемый осадок. Степень осаждения железа составляет 99 %, далее производят фильтрацию раствора, и получают осадок комплексоната железа, являющийся товарным продуктом, используемым при производстве железо-фосфорной лигатуры.

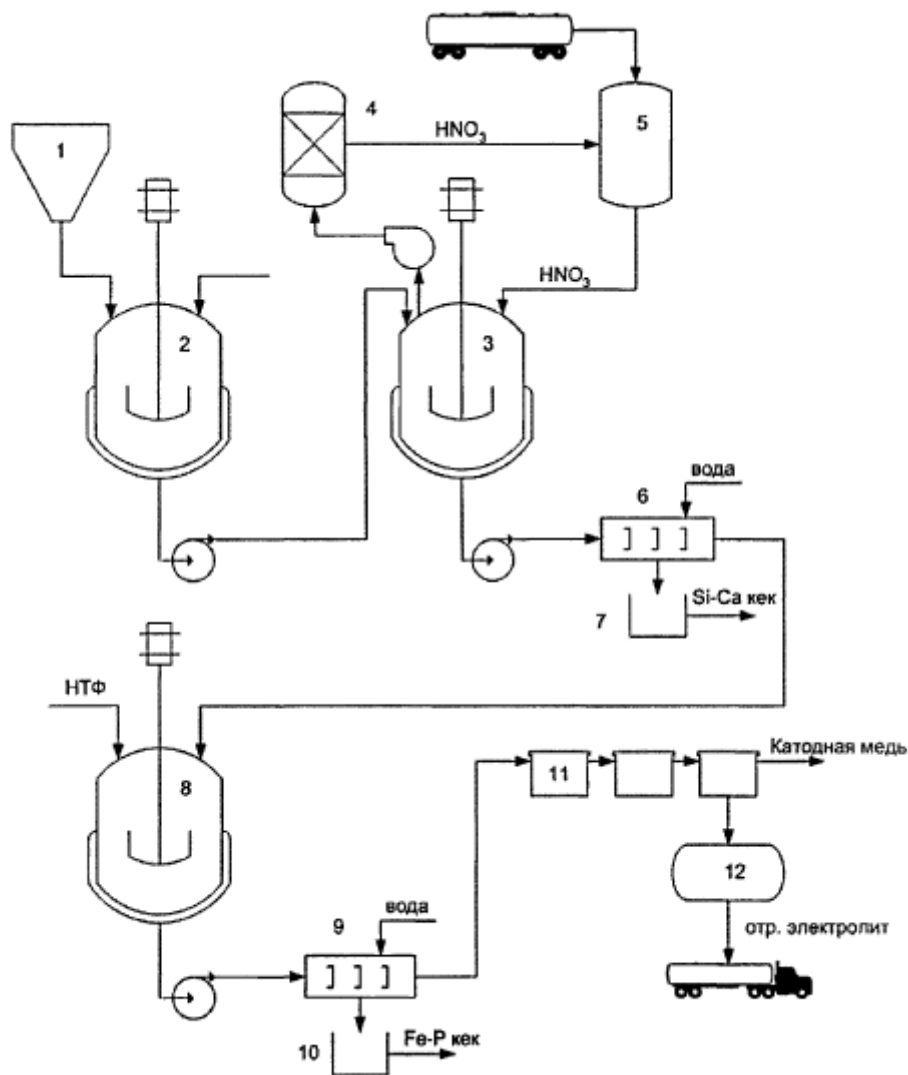
Конечной стадией технологии является электроэкстракция меди. Данную операцию проводят в открытых проточных электролизерах ящичного типа без разделения электродных пространств. В данных электролизерах катодом служат листы из легированной стали марки 12Х18Н10Т, анодом служит платинированный титан, устойчивый к азотнокислой среде. Подача электролита в ванну производится из напорного бака, футерованного непластифицированным поливинилхлоридом. Циркуляция производится сверху вниз со скоростью 3 объема ванны в час.

Для регулирования качества и скорости электроэкстракции меди, производят корректировку по концентрации меди и кислотности раствора, так начальная концентрация Cu^{2+} - от 45 г/дм³, конечная - до 6 г/дм³, исходная кислотность - 1 моль/дм³ по иону водорода. В среднем продолжительность электроэкстракциисоставляет 95-98 часов.

После завершения процесса катоды промывают водой и сдирают катодные осадки с поверхности катодов. Катодная плотность тока при электролизе составляет 200 А/м², при этом выход по току меди составляет 98,4 - 98,6 %.

Использованный электролит отправляется на стадию репульпации, где применяется как растворитель, или используется в системе кучного выщелачивания. Промывные воды, задействованные в процессе, являются оборотными.

Аппаратурная схема технологического процесса представлена на рисунке 52.



1 - бункер концентрата; 2 - реактор репульпации; 3 - реактор выщелачивания; 4 - система регенерации азотной кислоты; 5 - расходная емкость азотной кислоты; 6, 9 - фильтры; 8 - реактор для очистки раствора от железа; 7, 10 - емкости для кеков; 11 - ванны электроэкстракции; 12 – сборная емкость отработанного электролита

Рисунок 52 - Аппаратурная схема технологического процесса переработки медного концентрата азотнокислым методом

Подача медного концентрата с известной насыпной плотностью производится в бункер-приемник концентрата. Все реактора, в которых происходят технологические процессы (репульпация, выщелачивание, очистка растворов от железа), футерованы кислотостойкими материалами (эмаль, непластифицированный поливинилхлорид или фторопласт), оборудованы агитационной мешалкой и рубашкой, которая служит для нагрева или охлаждения реакционной массы. Реактор для выщелачивания должен быть герметичным и снабжен несколькими патрубками, предназначенными для подачи азотной кислоты, вдувания воздуха и отвода нитрозных газов, поступающих на регенерацию азотной кислоты ($4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$).

Фильтрация растворов производится на фильтрах периодического действия, снабженных полипропиленовой фильтровальной тканью, которая устойчива к азотной кислоте. Насосы, а также коммуникации, задействованные в технологии, изготовлены из кислотоупорных материалов.

Выводы по 7 главе

– с помощью термодинамического анализа установлено, что механохимическое выщелачивание халькопиритсодержащего концентрата с помощью азотной кислоты возможно, с этой целью были построены диаграммы состояния E-pH;

– полученные значения энергии активации E_a свидетельствуют о зависимости скорости извлечения меди от температуры, т.е., начальный период процесса протекает во внешнедиффузионном режиме, с образованием же пленок продуктов взаимодействия сульфидов с азотной кислотой процесс переходит во внутридиффузионный режим;

- показана полная технология переработки сульфидного медного концентрата азотнокислым выщелачиванием.

8 Определение экономической целесообразности производства разработанного синтетического полисульфида натрия

8.1 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 некоторые 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:

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

- 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);

- 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;

- производство целлюлозы - на данный момент в мире основным методом производства является сульфатный [110]. 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;

- отсутствие интереса у предприятий, которые раньше производили сульфид натрия, к возврату к производству, что 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;

- 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). 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 Алтайского края. 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. ЗАО «Русский хром 1915» является предприятием, специализированным на производстве 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 двуххромовокислый, 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.

Основным видом деятельности АО «Актюбинский завод хромовых соединений» 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.

Таблица – 43 Динамика объемов производства сульфида натрия в СНГ [111,112]

Показатели	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Производство сульфида натрия, тыс. тонн	15,0	14,8	15,3	14,5	5,1	3,9	-
Доля роста, %	-	-1,3	+3,4	-5,2	-64,8	-23,5	-

С 2007 года сульфид натрия на территории СНГ не производится, это связано с тем, что на существующий рынок сульфида натрия оказывают влияние следующие основные факторы:

- понижение спроса со стороны металлургических предприятий, использующих в своей деятельности сульфид натрия. В качестве примера можно привести предприятие «Кучуксульфат», которое в свое время поставляло сульфид натрия для нужд Норильского никеля. Впоследствии последний отказался от применения данного вещества в качестве флотореагента, заменив его другим, и необходимость в поставках на это производство отпала. Это стало одним из факторов, в силу которых Кучуксульфат был вынужден прекратить производство Na_2S , предприятию было нерентабельно содержать производственный комплекс;

- объемы импортных поставок, в частности, из Китая. Поставляемый китайский сульфид натрия представляет собой продукт довольно хорошего качества (технический), при этом его стоимость довольно низкая (в 2 раза ниже стоимости аналогичной продукции из других стран мира);

- отсутствие развития новых технологий, способных сделать производство сульфида натрия в условиях современных экологических показателей рентабельным предприятием.

В настоящее время сульфид натрия в промышленных масштабах 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. [113]), и потребности у этих предприятий в сульфиде натрия нет. На рынке есть доля (порядка 25 %), которая обеспечивается продавцами сульфида натрия. И, несмотря на то, что это высокая доля рынка, потребности на рынке не ощущаются.

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 [114].

Компания ЗАО «АК «ХИМПЭК» на рынке более 25 лет, имеет в ассортименте более 300 наименований химического сырья для всех отраслей промышленности [115].

Перечень основных компаний конкурентов приведен в таблице 44.

Таблица 44 – Основные компании-конкуренты и их доли на российском рынке

Компания	Доля, %
ООО «Пионер Трейд»	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 являются компания ТОО «Химия и технология», которая сотрудничает более чем с 1250 предприятиями Казахстана и имеет 200 партнеров-производителей, и ТОО «Химреагент», имеющая широкий ассортимент химической продукции [116]. Компании реализуют технический сульфид натрия для нужд металлургической, легкой, химической и других отраслей промышленности.

Общая сопоставимость цен на сульфид натрия в Казахстане и России приведена в таблице 45.

Таблица 45 – Цены существующих дистрибьюторов сульфида натрия, формы поставки

Компания	Форма поставки	Стоимость
ООО «ПионерТрейд»	Мешки, 40 кг	45 руб/кг (247 тенге/кг), с НДС, самовывоз
ЗАО «АК «ХИМПЭК»	Мешки, 40 кг	37,53 руб/кг (206 тенге/кг), с НДС, самовывоз
ТОО «Химия и технология»	Мешки, 40 кг	350 тенге/кг, самовывоз

Как видно, стоимость сульфида натрия в Казахстане выше, чем у российских компаний. Так как в последнее время востребованность компаний СНГ в сульфиде натрия возрастает, следует возобновить производство сырья. Перечень потребителей сульфида натрия, в который входят не только

компаний, реально потребляющие его для своих нужд, но и компании, закупающие импортную продукцию для дальнейшей реализации:

- ТОО «Казцинк»;
- ООО «Сорский ферромолибденовый завод»;
- ООО «Жирекенский ферромолибденовый завод»;
- ООО «Пионер Трейд»;
- ЗАО «НТПШМП»;
- ООО «Забайкальская транспортная экспедиционная компания»;
- ОАО «Жирекенский горно-обогатительный комбинат»;
- ООО «Гран»;
- ЗАО «Акционерная компания «ХИМПЭК»;
- ЗАО «Иваново-Текстиль-Торг»;
- ООО Транспортно-экспедиционная компания «УралТрансХолдинг»;
- ЗАО «Ивановская текстильная фабрика»;
- ООО «ИНКОТРЕЙД»;
- ООО «ВЭД Консалт»;
- ООО «ХИМПРОМСНАБ»;
- ООО «РУСХИМ»;
- ООО «Химтехник»;
- ЗАО «Химпартнеры».

Таким образом, рынок сульфида натрия довольно обширный – помимо того, что основными его потребителями являются предприятия металлургической отрасли, существуют и другие области его применения.

Приведенные исследования по производству и потреблению сульфида натрия позволяют сделать вывод о целесообразности организации производства его заменителя - синтетического полисульфида.

Для стабильного получения синтетического полисульфида и замены используемого сернистого натрия во флотационных процессах предлагается создать его производство в РК .

8.2 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:

- прием и складирование комовой серы;

- прием и складирование каустической соды;
- приготовление шихты;
- механохимическое воздействие на исходные компоненты;
- сушка полученного продукта;
- 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 46.

Таблица 46 – Удельные расходы реагентов и материалов

Наименование	Ед. изм.	Удельный расход
Комовая сера (98 % масс.)	кг/год	4050
Каустическая сода	кг/год	2700
Электроэнергия	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 47.

Таблица 47 - 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

8.2.1 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 подаются 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 53.

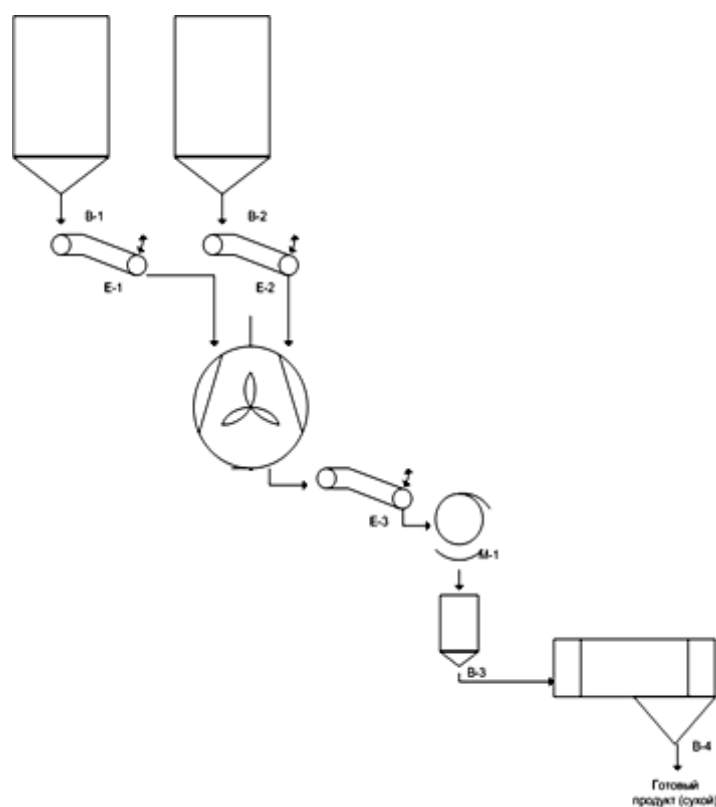


Рисунок 53 - Принципиальная аппаратная схема получения полисульфида натрия

8.2.2 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.

Расчет является ориентировочным и подлежит корректировке с учетом проектных проработок и договорных цен. В связи с тем, что товарной продукцией является реагент - заменитель сернистого натрия, в расчете учтены капитальные затраты (таблица 48), которые включают стоимость сооружения, необходимое оборудование и автотранспорт.

Таблица 48 - Капитальные затраты на здание и сооружения, производственные линии, транспорт

Наименование	Характеристика	К-во	Стоимость ед. материалов и оборудования, тыс. тенге	Общая стоимость, тыс. тенге
Здание, сооружение				
Производственный корпус	Общая площадь 200 м ²	1	-	80 000 000
Итого				80 000 000
Производственная линия				
Приемный бункер	Объемом 10 м ³	2	2 500 000	2 500 000
Конвейерный дозатор	Регулируемая производ. от 100 до 900 кг/час	3	1 850 000	5 550 000
Аппарат механохимической обработки	Производительность до 4 т/час	1	19 000 000	19 000 000
Бункер готовой продукции	Объем 3м ³	1	1 500 000	1 500 000
Фасовочная машина	Производительность 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	57 000 000	57 000 000
Металлоконструкция		150	160 000	24 000 000
Итого				141 200 000
Автотранспорт				
Погрузчик	Объем ковша 1,5 м ³	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 49. Приведенные показатели рассчитаны на годовую работу цеха или 7500 тонн производства.

Таблица – 49 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	15 000 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 м ³ /год	35 м ³ /тенге	106 750
Упаковочная тара (мешки)	150 шт	85 тенге/мешок	12 750
Итого			893 001 500

Штатная численность и фонд оплаты труда персонала представлена в таблице - 50. Она оценена приблизительно на основании опыта аналогичных предприятий.

Таблица – 50 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
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

Продолжение таблицы 50.

Должность	Количество человек	Средняя заработная плата труда, тенге	Месячная оплата труда	Годовая оплата труда
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 51. 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:

$$K = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot 100\% \quad (56)$$

где:

K – годовая норма амортизации;

n – срок полезной службы в годах.

Расчет начисления амортизации осуществляется по формуле:

$$A = \frac{C \cdot K}{100\%} \quad (57)$$

где:

A – размер месячных амортизационных отчислений;

C – первичная стоимость имущества;

K – норма амортизации.

Таблица 51 – Расчет амортизационного отчисления на здание и сооружения, производственные линии, транспорт

Наименование	Срок полезной службы, год	К-во	Годовая норма амортизации, %	Амортизационные начисления в год
Здание, сооружения	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.

$$\begin{aligned} \text{Годовая себестоимость} &= \text{годовой расход сырья и материалов} + \text{годовая} \\ &\text{оплата труда} + \text{амортизационные начисления в год} = 893\,001\,500 + \\ &+ 32\,800\,000 + 35\,658\,800 = 961\,460\,300 \text{ тенге} \end{aligned} \quad (58)$$

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.

Срок окупаемости, учитывая валовую прибыль и капитальные вложения:

$$P = \left(\frac{\text{Валовая прибыль}}{\text{Годовая себестоимость}} \right) = \left(\frac{2\,625\,000\,000}{961\,460\,300} \right) = 2,7 \text{ года} \quad (59)$$

Выводы по 7 главе

– проведена оценка потребностей и производства сульфида натрия. Выяснено, что в последнее время востребованность компаний СНГ в сульфиде натрия возрастает, в перечень потребителей сульфида натрия 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, основными компаниями, продающими сульфид натрия, являются компании ТОО «Химия и технология» и ТОО «Химреагент»;

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

- прием и складирование комовой серы;
- прием и складирование каустической соды;
- приготовление шихты;
- механохимическое воздействие на исходные компоненты;
- сушка полученного продукта;
- фасовка и отправка потребителю готовой продукции;

- произведен технико-экономический расчет по производству полисульфида натрия: годовая себестоимость - 961 460 300 тенге, валовая прибыль - 2 625 000 000, срок окупаемости – 2,7 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований. Из приведенных в диссертационной работе результатов исследований следует:

1. Согласно изложенным в диссертационной работе термодинамическим расчетам энергии Гиббса синтезированных образцов полисульфида натрия с различным соотношением серы и едкого натра, установлено, что самым оптимальным соотношением серы к едкому натру является $S(2) : (1) NaOH$, т.к. в этом случае в смеси полисульфидов наблюдается преобладание Na_2S_5 . Эти расчеты показывают, что $\Delta G < 0$, т.е. протекание химической реакции по синтезу полисульфида натрия возможно механохимическим путем;

2. Установлено, что синтез полисульфида натрия механохимическим методом является возможным, что подтверждается данными Рамановской спектроскопии и рентгенофазовым анализом.

3. В процессе рудоподготовки проанализированы и сравнены два типа мельниц: планетарно-центробежная мельница и шаровая мельница. Установлено, что измельчение в планетарно-центробежной 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.

Таким образом, измельчение руды ударным воздействием позволяет реализовать разрушение минералов по местам их срастания. При ударе образуются макро- и микротрещины по линиям срастания минералов, по которым происходит разрушение, то есть метод разрушения обладает высокой селективностью раскрытия при более грубом помоле, что имеет решающее значение при дальнейшем обогащении и позволяет начинать его на более ранних стадиях измельчения (при большей крупности). При этом, измельчение ведется всухую, что значительно снижает затраты на рудоподготовку.

4. Разработана адекватная математическая модель, использованием программы оптимизации исследуемого технологического процесса и языка программирования DELPHI 7.0., проведена его оптимизация и получены оптимальные условия для минимального выделения микронной фракции руды при методе механоактивации: $X_1 = 1:2$; $X_2 = 200,07$; $X_3 = 240,11$. При этом минимальный выход шламового продукта составил 20,83 %.

5. Отработан оптимальный режим флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора, позволяющий использовать синтетический полисульфид в качестве заменителя сернистого натрия а также, позволяющий повысить извлечение в концентрат меди.

6. Изучена кинетика флотационного процесса с использованием синтетического полисульфида натрия.

7. Выявлено влияние механохимической активации на медный концентрат, содержащий халькопирит. Установлено, что интенсивность

основных пиков уменьшается и наблюдается их значительное уширение, свидетельствующее о деструкции не только основных сульфидных минералов, но и вмещающих пород.

8. Изучена возможность выщелачивания сульфидного медного концентрата.

9. Определена экономическая целесообразность производства разработанного синтетического полисульфида натрия.

Оценка полноты решений поставленных задач

В результате проведенных исследований были полностью выполнены задачи поставленные в диссертационной работе:

- проведен анализ научной литературы;
- рассчитана и проанализирована термодинамика получения полисульфида натрия механохимическим способом;
- синтезирован полисульфид натрия в планетарно-центробежной мельнице;
- произведена идентификация образцов на выявления в них полисульфида натрия с помощью Рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа;
- проведен анализ исследуемой руды;
- проведена обработка руды механоактивацией;
- смоделирован и оптимизирован шламовый выход при механоактивации медной руды;
- отработан оптимальный режим флотации полиметаллических руд с использованием нового сульфидизатора;
- изучена термодинамика и кинетика механохимического выщелачивания сульфидного медного концентрата, полученного после обогащения.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов исследований

Синтезированный механохимическим способом полисульфид натрия был успешно применен, как флотореагент в процессе сульфидизации труднообогатимой медной руды. В сравнении с едким натром он показал большее извлечение меди в концентрат, что подтверждается результатами укрупненных лабораторных исследований, отраженными в акте испытаний.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Выполнен технико-экономический расчет по производству полисульфида натрия, и определены следующие показатели:

- годовая себестоимость - 961 460 300 тенге;
- валовая прибыль - 2 625 000 000;
- срок окупаемости – 2,7 года.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Проведенный анализ литературных данных, результаты как теоретических, так и прикладных исследований, а также патентный поиск в данной области позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа соответствует современному научно-техническому уровню. Полученные результаты имеют корреляцию с литературными данными и дополняют их.

Научно-методический уровень представленной диссертационной работы отражает комплексность данных исследований, что подтверждается Актом внедрения результатов исследований в учебный процесс КазНИТУ имени К.И. Сатпаева (Приложение В).

Приведенные результаты диссертационной работы достоверны и представляют научную ценность, что подтверждено публикацией соответствующих научных трудов автора и обсуждением результатов на международных конференциях различного уровня.

Новизна и оригинальность исследований заключаются в установлении возможности получения смеси полисульфидов натрия механохимическим способом, применяемых в последующем в качестве флотореагента при обогащении полиметаллической медной руды.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам Словацкой академии наук, сотрудникам РГП «Института проблем горения» за консультации и техническую помощь в выполнении экспериментов и анализов по настоящей диссертационной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. – М.: Недра, 1988. - 208 с.

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

3 В.И. Голик, В.И. Комащенко «Практика выщелачивания металлов из отходов переработки руд» // «Известия ТулГУ. Науки о земле». 2016 Выпуск 3.

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 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

6 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>

7 Пат. № 1129186 СССР. Способ получения полисульфидов натрия путем взаимодействия предварительно диспергированного расплавленного натрия с элементарной серой при повышенной температуре. /В. Ф. Зинченко, О. Н. Мустяца, В. А. Душейко, А. А. Великанов, А. И. Родионов, И. И. Грудянов. Заявка: 3608188/23-26 17.06.1983. Оpubл. 15.12.1984, Бюл. № 46 - Электронный ресурс. <http://www.findpatent.ru/patent/112/1129186.html>

8 Пат. № 1129186 СССР. Способ получения полисульфидов натрия путем взаимодействия предварительно диспергированного расплавленного натрия с элементарной серой при повышенной температуре. /В. Ф. Зинченко, О. Н. Мустяца, В. А. Душейко, А. А. Великанов, А. И. Родионов, И. И. Грудянов. Заявка: 3608188/23-26 17.06.1983. Оpubл. 15.12.1984, Бюл. № 46 - Электронный ресурс. <http://www.findpatent.ru/patent/112/1129186.html>

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.Проخورов, 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-Sovmeshchennyu-sposob-polucheniya-sulfida-natriya-i-barievyyh-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 Смольяков А. Р. Раскрытие минералов при измельчении руды // Горный

информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2007. № 8. С. 224–234

13 Болдырев В.В., Авакумов Е.Г. Механохимия твердых неорганических веществ // Успехи химии. – 1971. – Т. XL, вып. 10. – С. 1835 – 1856.

14 Голосов С.И., Юсупов Т.С., Гусев Г.М., Молчанов В.И. Возможности совершенствования технологии переработки минерального сырья на основе тонкого диспергирования и механической активации // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1972. – № 4. – С. 104–110

15 Лаптева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. – Новосибирск, 1981. – С. 145 – 149.

16 Голосов С.И., Молчанов В.И., Юсупов Т.С., Кирилова Е.А. Влияние сверхтонкого измельчения на растворимость некоторых компонентов сыпнярита // В кн.: Механические явления при сверхтонком измельчении. – Новосибирск, 1971. – С. 103 – 109.

17 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.

18 Zhang D.L., Zhang Y.J. Chemical reactions between vanadium oxides and carbon during high energy ball milling // J. of Mater. Sci. Lett. – 1998. – Vol. 17, № 13. – P. 1113– 1115

19 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 // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - Т. 13. № 2. - С. 335-341.

20 Савинкина М.А., Логвиненко А.Т. Механохимические явления при сверхтонком измельчении. – Новосибирск, 1971. – 206 с.

21 Архипенко Д.К. Изучение эффекта измельчения слюд методами рентгенографии и инфракрасной спектроскопии // В кн.: Методические разработки в области физико-химических методов исследования минерального вещества. - Новосибирск, 1962. - С. 153 - 158.

22 И.О. Ломовский, В.В. Болдырев Механохимия в решении экологических задач // Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, ИХТТМ СО РАН, НГУ, Науч.-образ. центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии». Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2006. С. 31 (Сер. Экология. Вып. 79).

23 Бочаров В.А., Голиков А.А. Об окислении сульфидных минералов при измельчении // Цветные металлы. - 1967. - № 7. - С. 26 – 31.

24 Набойченко С.С. Влияние механохимической активации на свойства сульфидного цинкового концентрата // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 1985, № 3. - С. 27-31.

25 Вигдергауз В.Е., Марченкова Т.Г., Купилова И.Р. Сорбционное концентрирование растворов механохимического выщелачивания хвостов обогащения медно-цинковых руд // Цветные металлы. - 2001, № 3. - стр. 15-24.

26 Горные науки: освоение и сохранение недр земли /Трубецкой К.Н., Малышев Ю.Н. - М.: Изд-во АГН, 1997. - 478 с.

27 Шумская Л.Г., Юсупов Т.П. 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.

28 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

29 М.Б Лесков, И.В. Немцев, Р.Б. Абылколыкова, Л.И. Квеглис. Структурообразование в системе вольфрам-медь при сварке взрывом// Решетневские чтения 2015 г. С. 532

30 Медведев Е.Е., Шаршиев С.А., Гликин М.А. Аэрозольный нанокатализ во вращающемся слое. исследование элементов кинетики на примере тест-реакции окисления уксусной кислоты// Вісник східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля № 10 (217) 2014 г. С. 83.

31 Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование керамических масс. - М., 1975.-С. 206.

32 Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. -М.: Недра, 1981. - 160 с.

33 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.

34 Moenke H. Mineral spektren. - Berlin, 1962.-348 с -45.

35 Власов А.Г., Флоринская В.А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. - Л.: Химия, 1972. - 200 с.

36 Солнцева Л.С., Сидоренко Г.А. Применение ИК-спектроскопии к изучению характера связи в координации катионов по кислороду и галогенам в минералах // Конституция и свойства минералов. - 1972 - № 6 - С. 10-14.

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

38 В.А. Ермолов. Геология часть II//Москва, издательство Московского государственного горного университета 2005. С. 173.

39 Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. - М.: Из- во АН СССР, 1955. - 127 с.

40 В.И. Брагина, В.И. Брагин. Флотационные методы обогащения// Учебное пособие. Красноярск ИПК СФУ -2010. С. 5.

41 В.Б. Кольцов, О.В. Кондратьева. Очистные сооружения. Часть 2//Учебник и практикум. Москва, Юрайт 2018. С. 55.

42 Эйгелес М.А. Реагенты – регуляторы во флотационном процессе. – М.: Недра, 1977. – 216 с.

43 Глембоцкий В.А. Физическая химия флотационных процессов. – М.: Недра, 1980 – 580 с.

44 Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Николаев Н.В. Обогащение полезных ископаемых//Учебное пособие. Санкт-Петербург 2014.

45 В.И. Каракеян, В.Б. Кольцов, О.В. Кондратьева. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Часть 2//Учебное пособие. Москва, Юрайт 2018. С. 56.

46 П.В. Егоров, Е.А. Бобер, Ю.Н. Кузнецов, Е.А. Косьминов, С.Е. Решетов, Н.Н. Красюк. Основы горного дела//Учебное пособие. Москва. Издательство МГГУ 2006. С. 370.

47 Hao Ren, Zihuan Wang, Lifang Hu, Feifei Ji, Yufen Zhang, Tizhong Huang. Flotation performance measurement and the DFT study of salicyloxamic acid as a collector in niobite flotation//Advances in Energy and Environment Research. London 2017. P. 52.

48 Дистлер Г.И. Кристаллы. – М.: Наука, 1968. – Т.2. – 186 с.

49 Лиопо В.А., Леонов С.Б., Казакова Л.З., Кочеткова Н.А. Изменения структуры пленок ксантогената под действием минеральных поверхностей // Физико-химические и технологические исследования процессов переработки полезных ископаемых. – Иркутск: Наука, 1973. – С. 120 – 125.

50 Митрофанов С.И. Изучение реакции сульфидизации окисленных минералов //Сб. Гинццветмета, 1955. - № 10. С.21 – 29

51 Абрамов А.А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов.: Т.6. Учебник для вузов / А.А. Абрамов М.: Горная книга, 2010. С.373.

52 Осеров Т.Б., Гусейнова Г.Д. Моделирование и оптимизация шламового выхода при механоактивации медной руды// Совместный Международный симпозиум – Алматы- 2016 С. 233.

53 Петрунин А.А. Совершенствования технологии флотационной очистки нефтесодержащих производственных сточных вод с использованием роторно-диспергирующего устройства // Кандидатская диссертация – Пенза- 2016 С. 55.

54 В.М. Авдохин. Проблемы и перспективы переработки тонких частиц//Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) -2011 – Москва с.568.

55 Yuexian Yu, Liqiang Ma, Mingli Cao, Qi Liu. Slime coatings in froth flotation: A review//Journal: Minerals Engineering Volume 114 2017 P. 26-36.

56 Электронный ресурс: https://ru.wikipedia.org/wiki/Phelps_Dodge

57 Синявер Б.В., Цейдлер А.А. Гидрометаллургия меди (зарубежный опыт).- М.: Цветметинформация, 1971. –112 с

58 Халезов Б.Д., Неживых В.А., Тверяков А.Ю. Кучное выщелачивание отвалов горных пород медных рудников как способ обезвреживания экологически опасных объектов // Известия вузов. Горный журнал. – 1997. – №11–12. – С.198-206.

59 Б.Д. Халезов, Н.А. Ватолин, В.А. Неживых, А.Ю. Тверяков. Кучное выщелачивание меди на коунрадском руднике// «Неделя горняка-2002» Семинар № 15

60 Томина В.Н. и др. Кучное выщелачивание меди из руды месторождения «Волковское» // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 3 - 6.

61 Каплунов Д.Р., Юков В.А. // Горнотехнические системы комбинированной геотехнологии с нетрадиционными способами добычи // Горный журнал. – 2008. - № 4. – С. 66-72

62 Гиганов Г.П., Яринова. Т.И. Использование экстракции в гидрометаллургии меди за рубежом // Цветная металлургия. – 1998. – №6. – С. 45-47

63 Крейн Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья. - 2004. - № 2. - С. 36-55

64 Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов, в 3-х томах. Екатеринбург. УГТУ-УПИ. 2008

65 Тимошенко Э.М., Корсунский В.И., Кубасов В.Л. Автоклавные методы в цветной металлургии и их возможности // Цветные металлы. 1996. №4. С. 16-18

66 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.

67 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

68 А.с. 1696533 СССР, МПК С22В 3/04. Способ переработки сульфидного полиметаллического материала, 1991

69 Padilla R., Pavez P., Ruiz M.C. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in $H_2SO_4-O_2$ // Hydrometallurgy. 2008. 91, № 1-4, С. 113-120.

70 Набойченко С.С, Неустроев В.И., Худяков И.Ф. Автоклавная переработка халькопиритных концентратов // Цветные металлы. 1978. № 10. С. 46-49

71 U.S. work on metal recovery from complex sulphides // Mining Mag. 1989. 160, №6. С. 461

72 McDonald R.G., Muir D.M. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high low and low temperature reaction kinetics and products // Hydrometallurgy. 2007. 86. №3-4, С. 191-205

73 Cheng Chu Yong, Law Frank. The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions // Hydrometallurgy. 1991. 27, № 3. С. 269-284

74 Hyvarinen O., Hamalainen M. HydroCopper - a new technology producing copper directly from concentrate // Hydrometallurgy. 2005. 77. № 1-2. С. 61-65.

75 Lundstrom M., Aroma J., Forsen O., Hyvarinen O., Barker M.H. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution // Hydrometallurgy. 2005. 77. № 1-2, С. 89-95

76 Пат. 5874055 США, МПК ВО ID 11/02. Chloride assisted hydrometallurgical extraction of metal, 1999.

77 Banerjee P.C., Chakrabarti B.K., Bhattacharyya S., Das A. Silver-catalysed hydrometallurgical extraction of copper from sulfide ores from Indian mines // Hydrometallurgy. 1990.25, №3. С. 349-355

78 Батсайхан ИЛ, Набойченко С.С. Показатели аммиачного автоклавного выщелачивания медного полиметаллического концентрата // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1992. № 5-6. С. 38-40.

79 Duyvesteyn W.P.C., Sabacky B.J. The Escondida process for copper concentrates // Extract. Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt: Warrendale, 1993. С. 881-910.

80 Пат. 5176802 США, МПК C25C 1/12. Treatment of copper sulfide concentrates, 1991

81 Пат. 765907 Австралия, МПК C22B 003/14. Process and solution, 2001.

82 Головкин Э.А., Розенталь А.К. и др. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд. - Ленинград: Наука, 1978. - 199 с.

83 Пат. (19) (11)2124632 (13) C1 RU. Способ подземного выщелачивания сульфидных медьсодержащих полиметаллических руд / Канцель А.В. и др.; опубл. 10.01.99, Бюль. № 1. - С. 386.

84 Ketegenov, N.Khan, O. Tyumentseva, T. Oserov, Synthesis of sodium polysulphide through the mechanical treatment // 9th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying - Košice 2017 p.

85 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.

86 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).

87 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.].

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

89 Т. Osserov, Т. 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

90 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.

91 Осеров Т.Б., Гусейнова Г.Д. Предварительная обработка медной руды механоактивацией// Журнал: «Промышленность Казахстана 5 (98)» – Алматы- 2016 С. 73.

92 Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1986. – С. 308.

93 Harris D.S., Cabry L.J., Stewart J.M A "valleriite-type" mineral from NoriFsk, Western Siberia // American Mineralogist. - 2004, Vol. 55. – P. 2110 -2114.

94 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М., Высшая школа, 1985, 327 с.

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

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

97 Dariusz Oleszak. Application of Mechanical Alloying. Mechanochemistry for Synthesis of Functional and Structural Materials. Conference Tools for Materials Science & Technology. 2016.

98 Kawatra, S.K. Flotation Fundamentals // MTU Chemistry. Retrieved 8 June 2015. p.1

99 Xiangning B.U., Guangyuan XI.E., Yaoli Peng , Linhan G.E., Chao Ni. Kinetics of flotation. order of process, rate constant distribution and ultimate recovery// Physicochemical Problems of Mineral Processin. 53(1), 2017. p. 342.

100 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

101 В.Б. Кольцов, О.В. Кондратьева. Теоретические основы защиты окружающей среды. //Учебное пособие. Издательство «Прометей» Москва 2018. С. 401

102 Глембоцкий В.А. Флотационные методы обогащения [Текст]: Учебник для ВУЗов / В.А. Глембоцкий, В.И. Классен. М.: Недра, 1981. С.176 – 179.

103 Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Обогащительные процессы и аппараты. [Текст]: Т.1. Учебник для вузов / А.А. Абрамов М.: Издательство МГГУ, 2001.С.332 – 334.

104 Осеров Т.Б., Гусейнова Г.Д. О кинетике флотационного процесса// Журнал: «Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан № 2 (68)» – Алматы- 2018 С. 49.

105 Boldyrev V.V. Actual problems in mechanochemistry of inorganic substances // Siberian J. of Chemistry. - 1991. - № 5. – P. 4-10.

106 Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. - 584 с.

107 Gaffet E., Tillement O. Mechanochemistry and mechanical activation // Annals de Chime. - 1997. - V. 22, № 6. - P. 417.

108 Coffey C.S. The localization of energy and plastic deformation in crystalline solids during shock of impact // J. of Appl. Physics. – 1991.- V. 70, № 8. – P. 4248 - 4254.

109 P. Baláž, Extractive Metallurgy of Activated Minerals , Elsevier., Amsterdam 2000.

110 А.А. Челноков, Л.Ф. Ющенко, И.Н. Жмыхов, К.К. Юращик. Обращение с отходами// Учебное пособие. Издательство «Вышэйшая школа» Минск 2018. С. 121

111 Объединение независимых консультантов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности «Research Group Info Mine»// Обзор рынка сульфида натрия в СНГ/ Москва 2007 С.21

112 Объединение независимых консультантов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности «Research Group Info Mine»// Обзор рынка сульфида и гидросульфида натрия в СНГ/ Издание 2 Москва 2012 С.21

113 Маркетинговое исследование рынка Discovery research group// Анализ рынка сульфида натрия (натрия сернистого) в России. Москва 2018. С. 4.

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Листинг программы «DELPHI 7.0»

```
unit model;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
  Dialogs, StdCtrls, Grids;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Label1: TLabel;
    StringGrid1: TStringGrid;
    Button1: TButton;
    StringGrid2: TStringGrid;
    Label2: TLabel;
    Button2: TButton;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Label6: TLabel;
    Label7: TLabel;
    Label8: TLabel;
    procedure FormActivate(Sender: TObject);
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form1: TForm1;
  i,j:integer;
  a:array [1..8,1..3] of real;

implementation

{$R *.dfm}

procedure TForm1.FormActivate(Sender: TObject);
begin
  Label1.Caption:='Граничные условия механоактивации медной руды';
  Stringgrid1.Cells[0,0]:='Условия процесса';
  Stringgrid1.Cells[0,1]:='Нижний уровень';
  Stringgrid1.Cells[0,2]:='Верхний уровень';
  Stringgrid1.Cells[1,0]:='x1, (г/т)';
  Stringgrid1.Cells[1,1]:='1:2';
  Stringgrid1.Cells[1,2]:='1:4';
  Stringgrid1.Cells[2,0]:='x2, (об/мин)';
  Stringgrid1.Cells[2,1]:='200';
  Stringgrid1.Cells[4,0]:='10.00';
```

```

Stringgrid1.Cells[3,0]:='x3, (e)';
Stringgrid1.Cells[3,1]:='240';
Stringgrid1.Cells[3,2]:='900';
stringgrid2.Visible:=false;
label2.Visible:=false;
button2.Visible:=false;
label5.Visible:=false;
label6.Visible:=false;
label7.Visible:=false;
label8.Visible:=false;
end:

```

```

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
label1.Visible:=false;
stringgrid1.Visible:=false;
button1.Visible:=false;
button2.Visible:=true;
stringgrid2.Visible:=true;
label2.Visible:=true;
label2.Caption:='Расширенная матрица полного факторного эксперимента';
for i:=1 to 8 do
stringgrid2.Cells[0,i]:=inttostr(i);
for i:=1 to 7 do
stringgrid2.Cells[i,1]:='+';
Stringgrid2.Cells[1,2]:='-';
Stringgrid2.Cells[1,3]:='-';
Stringgrid2.Cells[1,4]:='-';
Stringgrid2.Cells[1,5]:='+';
Stringgrid2.Cells[1,6]:='+';
Stringgrid2.Cells[1,7]:='+';
Stringgrid2.Cells[1,8]:='-';
Stringgrid2.Cells[2,1]:='+';
Stringgrid2.Cells[2,2]:='+';
Stringgrid2.Cells[2,4]:='+';
Stringgrid2.Cells[2,5]:='+';
Stringgrid2.Cells[2,3]:='-';
Stringgrid2.Cells[2,6]:='-';
Stringgrid2.Cells[2,7]:='-';
Stringgrid2.Cells[2,8]:='-';
Stringgrid2.Cells[3,2]:='+';
Stringgrid2.Cells[3,3]:='+';
Stringgrid2.Cells[3,7]:='+';
Stringgrid2.Cells[3,4]:='-';
Stringgrid2.Cells[3,5]:='-';
Stringgrid2.Cells[3,6]:='-';
Stringgrid2.Cells[3,8]:='-';
Stringgrid2.Cells[4,2]:='-';
Stringgrid2.Cells[4,4]:='-';
Stringgrid2.Cells[4,6]:='-';
Stringgrid2.Cells[4,7]:='-';
Stringgrid2.Cells[4,3]:='+';

```

```

Stringgrid2.Cells[4,5]:='+';
Stringgrid2.Cells[4,8]:='+';
Stringgrid2.Cells[5,2]:='-';
Stringgrid2.Cells[5,3]:='-';
Stringgrid2.Cells[5,5]:='-';
Stringgrid2.Cells[5,6]:='-';
Stringgrid2.Cells[5,4]:='+';
Stringgrid2.Cells[5,7]:='+';
Stringgrid2.Cells[5,8]:='+';
Stringgrid2.Cells[6,2]:='+';
Stringgrid2.Cells[6,3]:='-';
Stringgrid2.Cells[6,4]:='-';
Stringgrid2.Cells[6,5]:='-';
Stringgrid2.Cells[6,6]:='+';
Stringgrid2.Cells[6,7]:='+';
Stringgrid2.Cells[6,8]:='+';
Stringgrid2.Cells[7,2]:='-';
Stringgrid2.Cells[7,3]:='+';
Stringgrid2.Cells[7,4]:='+';
Stringgrid2.Cells[7,5]:='-';
Stringgrid2.Cells[7,6]:='+';
Stringgrid2.Cells[7,7]:='-';
Stringgrid2.Cells[7,8]:='-';
Stringgrid2.Cells[1,0]:='x1';
Stringgrid2.Cells[2,0]:='x2';
Stringgrid2.Cells[3,0]:='x3';
Stringgrid2.Cells[4,0]:='x1x2';
Stringgrid2.Cells[5,0]:='x1x3';
Stringgrid2.Cells[6,0]:='x2x3';
Stringgrid2.Cells[7,0]:='x1x2x3';
Stringgrid2.Cells[8,0]:='y1';
Stringgrid2.Cells[9,0]:='y2';
Stringgrid2.Cells[10,0]:='y';
end;
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var
sr,b1,b2,b3,b12,b13,b23,s,y0,y11,y12,y13,y14,y15,y16,y17,y18:real;
y21,y22,y23,y24,y25,y26,y27,y28:real;
x1,x2,x3:real;
k,b,c,d:integer;
begin
if button2.Tag=0 then
begin
button2.Caption:='Вычислить свободный член и коэффициенты';
y11:= 60.15; Stringgrid2.Cells[8,1]:=floattostr(y11);
y12:= 30.90; Stringgrid2.Cells[8,2]:=floattostr(y12);
y13:= 22.80; Stringgrid2.Cells[8,3]:=floattostr(y13);
y14:= 28.81; Stringgrid2.Cells[8,4]:=floattostr(y14);
y15:= 36.36; Stringgrid2.Cells[8,5]:=floattostr(y15);
y16:= 20.80; Stringgrid2.Cells[8,6]:=floattostr(y16);
y17:= 52.65; Stringgrid2.Cells[8,7]:=floattostr(y17);
y18:= 23.21; Stringgrid2.Cells[8,8]:=floattostr(y18);

```

```

y21:= 59.96; Stringgrid2.Cells[9,1]:=floattostr(y21);
y22:= 29.84; Stringgrid2.Cells[9,2]:=floattostr(y22);
y23:= 21.68; Stringgrid2.Cells[9,3]:=floattostr(y23);
y24:= 29.02; Stringgrid2.Cells[9,4]:=floattostr(y24);
y25:= 35.98; Stringgrid2.Cells[9,5]:=floattostr(y25);
y26:= 19.83; Stringgrid2.Cells[9,6]:=floattostr(y26);
y27:= 53.01; Stringgrid2.Cells[9,7]:=floattostr(y27);
y28:= 22.42; Stringgrid2.Cells[9,8]:=floattostr(y28);
  button2.Tag:=1
end
else
if button2.Tag=1 then
begin
button2.Caption:='Вычислить условия процесса';
for i:=1 to 8 do
  for j:=1 to 2 do
    a[i,j]:=strtfloat(stringgrid2.cells[j+7,i]);
s:=0;
for i:=1 to 8 do
begin
sr:=(a[i,1]+a[i,2])/2;
a[i,3]:=sr;
stringgrid2.Cells[10,i]:=floattostr(a[i,3]);
s:=s+sr;
end;
y0:=s/8=34,213
stringgrid2.Cells[10,9]:=floattostrf(y0,ffgeneral,4,2);
stringgrid2.Cells[9,9]:='Y0=10,29125';
b1:=(a[1,3]-a[2,3]-a[3,3]-a[4,3]+a[5,3]+a[6,3]+a[7,3]-a[8,3])/8;
b2:=(a[1,3]+a[2,3]-a[3,3]+a[4,3]+a[5,3]-a[6,3]-a[7,3]-a[8,3])/8;
b3:=(a[1,3]+a[2,3]+a[3,3]-a[4,3]-a[5,3]-a[6,3]+a[7,3]-a[8,3])/8;
b12:=(a[1,3]-a[2,3]+a[3,3]-a[4,3]+a[5,3]-a[6,3]-a[7,3]+a[8,3])/8;
b13:=(a[1,3]-a[2,3]-a[3,3]+a[4,3]-a[5,3]-a[6,3]+a[7,3]+a[8,3])/8;
b23:=(a[1,3]+a[2,3]-a[3,3]-a[4,3]-a[5,3]+a[6,3]+a[7,3]+a[8,3])/8;
b123:=(a[1,3]-a[2,3]+a[3,3]+a[4,3]-a[5,3]+a[6,3]-a[7,3]-a[8,3])/8;
Label3.Caption:='b1='+floattostr(b1)+' '+'b2='+floattostr(b2)+' '+'b3='+floattostr(b3)+'
'+chr(13)+
'b12='+floattostr(b12)+' '+'b13='+floattostr(b13)+' '+'b23='+floattostr(b23)+' '+'chr(13)+
'b123='+floattostrf(b123,ffgeneral,6,3);
label4.Caption:='Y='+floattostr(y0)+'+'+floattostr(b1)+'x1'+'+'+floattostr(b2)+'x2'+'+'+
floattostr(b3)+'x3'+'+'+floattostr(b12)+'x1x2'+'+'+floattostr(b23)+'x2x3'+floattostr(b123)+'
x1x2x3';
label5.Visible:=true;
label6.Visible:=true;
button2.Tag:=2;
end
else
if button2.Tag=2 then
begin
label7.Visible:=true;
label8.Visible:=true;
label3.Visible:=false;

```

```
label4.Visible=false;
label5.Visible=false;
label6.Visible=false;
label7.caption='Рекомендуемые условия процесса';
{randomize;
x1:=1;4;
x2:=200.07;
x3:=240.11;
Ymin=20.83 end;
end.
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Акт укрупненных лабораторных испытаний

КАЗАКСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
«Түсті металлургия кәсіпорындарын
жобалау жөніндегі
Қазақстан бас институты»
жауапкершілігі
шектеулі серіктестігі



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН
Товарищество с ограниченной
ответственностью
«Қазақстанский головной институт
по проектированию предприятий
цветной металлургии»

«КАЗГИПРОЦВЕТМЕТ» ЖШС
TOO «КАЗГИПРОЦВЕТМЕТ»
«KAZGIPROTSVETMET» LTD

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
«Kazakhstan head institute
on designing the enterprises
of non-ferrous metallurgy»
limited liability
company



Tel: +7(7232) 208-223, 208-225, 208-226 Fax: +7(7232) 226-205
E-mail: kgcm@kgcm.kz, kaznu2050@gmail.com Website: www.kgcm.kz

Шәкәрім даңғылы, 156,
Әскемен қ-сы, 070018,
Қазақстан Республикасы

Проспект Шакарима, 156,
г. Усть-Каменогорск, 070018,
Республика Казахстан

156, Shakarim avenue,
Ust-Kamenogorsk, 070018,
Republic of Kazakhstan

15.01.2020 г.

№06-00/64

на/to

от/of.

АКТ
укрупненных лабораторных испытаний

Заказчик: РГП на ПХВ «Институт проблем горения» КН МОН РК

Испытуемый образец: полисульфид натрия

Время проведения: ноябрь 2019

Цель проведения: флотационное обогащение полиметаллической медной руды

Место проведения: НИТУ «МИСиС», кафедра «Обогащение и переработки полезных ископаемых и техногенных отходов»

Характеристики образцов: гранулированный материал

Параметры испытания: сравнительный анализ флотационной активности сернистого натрия и полисульфида натрия (ГОСТ 596-89)

Настоящим актом подтверждаем, что в соответствии с договором о научно-техническом сотрудничестве между TOO «Казгипроцветмет» и НИТУ МИСиС на кафедре «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенных отходов» были проведены сравнительные испытания флотационной активности сульфида натрия, и представленных образцов полисульфида натрия. Исследования проводились в соответствии с ГОСТ Р 52998-2008.

Результаты показали, что среднее значение извлечения меди в концентрат с применением полисульфида натрия составило - 92,12 %, а при использовании сульфида натрия (ГОСТ 596-89) – 90,68 %. Количество параллельных опытов - 10.

**Первый вице-президент
TOO «Казгипроцветмет»,
Председатель совета МИПК R&ID,
д.э.н.**

 **Е. Ан**

diloromkt@gmail.com