


На правах рукописи



Михеев Григорий Владимирович

**ИЗЫСКАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ - СОБИРАТЕЛЕЙ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ
ФОРМ СУРЬМЫ**

Специальность
25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Иркутск – 2022

**Работа выполнена в Иркутском научно-исследовательском институте
благородных и редких металлов и алмазов АО «Иргиредмет»**

- Научный руководитель:** **Богидаев Сергей Александрович**, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Иркутского научно-исследовательского института благородных и редких металлов и алмазов АО «Иргиредмет»
- Официальные оппоненты:** **Кондратьев Сергей Александрович**, доктор технических наук, заведующий лабораторией обогащения полезных ископаемых и технологической экологии Института горного дела СО РАН, г. Новосибирск
- Алгебраистова Наталья Константиновна**, кандидат технических наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета (ИЦМ и М СФУ), г. Красноярск
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный горный университет», (ФГБОУ ВО «УГГУ»), г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «14» апреля 2022 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.299.08 при ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет» по адресу: 672039, г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30, зал заседаний Учёного совета.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет» по адресу: 672007, г. Чита, ул. Бабушкина, 129 и на сайте ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет» по электронному адресу:
http://www.zabgu.ru/files/html_document/pdf_files/fixed/Mixeev/Dissertaciya_Mixeev_G.V.pdf

Автореферат разослан «___» февраля 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук

 Г.П. Сидорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Сурьма является стратегически важным минеральным сырьем и находит широкое применение в разных отраслях промышленности: металлургии, машиностроении, авиации, фармацевтике и других сферах. Крупнейшими месторождениями сурьмы в современной России являются «Сыралах» и «Сентачанское» (Якутия), «Жипхоша» (Восточное Забайкалье), «Олимпиадинское» и «Удережское» (Красноярский край), «Малоурканское», «Ленинское», «Солокачинское» (Приморский край). В мировом масштабе запасы сурьмы в Российской Федерации составляют 1/5 часть.

По флотационным свойствам сурьму относят к минералам, которые хорошо флотируются собирателями оксигидрильной группы, которые являются жирными кислотами (олеиновая кислота, пальмитиновая, линолевая).

Вопросы переработки сурьмяных руд традиционными методами рассмотрены известными учеными А.А. Абрамовым, В.И. Зеленовым, Е.П. Леманом, В.А. Лилеевым, Э.Г. Литвинцевым, В.А. Мокроусовым, П.М. Соложенкиным, В.П. Мязиным, Л.В. Шумиловой, Е.М. Шлюфманом, Г.В. Сидельниковой, Л.П. Старчиком, коллективами ЦНИГРИ, ИПКОН РАН, «Иргиредмет» и другими НИИ России.

Основными способами переработки сурьмяных руд являются гравитационные и флотационные методы обогащения. Основная доля сурьмы (Sb) при обогащении различных типов сурьмяных руд извлекается за счет наличия в рудах сульфидной формы металла (антимонита). Потери сурьмы, в свою очередь, связаны с оксидными минералами (стибиконит, валентинит, керамзит), форма нахождения которых представлена в виде плёнок, линз или чешуек. Единственным известным способом для извлечения оксидов сурьмы из руд различных месторождений является флотационное обогащение, но используемые реагенты можно назвать неэффективными и дорогостоящими. До настоящего времени для предприятий, перерабатывающих сурьмяные типы руды, нет разработанных схем и режимов флотационного обогащения, позволяющих получить кондиционные или близкие к кондиционным концентраты из оксидных форм сурьмы.

На рентабельность переработки сурьмяных руд влияет относительно низкая стоимость металла, поэтому возникает потребность в поисковых исследованиях, направленных на сокращение расходов при обогащении сурьмы, сокращение потерь при сохранении и улучшении качества готовой продукции и, как следствие, наращивание производственных мощностей.

Исходя из вышеизложенного, поиск и применение достаточно недорогих и эффективных реагентов-собирателей для флотации оксидных форм сурьмы являются актуальными.

Объект исследования – сурьмяные руды месторождения «Жипхоша» (Западный участок, Забайкальский край).

Идея работы заключается в повышении значений показателей обогащения сурьмяных руд за счет доизвлечения оксидных форм сурьмы (валентинит, стибиконит) посредством применения комплексного реагента-собирателя, обладающего се-

лективными свойствами и повышенной эффективностью, за счет синергетического эффекта между составляющими его компонентами.

Цель работы: изыскание эффективных флотационных реагентов-собирателей для повышения извлечения оксидных форм сурьмы.

Основные задачи исследований:

1. Проведение комплексной оценки химического состава нового флотационного реагента-собирателя оксидных форм сурьмы (KC_{Sb}).

2. Определение физико-химических особенностей взаимодействия реагента-собирателя KC_{Sb} с поверхностью оксидов сурьмы.

3. Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение эффективности разработанного реагентного режима для флотации оксидных форм сурьмы, с использованием KC_{Sb} .

4. Проведение оценки качества получаемого товарного концентрата на основе лабораторных исследований и полупромышленных испытаний.

5. Обоснование сравнительной оценки экономической эффективности использования KC_{Sb} для флотации оксидных форм сурьмы.

6. Выдача рекомендаций применения реагента-собирателя KC_{Sb} для разработки технологического регламента переработки сурьмяных руд месторождения «Жипхоша».

Научная новизна:

1. Научно обосновано применение нового флотационного реагента-собирателя KC_{Sb} на основе сочетания смеси насыщенных и ненасыщенных жирных кислот при флотационных методах обогащения оксидных форм сурьмы.

2. С применением современного комплекса физико-химических методов исследований (спектроскопия ядерного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия, хромато-масс спектрометрия) установлен механизм взаимодействия флотационного реагента-собирателя с минеральной поверхностью оксидных форм сурьмы.

3. На основе квантовохимических расчетов модели взаимодействия реагента-собирателя KC_{Sb} с поверхностью оксидного металла сурьмы установлен хемосорбционный характер.

Теоретическая и практическая значимость:

По итогам выполненных исследований предложен реагент-собиратель KC_{Sb} для оксидных минералов сурьмы, состоящий из трех основных реагентов группы жирнокислотных продуктов (хлопковый соапсток «Даллес», водная паста натриевых солей насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот «БТ-1С», производная аспарагиновой кислоты «Аспарал Ф»). По результатам исследованных химических свойств реагента-собирателя KC_{Sb} , определены и установлены оптимальные режимные параметры оксидного цикла флотации, позволяющие повысить эффективность извлечения сурьмы. Разработан технологический регламент по переработке сурьмяной руды месторождения «Жипхоша».

Методология и методы исследования. Исследования проведены с использованием современных методов физико-химического и минералогического

анализов, среди которых основными являются: 1) спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – резонансное поглощение электромагнитных волн атомными ядрами, происходящее при изменении ориентации векторов их собственных моментов количества движения (спинов); 2) инфракрасная спектроскопия (ИК) – это измерение взаимодействия инфракрасного излучения с веществом путем поглощения, испускания или отражения, используемый для изучения и идентификации химических веществ или функциональных групп в твердых, жидких или газообразных формах; 3) хромато-масс спектрометрия – аналитический метод, основанный на сочетании возможностей хроматографа и масс-спектрометра, используемый для количественного и качественного определения отдельных компонентов в сложных смесях.

Обработка данных выполнена с применением современных приборов (импульсный спектрометр Bruker DPX250, хромато-масс-спектрометр Shimadzu QP5050A, ИК-спектрометр Specord 75 IR) и соответствующего программного обеспечения. Экспериментальные исследования проведены с использованием специальных и стандартных измерительных устройств, приборов, установок. Полупромышленные испытания выполнены на установке в АО «Иргиредмет». Содержание Sb определено атомно-абсорбционным анализом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Эффективное закрепление реагента-собирателя KC_{Sb} на основе смеси хлопкового соапстока («Даллес»), водной пасты натриевых солей карбоновых кислот («БТ-1С») и производной аспарагиновой кислоты («Аспарал Ф») достигается за счёт взаимодействия компонентов системы « $COONa-Sb_2O_3$ », обусловленный хемосорбционным характером.

2. Разработаны методологические принципы построения технологической схемы получения объединённого флотационного концентрата (сульфидного и оксидного), соответствующего марке готовой продукции КСУФ-3.

Личный вклад соискателя состоит в обосновании идеи работы и её реализации посредством постановки цели и основных задач исследования и в непосредственном участии в проведении лабораторных экспериментов и полупромышленных испытаний технологии переработки руды Западного участка месторождения «Жипхоша», а также в разработке технологического регламента «Переработка сурьмяной руды месторождения «Жипхоша».

Достоверность научных положений и результатов подтверждена представительностью и большим количеством отобранных проб, полученными аналитическими зависимостями, экспериментальной проверкой в лабораторных и полупромышленных условиях с использованием современного метода планирования экспериментов – полного факторного эксперимента.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной конференции молодых специалистов стран СНГ (г. Москва 2008); Конгрессе обогатителей стран СНГ (г. Москва 2009); Инновационные процессы в технологиях комплексной, экологически безопасной переработки минерального и нетрадиционного сырья (Плаксинские чтения г. Новосибирск 2009); Современные методы технологической минералогии в процессах ком-

плексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения г. Петрозаводск 2012); производственные совещания ООО «Хара-Шибирский сурьмяной комбинат» 2008-2012 гг., в АО (до 2016 г. ОАО) «Иргиредмет» 2012-2020 гг., в том числе совещания с докладами по результатам исследований по обогащению оксидных форм сурьмы: Технический совет АО «Иргиредмет» по обсуждению докладов по поисковым работам июнь 2017 протокол №123-23-2017; Технический совет АО «Иргиредмет» по результатам диссертационных работ сентябрь 2018 протокол № 255-34-2018; Технический совет АО «Иргиредмет» по рассмотрению материалов диссертации Михеева Г.В. февраль 2019 протокол № 458-12-2019; доклад материалов диссертации Михеева Г.В. на кафедре обогащения ИРНТУ март 2019 г.; Технический совет АО «Иргиредмет» по рассмотрению материалов диссертации Михеева Г.В. февраль 2020 протокол № 965-08-2020 г.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано десять печатных работ, в том числе пять входят в перечень ведущих рецензируемых изданий, утверждённых ВАК Минобрнауки.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит список литературы, включающий 110 наименований, содержит 32 таблицы, 28 рисунков и 2 Приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены ее цели и задачи, обозначена научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения.

Первая глава, «Переработка сурьмяных руд и современное состояние отрасли». Выполнен анализ современного состояния сурьмяной промышленности в России и в мире. Подробно изложен критический анализ современных технологий переработки сурьмяных руд и дана оценка эффективности применяемых реагентов-собирателей для флотации оксидных минералов сурьмы. На основе проведенного анализа определены цель и задачи исследований.

Вторая глава «Изучение объекта исследований». Приведены результаты изучения вещественного состава объекта исследований – руды Западного участка месторождения «Жипхоша».

Жипхошинское месторождение сурьмы находится в Забайкальском крае и представляет собой жильное и жильно-прожилково-вкрапленное кварц – антимонитовое оруденение. Основной рудный минерал антимонит составляет 60-80 % объёма жилы. На основании изучения химического состава руды с помощью рентгенофлюоресцентного, спектрального и атомно-абсорбционного методов анализов выявлены основные полезные компоненты участка (рисунок 1).

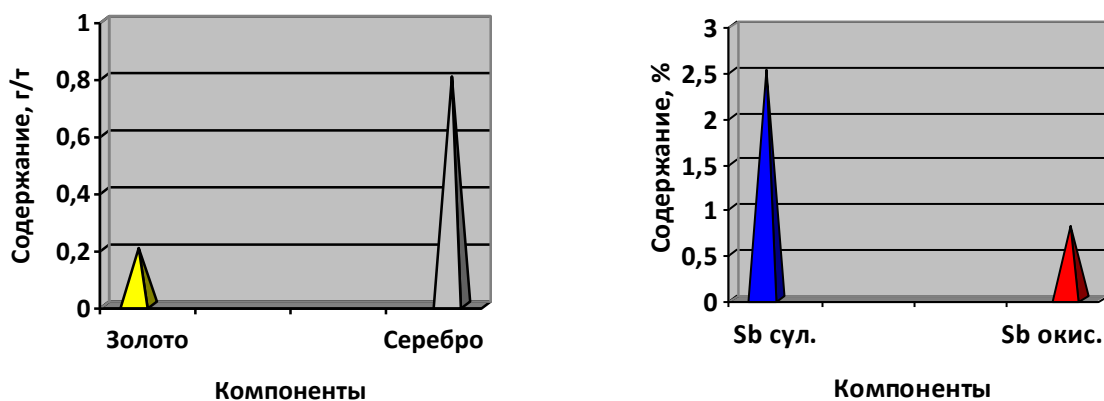


Рисунок 1 – Содержание основных полезных компонентов в руде месторождения «Жипхоша» (Западный участок)

Основным ценным компонентом в руде Западного участка месторождения «Жипхоша», имеющим промышленное значение, является сурьма, содержание – 2,21 %. Золото и серебро (с содержанием 0,2 и 0,8 г/т, соответственно) относятся к попутно извлекаемым компонентам. Содержание оксидной формы сурьмы в руде ~ 20 %, что составляет 0,45 % от общей массы сурьмы.

Перечень минералов в руде Западного участка Жипкошинского месторождения невелик. Она на 85-95 % состоит из породообразующих минералов, основными из которых являются кварц, полевые шпаты и глинисто – гидрослюдистые образования. *Антимонит* является преобладающим сульфидным минералом руды, с которым связана основная масса сурьмы. По рентгеноструктурному анализу, оксиды сурьмы представлены ромеитом (Ca, Na, Mn) Sb₂O₆ (F, OH, O) и стибиконитом (Sb₃O₆ [OH]).

Третья глава «Методы исследований компонентного состава жирнокислотных продуктов».

Эффективное закрепление реагента – собирателя KCS_{Sb} на основе смеси хлопкового мыла («Даллес»), водной пасты натриевых солей карбоновых кислот («БТ-1С») и производной аспарагиновой кислоты («Аспарал Ф») достигается за счёт взаимодействия компонентов системы «COONa–Sb₂O₃», обусловленный хемосорбционным характером.

На основе квантовохимических расчетов приведены результаты теоретических исследований взаимодействия нового комплексного реагента-собирателя KCS_{Sb} с поверхностью оксидных минералов сурьмы. Изучен вещественный состав комплексного реагента-собирателя KCS_{Sb} с использованием современных физико-химических методов: спектроскопии ядерного магнитного резонанса, хроматомасс, инфракрасной спектроскопии элементного химического анализа. Выбор этих методов обусловлен практической значимостью и высокой достоверностью получаемых результатов.

На основании проведенных исследований установлен компонентный состав KCS_{Sb}: хлопковый мыла «Даллес»; водная паста натриевых солей карбоновых кислот «БТ-1С»; натриевые соли аспарагиновой кислоты «Аспарал Ф».

По данным элементного химического анализа сухой образец хлопкового соапстока («Даллес») имеет следующий состав: углерод - 68,3 %; водород - 12,7 %; натрий - 8,1 %, кислород - 10,9 %.

Соапсток является смесью натриевых солей жирных кислот. Сопоставимый вычисленный состав стеарата натрия: углерод - 70,78 %; водород - 11,22 %; натрий - 7,53 %; кислород - 10,48 %.

Хроматограмма «Даллеса» выполнена прибором GCMS-QP5050A (Shimadzu) (рисунок 2).

По результатам элементного анализа «БТ-1С» определено содержание элементов: углерода – 40,1 %; водорода – 12,4 %; натрия – 4,5 %, кислорода – 43,0 %. Реагент «БТ-1С» представляет водную пасту натриевых солей карбоновых кислот. Хроматограмма реагента «БТ-1С» показывает наличие компонентов, приведённых на рисунке 3.

По техническому описанию «Аспарал Ф» представляет собой натриевые соли производных аспарагиновой кислоты с массовой долей основного вещества порядка 36 %. Детальная информация о составе реагента-собираателя получена при рассмотрении спектра ЯМР ^{13}C , записанного в D_2O (рисунок 4).

Сигналы карбоксильных групп в спектре данного образца проявляются в области 172-180 м.д.

Эта область спектра соответствует данным химических сдвигов для аспарагиновой кислоты, которые зависят от pH раствора и находятся в диапазоне 170-174 м.д. Сигнал СН-фрагмента имеет химический сдвиг 49.6 м.д., а резонанс CH_2 -группы проявляется в спектре на 32.6 м.д.

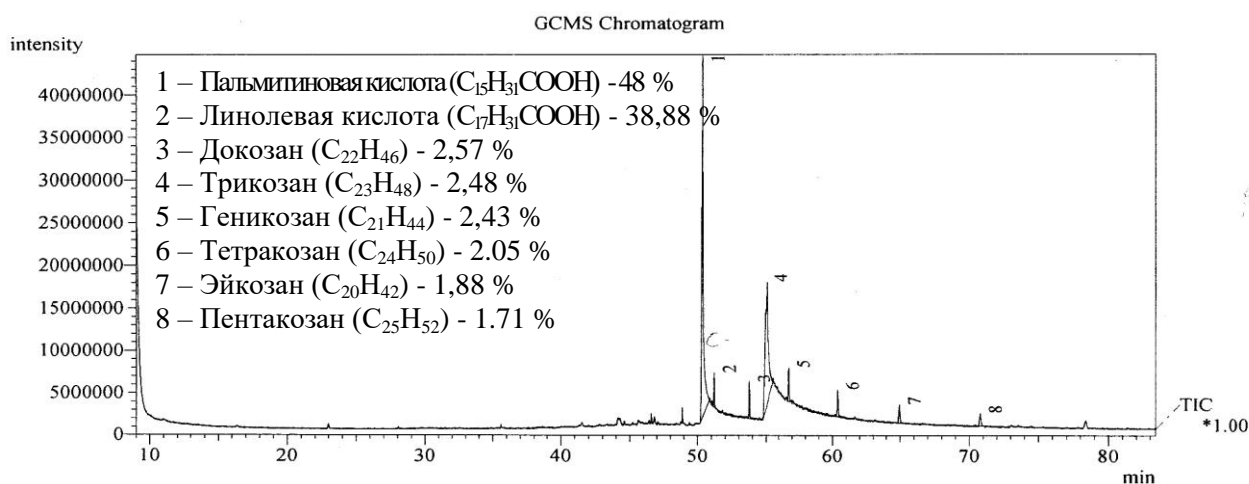


Рисунок 2 – Хроматограмма хлопкового соапстока («Даллес»)

Набор сигналов в спектре ЯМР ^{13}C 14.54 м.д. (CH_3), 23.28 (CH_2), 30.56 (CH_2)_n, 32.60 (CH_2), 39.41 м.д. ($\alpha\text{-CH}_2$) 179.96 ($\text{C}=\text{O}$) отнесен к стеариновой кислоте. Сигналы от углеродов при двойной связи в данном спектре не проявляются, что свидетельствует о насыщенном типе карбоновой кислоты. Основываясь на данных интегральной интенсивности сигналов в спектре ЯМР ^1H , можно

оценить количественное соотношение насыщенных кислот и производных аспарагиновой кислоты как 60 % к 40 % массовых процентов.

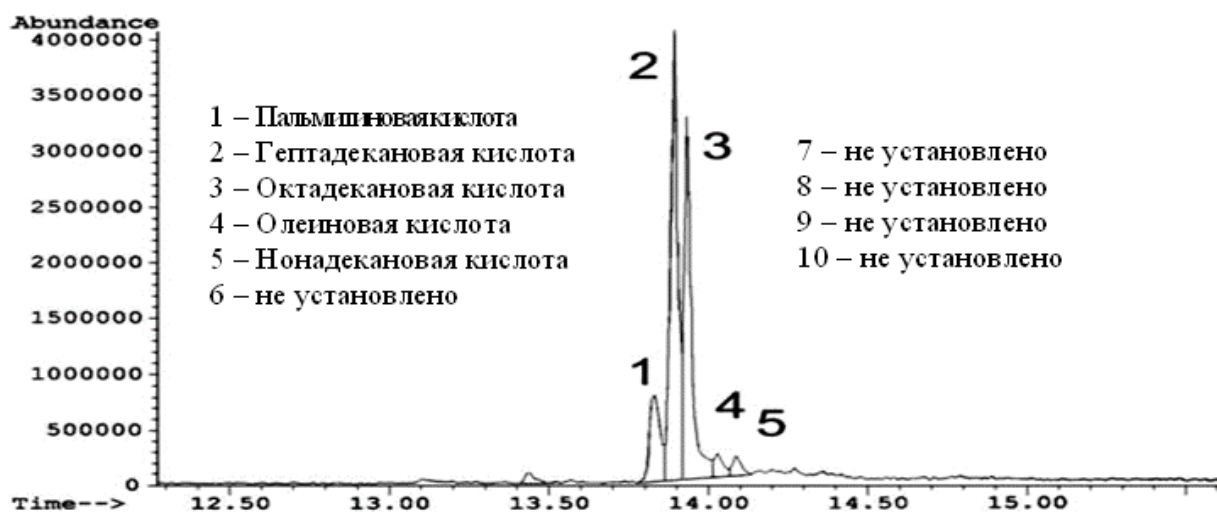


Рисунок 3 – Хроматограмма «БТ-1С»

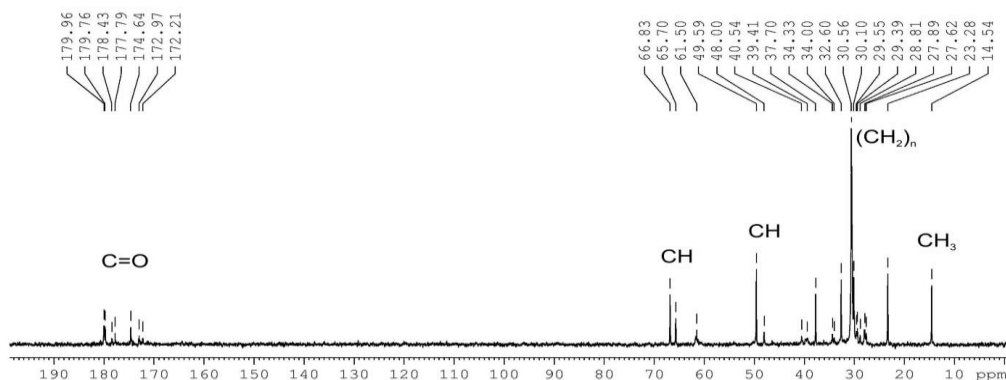


Рисунок 4 – Спектр ЯМР ^{13}C реагента «Аспарал Ф» в D_2O

Установлено, что выбранный комплексный реагент-собиратель K_{Sb} состоит на 31 % из насыщенных жирных кислот, на 58 % - из ненасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот, на 7 % – из высокомолекулярных парафинов и на 2 % – из производных аспарагиновой кислоты.

Выполнены квантовохимические расчеты электронного строения и энергии взаимодействия системы « $\text{COONa-Sb}_2\text{O}_3$ » с учетом эффектов растворителя (таблица 1,2). Результаты расчета указывают на то, что связь кислорода является чисто ионной и дает основание полагать, что процессу флотации способствует механизм взаимодействия электронных оболочек Sb и карбоксильного кислорода с энергией активации -24,1 кДж/моль (таблица 3, рисунок 5).

Таблица 1 – Заселенность орбиталей и эффективные заряды(q) на атомах сурьмы и кислорода в Sb_2O_3 и кислорода в составе группы COO^- (по Малликену)

Расчитанные параметры	Заряды на атомах и заселенность орбиталей (э.е.)
qO	-1,36
qSb	1,92
5s	-1,78
5p	-1,24
2s	-2,45
2p	-4,90
2s(COO^-)	-2.28
2p(COO^-)	-4.62

Таблица 2 – Заселенность орбиталей и эффективные заряды(q) на атомах сурьмы и кислорода в Sb_2O_3 и на карбоксильном атоме кислорода в составе функциональной группы COO^- для систем

Расчитанные параметры	Заряды на атомах и заселенность орбиталей (э.е.)
qO	-1.40
qSb	1.70
5s	-1.88
5p	-1.62
2s	-2.49
2p	-4.98
$qO(COO^-)$	-0.48
2sO(COO^-)	-0,27
2pO(COO^-)	-0,29



Рисунок 5 – Энергия взаимодействия компонентов системы « $COONa - Sb_2O_3$ »

Таблица 3 – Энергия взаимодействия компонентов системы «COONa–Sb₂O₃» в зависимости от расстояния

№	Расстояние между компонентами системы, А	Энергия взаимодействия, Е, КДж/моль
1	2,4	7,5
2	2,8	-13,3
3	3	-24,1
4	3,2	-18,1
5	3,6	-6,5
6	4	7,2
7	4,4	10,5
8	4,8	6,9
9	5,2	2,8
10	5,6	1,5
11	6	0,4
12	6,4	0

Рассчитанная энергия активации процесса флотации составляет 10,5 кДж/моль. Этот факт свидетельствует о том, что комплексный реагент-собиратель КС_{Sb} эффективно закрепляется на минерале окисленной сурьмы за счет синергетического эффекта компонентов, составляющих реагент КС_{Sb}. Установлен хемосорбционный характер взаимодействия нового комплексного реагента-собирателя КС_{Sb} с минеральной поверхностью оксидных форм сурьмы.

Четвертая глава «Флотационные исследования нового реагента-собирателя КС_{Sb} оксидных форм сурьмы».

Разработаны методологические принципы построения технологической схемы получения объединённого флотационного концентрата (сульфидного и оксидного), соответствующего марке готовой продукции КСУФ-3.

Изложены данные лабораторных исследований и полупромышленных испытаний технологии флотации оксидных форм сурьмы с использованием разных реагентов-собирателей, таких как бутилового ксантогената калия, олеиновой кислоты; «Р-4» – олеата натрия 69 % + моноалкилтрисоксипропиленгликоля 3,2 %; «Р-5» – олеата натрия 64,5 % + алкилдиметилбензиламмония олеата 5,4 %; «Р-7» – N,N-бис (3винилоксиэтокси-2-гидроксипропила) амина; «Р-8» – алкилсульфатов; «Р-10» – цис-9-октадецерпгидроксамовой кислоты 40 %; «Р-12» – Na соли гидроксамовой кислоты и олеиновой кислоты ~ 20 % и нового комплексного реагента-собирателя КС_{Sb}. В ходе проведения исследований флотацию оксидных форм сурьмы проводили на представительной пробе хвостов сульфидной флотации.

На рисунках 6,7 показаны сравнительные результаты исследований реагентов-собирателей.

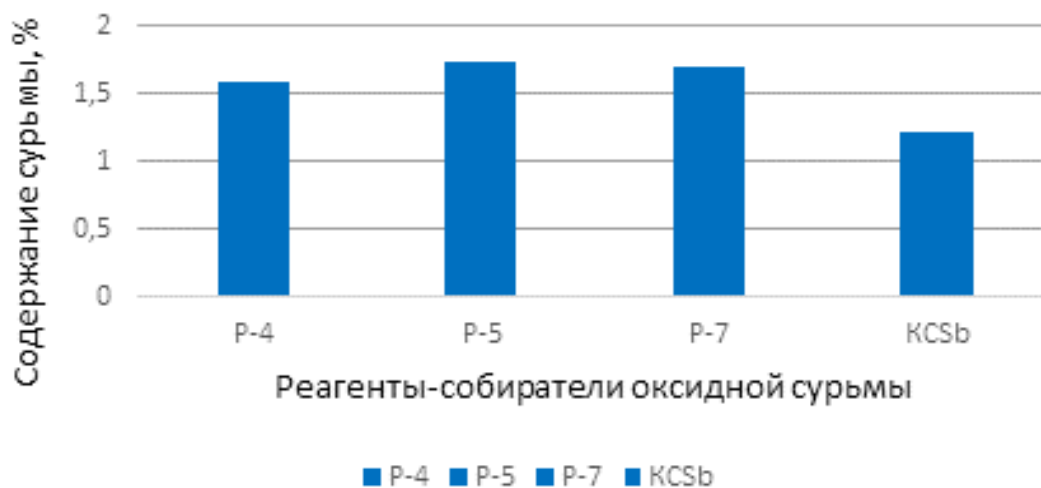


Рисунок 6 – Зависимость потерь Sb с хвостами флотации при применении синтезированных реагентов-собирателей P-4, P-5, P-7 оксидной сурьмы и предлагаемого $KCSb$

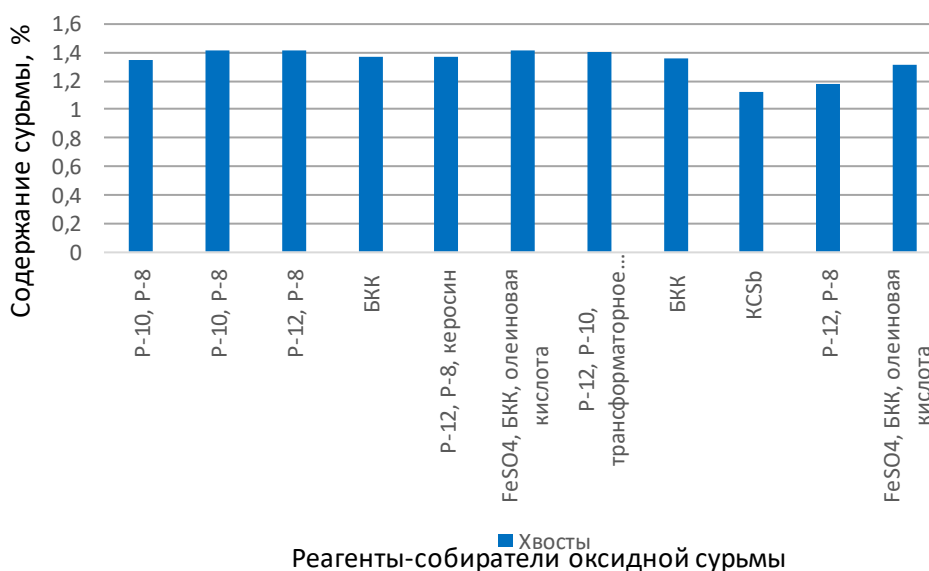


Рисунок 7 – Зависимость содержания Sb в хвостах флотации от типа реагента-собирателя оксидной сурьмы

Из всех реагентов-собирателей лучшие результаты получены с $KCSb$, который и выбран в качестве основного реагента для проведения исследований.

На рисунке 8 показана эффективность использования реагента-собирателя $KCSb$ в разных условиях pH среды. Определено, что более эффективно реагент-собиратель закрепляется на поверхности оксидных минералов сурьмы в более щелочной среде при $pH \geq 9,5$.

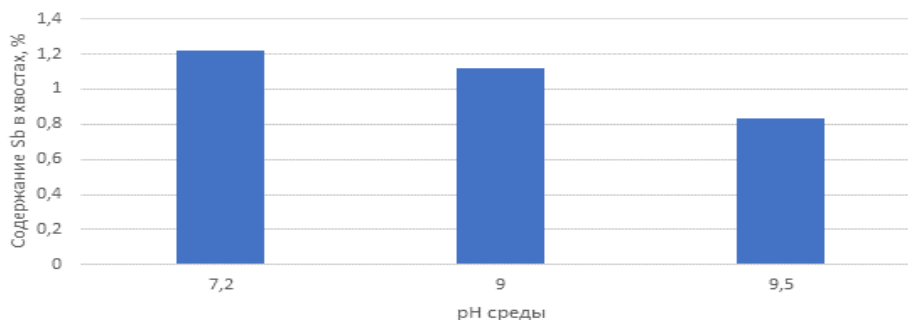


Рисунок 8 – Зависимость потерь металла с хвостами флотации от pH-среды с использованием реагента-собирателя KC_{Sb}

Следующий этап исследований – определение расхода реагента-собирателя KC_{Sb} (рисунок 9).

Определён оптимальный расход реагента-собирателя KC_{Sb} , равный 600 г/т, дальнейшее увеличение расхода приводит к падению извлечения. В таблице 4 и на рисунке 10 приведены результаты исследований по выбору оптимального соотношения компонентов, составляющих комплексный реагент-собиратель.

Таблица 4 – Определение оптимального соотношения компонентов, составляющих комплексный реагент-собиратель KC_{Sb}

Наименование	Выход, %	Содержание, %	Извлечение, %
Опыт 1 (1 часть «Даллес» : 1 часть «БТ-1С» : 1 часть «Аспарал Ф») 600 г/т			
Концентрат	4,21	17,70	41,4
Хвосты	95,79	1,1	58,6
Сульфидные хвосты	100,00	1,8	100,00
Опыт 2 (1 часть «Даллес» : 1 часть «БТ-1С» : 0,5 часть «Аспарал Ф») 600 г/т			
Концентрат	4,27	18,00	42,0
Хвосты	95,73	1,11	58,0
Сульфидные хвосты	100,00	1,83	100,00
Опыт 3 (1 часть «Даллес» : 1 часть «БТ-1С» : 0,2 часть «Аспарал Ф») 600 г/т			
Концентрат	4,15	18,20	42,40
Хвосты	95,85	1,07	57,60
Сульфидные хвосты	100,00	1,78	100,00
Опыт 4 (0,5 часть «Даллес» : 1 часть «БТ-1С» : 0,2 часть «Аспарал Ф») 600 г/т			
Концентрат	4,00	19,00	40,20
Хвосты	96,00	1,18	59,80
Сульфидные хвосты	100,00	1,89	100,00
Опыт 5 (0,5 часть «Даллес» : 0,5 часть «БТ-1С» : 0,2 часть «Аспарал Ф») 600 г/т			
Концентрат	3,96	17,00	38,20
Хвосты	96,04	1,13	61,80
Сульфидные хвосты	100,00	1,76	100,00
Опыт 6 (1 часть «Даллес» : 0,5 часть «БТ-1С» : 0,2 часть «Аспарал Ф») 600 г/т			
Концентрат	3,73	18,80	38,00
Хвосты	96,27	1,19	62,00
Сульфидные хвосты	100,00	1,85	100,00
Опыт 7 (0,5 часть «Даллес» : 0,5 часть «БТ-1С» : 1 часть «Аспарал Ф») 600 г/т			
Концентрат	3,63	18,80	37,9
Хвосты	96,37	1,16	62,1
Сульфидные хвосты	100,00	1,8	100,00

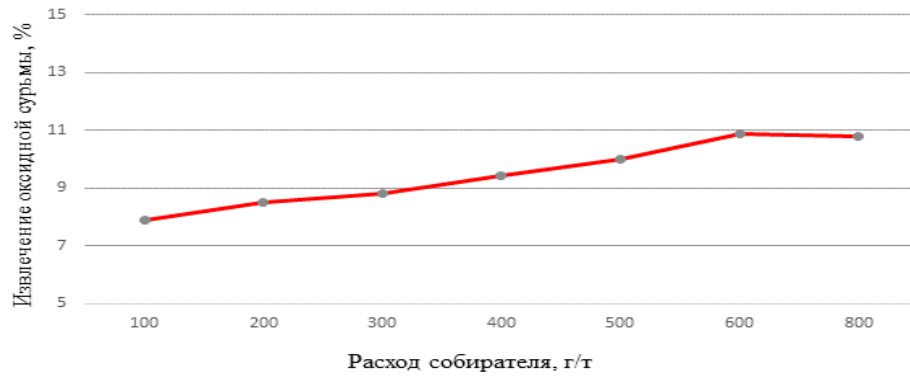


Рисунок 9 – Зависимость извлечения оксидной сурьмы от расхода реагента-собирателя $KCSb$

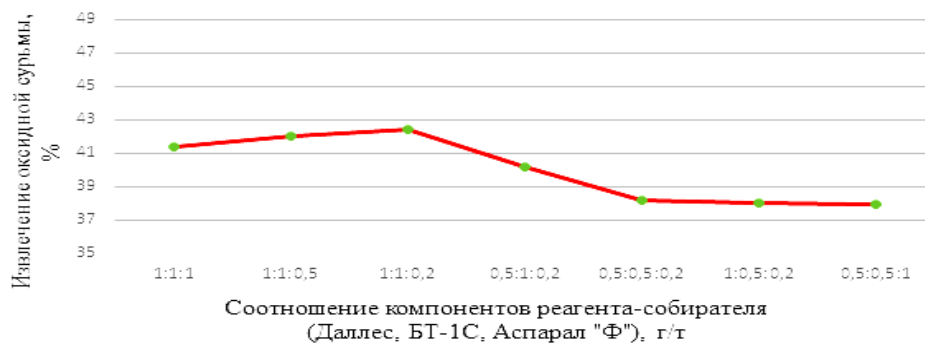


Рисунок 10 – Зависимость извлечения оксидной сурьмы от состава реагента-собирателя $KCSb$

Оптимальное соотношение компонентов $KCSb$ определено как 1 часть «Даллес» : 1 часть «БТ-1С» : 0,2 часть «Аспарал Ф».

Далее определено оптимальное время флотационного обогащения оксидов сурьмы с использованием реагента-собирателя в определенных ранее режимных условиях (рисунок 11).

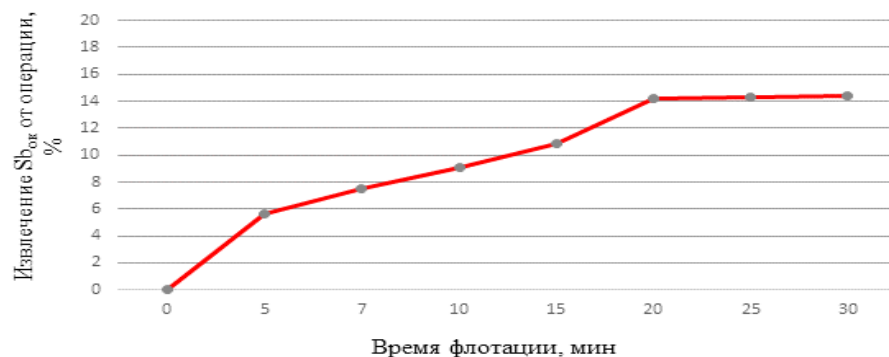


Рисунок 11 – Кинетика флотационного обогащения оксидной сурьмы с использованием реагента-собирателя $KCSb$

Экспериментально определено оптимальное время флотации – 20 минут.

Установлены следующие оптимальные режимные параметры флотации оксидных форм сурьмы: крупность помола – 75-80% класса минус 0,071 мм; водородный показатель $\geq 9,5$; плотность пульпы – 25 %; расход десятипроцентного реагента-собирателя KC_{Sb} – 600 г/т, расход Na_2SiO_3 – 20 г/т; оптимальное время основной флотации – 10 минут, контрольной флотации – 10 минут, перечистой флотации – 3 минуты; время агитации с реагентом-собирателем – не менее 3 мин, с жидким стеклом – 1 минута.

По оптимальным режимным параметрам флотационного обогащения проведены контрольные опыты и получены результаты, удовлетворяющие задачи исследований (таблица 5).

Таблица 5 – Баланс Sb по конечным продуктам флотации (лабораторные эксперименты)

Наименование продуктов	Выход от исходной руды, %	Содержание Sb, %	Извлечение Sb от исходной руды, %
Сульфидный концентрат	2,90	54,55	71,80
Оксидный концентрат	1,30	15,10	9,10
Объединенный концентрат	1,20	42,10	80,90
Хвосты оксидной флотации	19,30	1,08	9,40
Исходное питание	23,50	8,51	90,30

Введение в схему флотации оксидного цикла с использованием комплексного реагента KC_{Sb} позволило снизить потери сурьмы в хвостах с 1,99 % до 1,08 % от руды. При этом извлечение сурьмы в объединенный концентрат повысилось на 10,1 % от питания флотации, что обеспечило прирост извлечения ценного компонента от исходной руды на 9,1 %.

С целью оценки эффективности предложенной автором технологии флотационного обогащения оксидных форм сурьмы и получения исходных данных для выполнения технико-экономических расчетов, на установке АО «Иргиредмет» проведены полупромышленные испытания по двум вариантам схем: I – гравитационно-флотационная; II – гравитационно-флотационная с доизвлечением оксидных форм сурьмы (рисунок 12).

Исходным питанием для флотационного обогащения являются хвосты гравитационного обогащения.

В ходе проведенных полупромышленных испытаний получены следующие результаты:

1) по гравитационно-флотационной схеме (вариант I) при исходном содержании сурьмы 7,69 %, получено общее извлечение на уровне 78,0 %. Гравитационным обогащением извлекается порядка 27,0 % сурьмы, при содержании ее 33,0 %. Далее из хвостов гравитации флотационным обогащением доизвлекается 51,0 % металла. Потери сурьмы составляют 22,0 % при содержании сурьмы 1,99 %;

2) при обогащении исходного продукта по варианту II общее извлечение сурьмы составило 88,7 % при исходном содержании металла 7,61 %. Гравитационным методом извлекается порядка 25,7 % сурьмы при содержании 30,5 %, из хвостов гравитации доизвлекается флотационным обогащением 63,0 %, из них на долю сульфидной флотации приходится 53,9 %, на долю оксидной – 9,1 %. Потери с хвостами флотации составляют 11,3 % с содержанием 1,07 %.

Расчитанная экономическая эффективность обогащения по двум вариантам технологических схем показала преимущества технологии с введением дополнительного цикла флотации оксидных форм сурьмы с использованием реагента-собирателя KC_{Sb} , которая заключается в:

- 1) увеличении выхода флотоконцентрата сурьмы на 706,552 т (1,3 %);
- 2) повышении извлечения сурьмы во флотоконцентрат на 9,1 % и, как следствие, снижении потерь металла с хвостами;
- 3) экономическом эффекте 30 380 000 рублей.

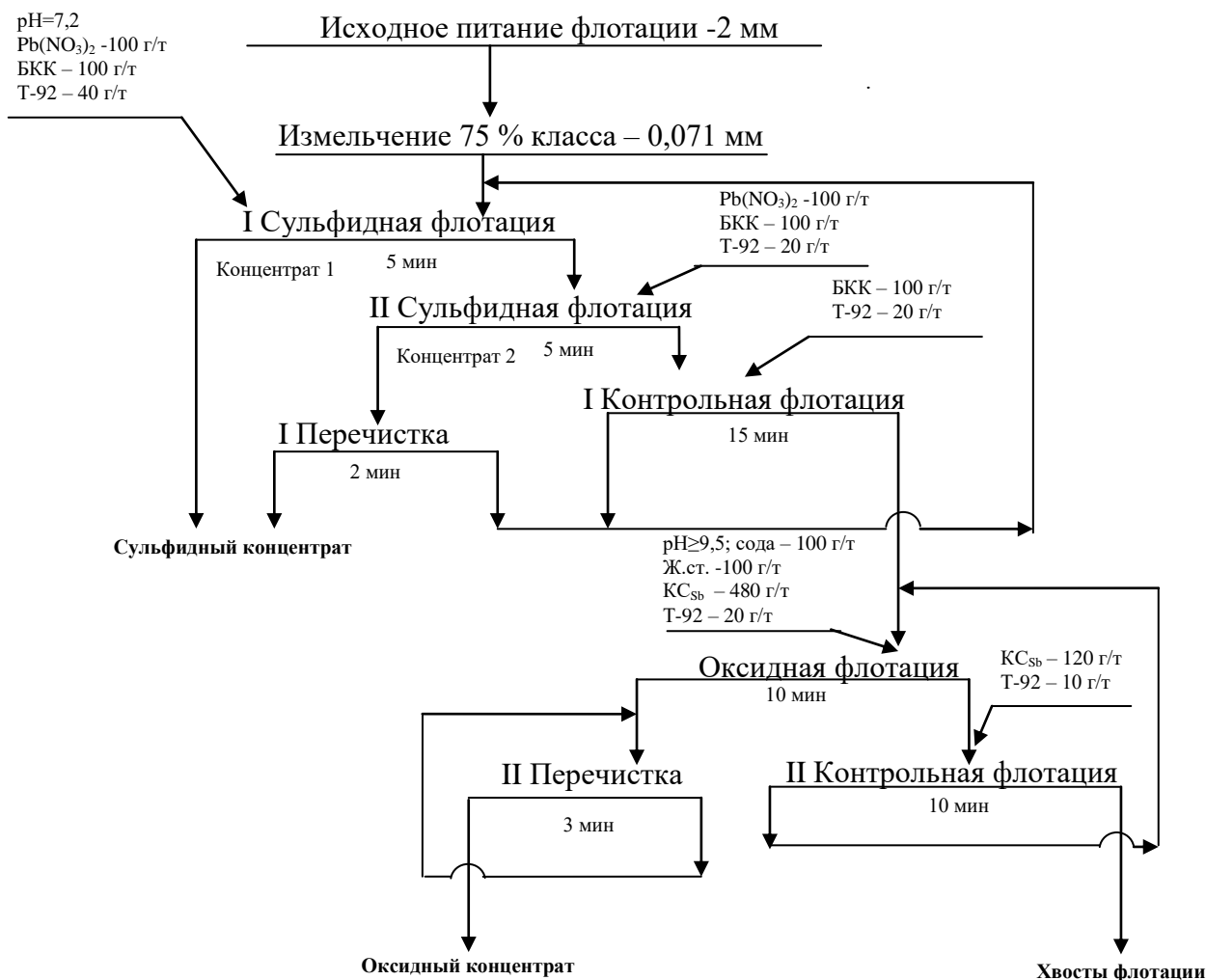


Рисунок 12 – Рекомендуемая схема обогащения руды месторождения «Жипхоша» с целью извлечения оксидных форм сурьмы

Анализируя в целом результаты полупромышленных испытаний, следует отметить следующее:

- полупромышленные испытания подтвердили технологические показатели, полученные при выполнении лабораторной стадии работы;
- технологическое извлечение сурьмы при обогащении по гравитационно-флотационной схеме с ведением дополнительной операции флотации оксидных форм сурьмы на 9,1 % выше, чем при гравитационно-флотационной без этого цикла;
- из исходной руды с содержанием сурьмы порядка 7,61 % получен объединенный флотационный концентрат (сульфидный и оксидный концентраты) с общим содержанием сурьмы 36,3 %, что соответствует марке КСУФ-3 (ТУ 1726-002-00201655-2004);
- рекомендуется использовать в качестве собирателя оксидных форм сурьмы комплексный реагент-собиратель $КС_{Sb}$.

Общее извлечение сурьмы по гравитационно-флотационной схеме обогащения составило 88,7 %. Потери сурьмы в хвостах составили 11,3 % при содержании 1,07 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, на основе выполненных автором экспериментально-теоретических исследований извлечения оксидных форм сурьмы, с применением эффективного и экологически безопасного комплексного реагента-собирателя $КС_{Sb}$, решена актуальная научно-практическая задача совершенствования технологии обогащения сурьмяных руд, имеющая существенное значение для развития горноперерабатывающей отрасли.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Экспериментально установлено, что извлечение сурьмы в товарную продукцию зависит от форм нахождения металла в руде. Основные потери сурьмы при обогащении связаны с оксидными формами металла (валентинит, стибиконит, кермезит). Для извлечения оксидных минералов сурьмы применяют жирнокислотные собиратели катионного типа, углеводороды, нефтяные масла и сланцевую смолу, при этом флотация более эффективно проходит в щелочной среде при рН не менее 9,5.
2. В результате поисковых работ предложен новый комплексный реагент-собиратель оксидных форм сурьмы $КС_{Sb}$, состоящий из трех жирнокислотных компонентов: хлопковый мылосток «Даллес»; водная паста натриевых солей насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот «БТ-1С»; натриевые соли аспарагиновой кислоты «Аспарал Ф».
3. Физико-химическими методами ЯМР, хромато-масс и ИК-спектроскопии изучен и определен состав $КС_{Sb}$, который представлен на 31 % насыщенными жирными кислотами (пальмитиновая – 28 %, стеариновая – 3 %) и на 58 % - ненасыщенными и полиненасыщенными жирными кислотами (ли-

нолевая – 35 %, олеиновая – 23 %). В незначительной мере присутствуют парафины – 7 %, которые оказывают влияние на поверхностное натяжение, и аспарагиновая кислота – 2 %, которая создает необходимый баланс при сорбции во флотационном обогащении.

4. На основании квантовохимических расчётов впервые установлен хемосорбционный характер взаимодействия нового комплексного реагента-собираателя KC_{Sb} с минеральной поверхностью оксидных форм сурьмы.

5. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработаны основные режимные параметры цикла флотации оксидных форм сурьмы: тонины помола – 75-80% класса минус 0,071 мм; $pH \geq 9,5$; плотность пульпы – 25 %; расход KC_{Sb} 10 % – 600 г/т; расход жидкого стекла – 120 г/т; время флотации: основной – 10 мин., контрольной – 10 мин.; перечистной флотации – 3 мин; время агитации с реагентом собирателем – 3 мин; время агитации с жидким стеклом – 1 мин.

6. В полупромышленных испытаниях подтверждены результаты лабораторных опытов. При использовании комплексного реагента-собираателя KC_{Sb} , получен товарный сурьмяный флотоконцентрат (содержание Sb – 36,3 %), соответствующий требованиям перерабатывающих заводов, предъявляемым к сурьмяным флотационным концентратам марки КСУФ-3.

7. С помощью полного факторного эксперимента при использовании критерия Стьюдента с вероятностью 95 % установлена эффективность флотационного обогащения оксидных форм сурьмы.

8. В результате применения реагента-собираателя KC_{Sb} в цикле флотационного обогащения оксидных форм сурьмы, на примере обогащения руды Западного участка сурьмяного месторождения «Жипхоша», получен экономический эффект, составляющий в денежном выражении 30,38 млн. руб/год.

9. На основании выполненных исследований разработан технологический регламент по переработке сурьмяной руды месторождения «Жипхоша».

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ

1. Михеев, Г.В. «Изыскание эффективных реагентов-собираелей для флотационного обогащения окисленной сурьмы» / Г.В. Михеев, О.И. Рандин, С.А. Богидаев // Вестник ИрГТУ. Выпуск 5. – Иркутск. – 2012. – С. 140-143.

2. Михеев, Г.В. Оценка флотационной активности новых реагентов по результатам квантово-химических расчетов / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев // Науки о земле и недропользование. – Том 42. – №3. – Иркутск. – 2019. – С. 358-365.

3. Михеев, Г.В. Исследование и разработка технологии флотационного обогащения окисленных форм сурьмы на основе применения нового реагента-собираителя / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев // Науки о земле и недропользование. – Том 43. – №1. – Иркутск. – 2020. – С. 59-65.

4. Михеев, Г.В. Флотационное обогащение сурьмяной руды с помощью экологически безопасного реагента собирателя KC_{Sb} / Г.В. Михеев, С.А. Богид-

аев // XXI век. Техносферная безопасность. – Том 6 (2). – Иркутск. – 2021. – С. 221-228.

5. Михеев, Г.В. «Линия обогащения оксидных форм сурьмы на примере месторождения «Жипхоша»» / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев // Вестник Забайкальского государственного университета. – Чита. – 2021. – Том 27, – №5. – С. 36-43.

Другие публикации

6. Михеев, Г.В. Изыскание эффективных реагентов-собирателей для флотационного обогащения окисленной сурьмы на примере месторождения «Жипхоша» / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев, Г.М. Панченко // Международная конференция молодых специалистов стран СНГ. – Москва. – 2008. – С. 86-89.

7. Михеев, Г.В. Изыскание эффективных реагентов-собирателей для флотационного обогащения окисленных сурьмяных руд на примере месторождения «Жипхоша» / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев, Г.М. Панченко // Плаксинские чтения. – Новосибирск. – 2009. – С.155-158.

8. Михеев, Г.В. Изыскание эффективных реагентов-собирателей для флотационного обогащения окисленной сурьмы на примере месторождения «Жипхоша» / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев // Конгресс обогатителей. – Москва. – 2009. – С. 121-123.

9. Михеев, Г.В. «Изыскание эффективных реагентов-собирателей для флотационного обогащения окисленной сурьмы / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев // Плаксинские чтения. – Петрозаводск. – 2012. – С.154-156.

10. Михеев, Г.В. Испытание нового реагента-собирателя для окисленных форм сурьмы месторождения «Жипхоша» и оценка их флотационной активности по результатам математических расчетов. / Г.В. Михеев, С.А. Богидаев // Журнал «Золотодобыча». – №9 (250). – АО «Иргиредмет». – Иркутск. – 2019. – С. 10-13.