

УДК 622.7

**ПЕРОКСИД ВОДОРОДА В РЕАГЕНТНЫХ РЕЖИМАХ ФЛОТАЦИИ  
КОЛЧЕДАННЫХ МЕДНЫХ РУД**

**В. А. Игнаткина, Д. Д. Аксенова, А. А. Каюмов, Н. Д. Ергешева**

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
E-mail: woda@mail.ru, Ленинский проспект, 4, стр. 1, 119049, г. Москва, Россия*

Представлены результаты изучения мономинеральных фракций теннантита, халькопирита и пирита методами беспенной флотации, измерения электрокинетического потенциала фаз, контроля концентрации собирателей в растворах при использовании бутилового ксантогената, сульфгидрильного собирателя М-ТФ, пероксида водорода. Выполнены измерения электрокинетического потенциала и интенсивности характеристических полос в УФ-диапазоне, которые выявили влияние концентрации  $H_2O_2$  на ионно-молекулярное состояние растворов сульфгидрильных собирателей. Определено, что бутиловый ксантогенат в присутствии пероксида водорода не обеспечивает селективность в извлечении теннантита, халькопирита от пирита. Установлено, что М-ТФ обеспечивает контрастность флотоактивности между сульфидами меди и пирита при более мягких условиях обработки  $H_2O_2$ . Пероксид водорода рекомендуется применять в пересчетных операциях медного концентрата. Отмечена более низкая эффективность использования  $H_2O_2$  в цикле доводки медного концентрата в промышленном масштабе, что связано с изменчивостью минерального состава в питании флотации.

*Флотация, халькопирит, теннантит, пирит, контрастность флотоактивности, пероксид водорода, сульфгидрильные собиратели*

DOI: 10.15372/FTPRPI20220115

Колчеданные руды цветных металлов Уральских месторождений относятся к труднообогащаемым. Проблема эффективности флотационного обогащения осложняется наличием в руде минералов блеклых руд, имеющих флотационные свойства, отличные от халькопирита.

Основное промышленное значение среди медных минералов сульфидных месторождений Урала имеют халькопирит  $CuFeS_2$ , вторичные сульфиды меди (ковеллин  $CuS$ , халькозин  $Cu_2S$ ), борнит  $Cu_5FeS_4$ . Вместе с тем в ряде месторождений встречаются мышьяксодержащие сульфиды меди — минералы блеклых руд (теннантит  $Cu_{12}As_4S_{13}$  и тетраэдрит  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ), энаргит  $Cu_3AsS_4$ , относящиеся к первичным сульфидам меди. Для сульфидных руд характерна тонкая вкрапленность целевых сульфидов меди, поэтому основные процессы их переработки — флотация и выщелачивание. Флотация — наиболее высокопроизводительный процесс для первичного концентрирования целевых минералов меди из руд.

Энаргит относится к достаточно редкому мышьяковистому сульфиду меди в месторождениях на территории России, наиболее часто встречается в месторождениях Чили и Японии. Согласно результатам [1–4], флотационные свойства энаргита близки к халькопириту, т. е. хорошо флотируются высшими ксантогенатами в щелочной среде (рН 9.5–10.5). В [1] исследована флотация сульфидов меди и их смесей крупностью – 38 мкм (халькопирит-теннантит, халькопирит-энаргит и борнит-теннантит, борнит-энаргит) с использованием амилового ксантогената в сравнении с адсорбцией ксантогената на поверхности сульфидов в присутствии разных концентраций пероксида водорода. Флотоактивность теннантита и энаргита при всех условиях эксперимента выше, чем халькопирита и борнита, что согласуется с более высокой адсорбцией амилового ксантогената на них. Извлечение теннантита и энаргита повышается в смесях с халькопиритом и борнитом при диапазоне концентрации пероксида 0.1–10 ммоль/л.

В [3] показано, что наилучшие показатели флотации теннантита достигаются в слабокислой среде (рН 4.5–6.0) с применением дитиофосфатов.

Установлено, что теннантит Узельгинского месторождения имеет отличные характеристики как по кристаллохимическому составу (дефицит серы), так и по состоянию поверхности (наличие на поверхности алюмосиликатной “шубы” и природного графена и нанографита, что изменяет его технологические свойства) [5].

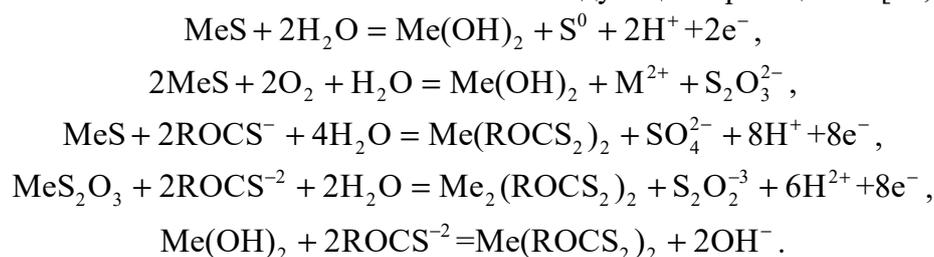
В состав мышьяковистых минералов входит мышьяк, являющийся вредной примесью, массовая доля которой в медном концентрате регламентируется не более 1.2% [6]. В [7–10] проблему переработки мышьяксодержащих сульфидов предлагается решать следующим образом: получение коллективного медно-сульфидного концентрата, затем выщелачивание мышьяковистых минералов из коллективного концентрата. Отмечается упорность мышьяксодержащих сульфидов меди к известным технологиям выщелачивания, таким как кислотное выщелачивание, щелочное, автоклавное или бактериальное.

Для выделения мышьяковистых сульфидов в отдельные концентраты может применяться отличие в окислительно-восстановительных условиях флотации сульфидов [11–16]. Для разделения трудноокисляемого антимонита и легкоокисляемого арсенопирита предлагается применение пероксида водорода при расходе 50–150 г/т, процесс ведется на низкой щелочности рН 8 [11].

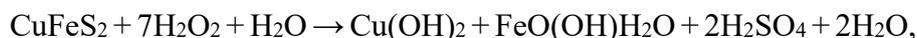
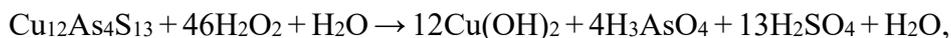
По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в щелочной среде с рН 11 на поверхности теннантита интенсивность пика кислорода выше, чем в нейтральной среде, но при этом на теннантите с ростом рН снижается интенсивность полосы меди больше, чем у халькопирита [17].

Пероксид водорода в качестве флотационного реагента при флотации сульфидных минералов изучен в [1, 3, 15, 18], но промышленная реализация пероксида в реагентном режиме не столь большая. Известен способ использования пероксида для разделения коллективного антимонит-арсенопиритного концентрата [19]. Прием реализован при флотации коллективного концентрата на ЗАО “Полюс”.

Процессы окисления сульфидов в нейтральной и щелочной среде с последующим взаимодействием с высшими ксантогенатами описываются следующими реакциями [17, 20–23]:



Пероксид способствует окислению теннантита, халькопирита и пирита с образованием гидрофильных соединений [17, 18, 24]:



Кроме того, он приводит к окислению бутилового ксантогената с образованием иона моноионоксантогената ( $\text{ROCO}_2^-$ ) и диксаногенида  $(\text{ROCS}_2)_2$ . Пирит активно флотировался данной молекулярной формой ксантогената [25].

Цель настоящей работы — изучение влияния пероксида водорода в реагентном режиме на флотоактивность мономинеральных фракций халькопирита, теннантита, пирита. Технологические исследования выполнены на пробах колчеданной медной руды с использованием бутилового ксантогената и сульфгидрильного собирателя М-ТФ.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях применялся теннантит Узельгинского месторождения, халькопирит и пирит Уральских медно-сульфидных месторождений. В табл. 1 приведен состав минералов, определенный методом РФА, удельная поверхность сульфидов измерена методом низкотемпературной абсорбции азота.

ТАБЛИЦА 1. Массовая доля основных минералообразующих элементов, %

Минерал	Крупность, мкм	Содержание минералообразующих элементов				Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
		Fe / Fe <sub>стех</sub> *	S / S <sub>стех</sub>	Cu / Cu <sub>стех</sub>	As / As <sub>стех</sub>	
Теннантит		—	31.18 / 28.18	47.20 / 51.56	19.00 / 20.26	6 – 13
Халькопирит	–40 + 10	30.88 / 30.43	35.62 / 34.94	32.84 / 34.63	—	0.845
Пирит		45.90 / 46.55	53.82 / 53.45	0.18	—	0.440

\*Экспериментально определенное/стехиометрическое количество

Выполнены флотационные исследования на пробе рудного тела Узельгинского месторождения с массовой долей, %: медь 2.85; цинк 0.62, сера 33.90; мышьяк 0.49. Медь представлена на 61.90 % первичными сульфидами, на 25.50 % — вторичными, остальное в виде окисленных форм. Ниже приведен минеральный состав пробы массивной сульфидной медной руды Узельгинского месторождения, определенный с помощью МЛА 650 [26]:

Минерал	Массовая доля, %
Сульфиды меди	4.16
Сфалерит	0.51
Галенит	0.12
Сульфиды железа	80.14
Кварц	7.67
Кальцит	1.18
Хлорит	4.50
Прочие породные	1.72
Итого	100.00

Рудные сульфидные минералы составляют 84.93 %, породные минералы — 15.07 %. Массовая доля сульфидов железа наибольшая и равна 80.14 %. Среди сульфидов цветных металлов на халькопирит приходится 50.0 %, на теннантит — 11.9, на борнит — 9.3 %. В табл. 2 показано гранулометрическое распределение сульфидов меди.

ТАБЛИЦА 2. Распределение сульфидов меди по классам крупности, %

Сульфид меди	Размер частиц, мкм								
	<5	5–10	10–20	20–44	44–74	74–100	100–315	315–1000	>1000
Халькопирит	8.11	9.97	11.23	16.36	10.26	6.43	15.51	14.86	7.27
Теннантит	6.21	11.43	17.81	29.49	16.28	7.74	11.04	—	—
Борнит	6.87	15.94	27.13	24.97	11.61	6.07	7.41	—	—

В шламовый класс  $-44+0$  мкм распределено 45.7% халькопирита, ~65.0% теннантита и 74.9% борнита (табл. 2). Для пробы руды характерно преобладающее распределение сульфидов меди в полиминеральные сростки ( $>80\%$ ). Наименьшая доля свободной поверхности характерна для теннантита (16.91%) с наибольшей общей границей с пиритом (73.48%). По вещественному составу проба руды является колчеданной, весьма тонковкрапленной вплоть до образования твердых растворов, что предопределяет ее труднообогатимость.

В качестве сульфгидрильных собирателей применялся бутиловый ксантогенат (х.ч.), диизобутиловый дитиофосфат (активность 56%), изопропил-О-метил-N-тионокарбамат или ИТК (активность 99%), тионокарбамат Аеро 5100 (активность 99%), М-ТФ (смесь дитиофосфата и тионокарбамата, ТУ 2452-011-40065452-2012). Регулятор среды — 5%-е известковое молоко из СаО марки х.ч. или кальцинированная сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) в виде 5%-го раствора; модификатор — пероксид водорода (х.ч., активность 50%), использован в виде 5%-го водного раствора в исследованиях измерения электрокинетического потенциала (ЭКП) и беспенной флотации, в концентрированном виде в технологических исследованиях на пробе руды.

Кинетические флотационные исследования влияния типа регулятора среды (известковое молоко и сода) и сульфгидрильного собирателя (бутиловый ксантогенат и М-ТФ) выполнены на лабораторной механической флотомашине с объемом камеры 200 мл. В камере теннантит (масса навески 50 г) последовательно перемешивался 3 мин с рН водой, сульфгидрильным собирателем ( $C_{\text{исх}} = 10^{-4}$  моль/л, 1 мин); в серии с бутиловым ксантогенатом дополнительно вводился пенообразователь МИБК ( $C_{\text{исх}} = 2.5$  мг/л, 1 мин). Затем открывался воздух (40%) и пенный продукт снимался отдельными фракциями в течение 15 мин. Продукты флотации высушивались, взвешивались, затем рассчитывался баланс из опыта. Поскольку в опытах применен мономинерал, то выход в концентрат соответствует извлечению. Применен графический метод определения константы скорости флотации Белоглазова в полулогарифмических координатах.

Беспенная флотация в трубке Халлимонта объемом 50 мл проведена как для флотации халькопирита, теннантита и пирита, так и для смеси теннантита и халькопирита. Масса навески сульфида в опыте 0.5 г, крупность  $0.041+0.010$  мм. Система подачи воздуха через стеклянные капилляры позволяет получать в трубке одиночные мелкие пузырьки воздуха, поэтому данный метод чутко реагирует на изменение гидрофобности поверхности при разных реагентных режимах. В серии с пероксидом водорода в нижнем стаканчике трубки магнитной мешалкой перемешивали навеску сульфида с раствором пероксида водорода объемом 5 мл определенной концентрации в течение заданного времени, затем жидкая фаза аккуратно отбиралась спринцовкой с тонким носиком и в собранную трубку вводился раствор объемом 50 мл сульфгидрильного собирателя концентрацией  $10^{-4}$  моль/л. Суспензия перемешивалась на магнитной мешалке в течение 5 мин, затем включалась система подачи воздуха. Продолжительность флотации соответствовала объему вытесненного воздуха 40 мл. В конце опыта трубка Халлимонта разбиралась, от жидкой фазы хвостов отбиралась аликвота для контроля остаточной концентрации собирателя, проводились контрольные замеры рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП или Eh), затем продукты флотации с помощью промывалки переносились в чашки, высушивались и взвешивались.

Для контроля за концентрацией сульфгидрильных собирателей применен спектрофотометр UV-VIS-NIR Cary 6000i производства Agilent Technologies (США) с диапазоном длин волн 175–1800 нм. В опытах использовались кварцевые кюветы толщиной 1 см. Контроль концентрации осуществлялся по изменению интенсивности характеристической длины волны кратной связи с серой в молекуле: бутиловый ксантогенат (301 нм, растворитель вода), диизобутиловый дитиофосфат в вытяжке гексана (224 нм, растворитель гексан), изопропил-О-метил-N-тионокарбамат (241 нм, растворитель вода), тионокарбамат Aero 5100 (241 нм, растворитель вода). Для измерения остаточной концентрации сульфгидрильных собирателей изготовлены стандартные образцы и построен градуировочный график с помощью встроенного программного обеспечения “Cary WinUV Software”, позволяющий контролировать концентрации бутилового ксантогената и тионокарбаматов в жидкой фазе в диапазоне концентраций 1–10 мг/л; для диизобутилового дитиофосфата прямолинейная зависимость интенсивности от концентрации сохраняется до 100 мг/л.

Для измерений дзета-потенциала (электрокинетического потенциала) и контроля размеров частиц использовался высокоэффективный двухугловой анализатор размеров частиц и молекул агрегатов Zetasizer Nano ZS. Измерение электрокинетического потенциала твердой и газовой фаз проведены в разбавленных растворах в электрофоретической кювете. Методика подготовки образцов описана в [27].

Межцикловая, основная и контрольная операции флотации рудного минерала выполнены в механических флотомашинах с объемом камеры 3 л (Институт “Гинцветмет”), перечистные операции — в механических флотомашинах с объемом камер 0.5 л (“Механобр”), измельчение проб руды массой 1 кг — в лабораторной шаровой мельнице с поворотной осью объемом 7 л, доизмельчение продуктов флотации — в мельницах объемом 1 и 2 л в зависимости от массы продукта при отношении Т : Ж : Ш = 1 : 0.7(0.5) : 7(6) [26].

Контроль за массовой долей меди, мышьяка в предварительно истертых порошковых пробах продуктов флотации осуществлен рентгенофлуоресцентным спектрометром ElvaX Light SDD с рентгеновской трубкой мощностью 4–50 кВ с шагом 0.1 кВ, ток 0–100 мкА с шагом 0.2 мкА. Массовая доля меди и мышьяка определялась на основе предварительно построенного калибровочного графика с учетом взаимовлияния меди, мышьяка, железа и цинка. В качестве калибровочных образцов использовались пробы продуктов флотации руды Узельгинского месторождения, предварительно прошедшие химический анализ в сертифицированной аналитической лаборатории института “Гинцветмет”.

Потенциометрический контроль выполнен иономером И-160МИ для измерения рН среды и И-160М для измерения ОВП. Измерения рН проводились с помощью электрода ЭС-10603 и электрода сравнения ЭСр-10103, для измерения ОВП — платиновым электродом ЭПВ-1 и электродом сравнения ЭСр-10103.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии применен для изучения элементного состава порошков сульфидов. Он является поверхностно-чувствительным, глубина анализа составляет 2–5 нм. Измерения выполнены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Versa Probe II. Для возбуждения фотоэмиссии использовалось монохроматическое  $Al-K\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 50 Вт. Порошки вдавливались в пластину сплошным слоем, получались рабочие площадки размерами до 5 мм. Диаметр области анализа 200 мкм.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) применена для визуализации поверхности исходных фракций сульфидов и продуктов беспенной флотации, элементной идентификации отдельных участков поверхности с помощью энергодисперсионной приставки микрорентгеноспектрального анализа INCAx-sight Energy “OXFORD instruments”. Исследования проведе-

ны на просвечивающем электронном микроскопе марки JEM 2100, который имеет разрешение с параметрами по точкам  $2.3 \text{ \AA}$  и линиям  $1.4 \text{ \AA}$ . Прямое увеличение составляет до 1.5 млн раз. Диаметр электронного пучка в режиме просвета 20 нм позволяет в микролучевом режиме получить дифракционную картину. Порошки мономинералов предварительно диспергировались 5 мин в спиртовом растворе в ультразвуковой ванночке, затем образующийся раствор капали на медную сеточку с напыленной аморфной углеродной пленкой. После испарения спирта медную сеточку с частицами мономинерала загрузили в электронный микроскоп.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведены результаты влияния на кинетику флотации теннантита предварительной щелочной обработки для удаления окисленных пленок, регулятора среды и сульфгидрильных собирателей.

ТАБЛИЦА 3. Влияние регулятора среды и подготовки теннантита на константу флотации Белоглазова при пенной флотации

Режим флотации	Без предварительной щелочной обработки		Предварительная щелочная обработка	
	$pH_{исх} / pH_{кон}$	$k, \text{ мин}^{-1}$	$pH_{исх} / pH_{кон}$	$k, \text{ мин}^{-1}$
Бутиловый ксантогенат, водопроводная вода	7.0 Не изменяется	0.0044	7.0 / 8.0	0.0044
Бутиловый ксантогенат, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	10.0 / 8.8	0.0033	10.0 / 10.0	0.0025
Бутиловый ксантогенат, $\text{CaCO}_3$	9.5 / 8.2	0.0089	10.0 / 10.0	0.0096
М-ТФ, водопроводная вода	6.8 Не изменяется	0.0124	6.8 / 7.4	0.0136
М-ТФ : бутКх (4 : 1), водопроводная вода	6.8 Не изменяется	0.0810	6.8 / 7.2	0.0095

Из табл. 3 видно, что теннантит, сфлотированный бутиловым ксантогенатом, имеет самую низкую константу скорости флотации Белоглазова. Применение соды повышает флотоактивность теннантита, согласуясь с данными исследований [28]. Известно, что содовая среда способствует активной флотации пирита; при флотации медьсодержащей колчеданной ( $S_{\text{сул}} > 35 \%$ ) или массивной сульфидной руды ( $S_{\text{сул}} > 25 \%$ ), поэтому условия повышенной флотоактивности пирита неприемлемы. При использовании М-ТФ константа скорости флотации Белоглазова в 2.8 – 3.0 раза выше (0.0124 – 0.0136  $\text{мин}^{-1}$ ).

Исследовано влияние концентрации пероксида водорода при обработке растворов собирателей в течение 15 мин на электрокинетический потенциал поверхности малорастворимой фазы сульфгидрильного собирателя и пузырьков газа (рис. 1а) с контролем степени снижения концентрации сульфгидрильных собирателей в растворе (рис. 1б). Результаты измерения ЭКП указывают на наличие в растворе двух фаз: малорастворимых молекулярных форм сульфгидрильных собирателей и пузырьков газа. Измерения ЭКП растворов с разными концентрациями пероксида водорода фиксируют значения на уровне –5 мВ за счет адсорбции анионов на пузырьках газа. При измерении ЭКП растворов сульфгидрильного собирателя после обработки пероксидом водорода концентрацией более 300–400 мг/л отмечен сдвиг значений ЭКП в отрицательную область. Установлен следующий ряд по их среднему колебанию при обработке  $\text{H}_2\text{O}_2$  с ростом его концентрации: ИТК (3.2) > ДТФ (1.3) > бутКх (1.2) > Aero 5100 (0.8). Это косвенно указывает

на устойчивость сульфгидрильного собирателя к действию  $H_2O_2$  при обработке. Отмечено, чем больше молекулярная масса сульфгидрильного собирателя, тем выше исходный электрокинетический потенциал. Вместе с тем на его значение может влиять разное количество фаз, попадающих в электрофоретическую ячейку при ее заполнении раствором.

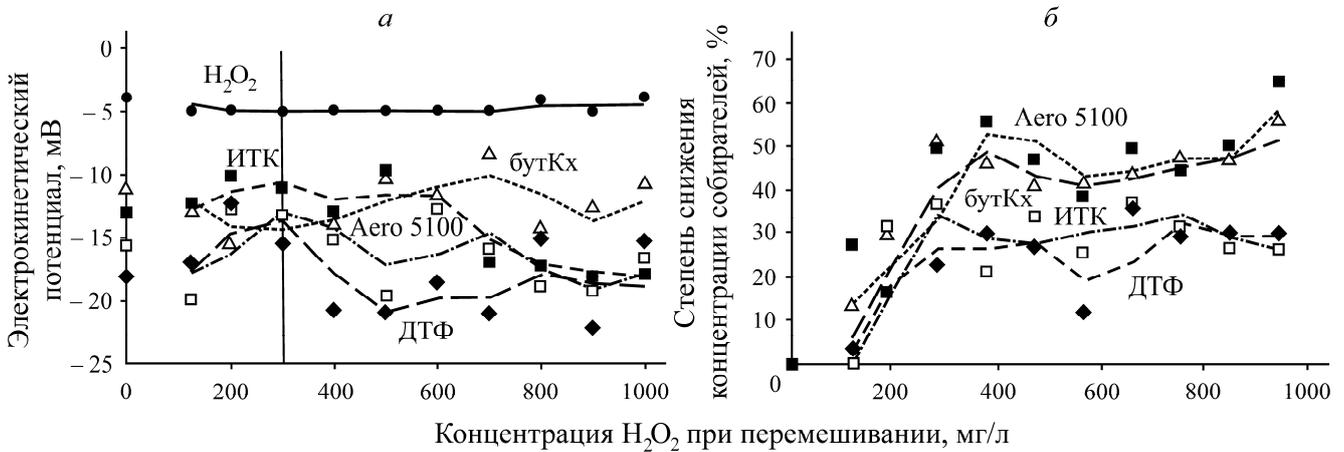


Рис. 1. Влияние добавки пероксида водорода на электрокинетический потенциал малорастворимой фазы собирателя и пузырьков газа (а) и на степень снижения концентрации собирателя в растворе (б). Продолжительность контакта реагентов 15 мин,  $pH_{исх}$  9.0–9.5 ( $Ca(OH)_2$ )

Степень снижения концентрации сульфгидрильных собирателей после обработки пероксидом линейно растет до концентрации пероксида водорода 400 мг/л (рис. 1б). По максимальной степени снижения концентрации сульфгидрильного собирателя определен следующий ряд: Aero 5100 (67%) > бутКх (56%) > ИТК (26%) > ДТФ (29%). В целом пероксид водорода способствует наиболее активному окислению сульфгидрильных собирателей при концентрации пероксида менее 300–400 мг/л, что согласуется с большим сдвигом в отрицательную область значений электрокинетического потенциала малорастворимых форм собирателей при концентрации пероксида более 300 мг/л. Установлено, что пероксид водорода влияет на фазовое состояние сульфгидрильных собирателей, которые наиболее устойчивы к действию пероксида ИТК и ДТФ, являющихся компонентами М-ТФ.

На рис. 2 показано влияние предварительной обработки пероксидом водорода сульфида на его флотуруемость бутиловым ксантогенатом и собирателем М-ТФ.

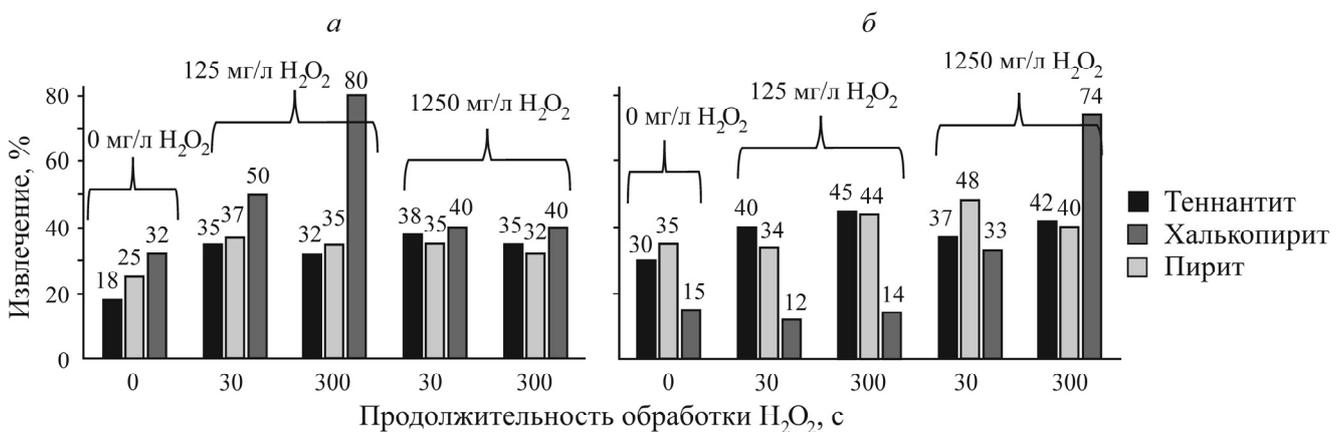


Рис. 2. Влияние предварительной обработки  $H_2O_2$  (продолжительность обработки и концентрация раствора) на извлечение сульфидов бутиловым ксантогенатом (а) и М-ТФ (б).  $pH_{исх}$  9 ( $Ca(OH)_2$ ), исходная концентрация собирателя 20 мг/л

Результаты беспенной флотации косвенно указывают на изменение гидрофобности поверхности минерала. Обработка сульфидов  $H_2O_2$  перед использованием бутилового ксантогената при флотации в трубке Халлимонта (рис. 2а) приводит к увеличению флотоактивности всех сульфидов, особенно выделяется рост извлечения пирита до 80 % при большей концентрации пероксида (1250 мг/л) и более продолжительной предварительной обработке сульфида (300 с). Обработка пероксидом водорода повышает степень окисления поверхности сульфидов и пирита, а образующийся диксантогенид повышает флотоактивность пирита в большей степени, чем сульфидов меди, нарушая селективность процесса разделения сульфидов меди от сульфидов железа. Индивидуальное использование М-ТФ (рис. 2б) без предварительной обработки минералов  $H_2O_2$  селективно повышает извлечение сульфидов меди по сравнению с пиритом. Предварительная обработка пероксидом водорода сульфидов при невысокой концентрации пероксида (125 мг/л) с последующей флотацией М-ТФ селективно увеличивает прирост извлечения теннантита на 10–15 % и халькопирита на 14 % при более продолжительном контакте, при этом пирит сохраняет низкую флотоактивность. Увеличение концентрации пероксида до 1250 мг/л и продолжительности обработки 300 с повышает извлечение сульфидов меди, при этом резко до 74 % возрастает извлечение пирита. Таким образом, предварительная обработка  $H_2O_2$  при использовании М-ТФ сохраняет контрастность в извлечении сульфидов меди, но с увеличением концентрации пероксида водорода и продолжительности обработки наблюдается потеря контрастности флотации с пиритом. Предварительная обработка пероксидом не обеспечивает контрастности во флотоактивности между сульфидами меди и пиритом при использовании бутилового ксантогената.

На рис. 3 приведены результаты беспенной флотации смеси сульфидов меди “теннантит–халькопирит” бутиловым ксантогенатом ( $C_{исх} = 20$  мг/л) после предварительной обработки  $H_2O_2$  разными концентрациями при продолжительности контакта 4 мин и результаты контроля за концентрацией бутилового ксантогената в жидкой фазе суспензии. Выход минералов в концентрат увеличивается с повышением массовой доли халькопирита в смеси исходной навески, что согласуется со снижением остаточной концентрации бутилового ксантогената. Известно, что теннантит хуже флотируется бутиловым ксантогенатом, при этом халькопирит, напротив, демонстрирует более высокую флотоактивность бутиловым ксантогенатом; пероксид водорода в большей степени способствует окислению мышьяксодержащих сульфидов меди, чем халькопирита, борнита и халькозина [3, 14–16].

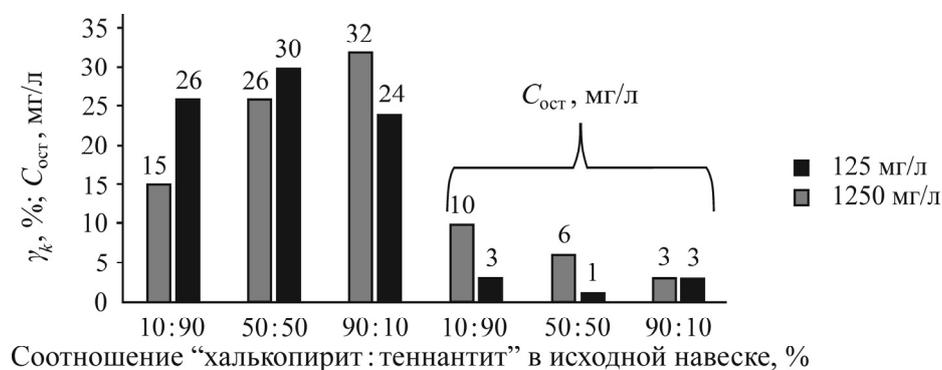


Рис. 3. Влияние соотношения “теннантит–халькопирит” в исходной навеске смеси сульфидов меди на выход сульфидов меди в концентрат и остаточную концентрацию бутилового ксантогената после предварительной обработки навески  $H_2O_2$  разными концентрациями

Из рис. 4 следует, что обработка пероксидом водорода способствует повышению флотоактивности сульфидов меди, но также имеются различия. Для теннантита лучше более жесткие условия обработки  $H_2O_2$ , чем для халькопирита. Установлена большая устойчивость теннантита Узельгинского месторождения к окислению по сравнению с халькопиритом, что является отличием от опубликованных результатов. Условия наилучшей флотоактивности теннантита в результатах разных исследователей различаются [1, 14, 22]. Образцы теннантита Узельгинского месторождения продемонстрировали существенно большую удельную поверхность и низкую флотационную активность бутиловым ксантогенатом. РФЭ-спектры поверхности образцов теннантита Узельгинского месторождения (рис. 4а) зафиксировали существенные отличия в элементном составе его поверхности в сравнении с теннантитом из музея (рис. 4б), элементный состав поверхности которого в целом совпадает с данными других исследователей [1, 22].

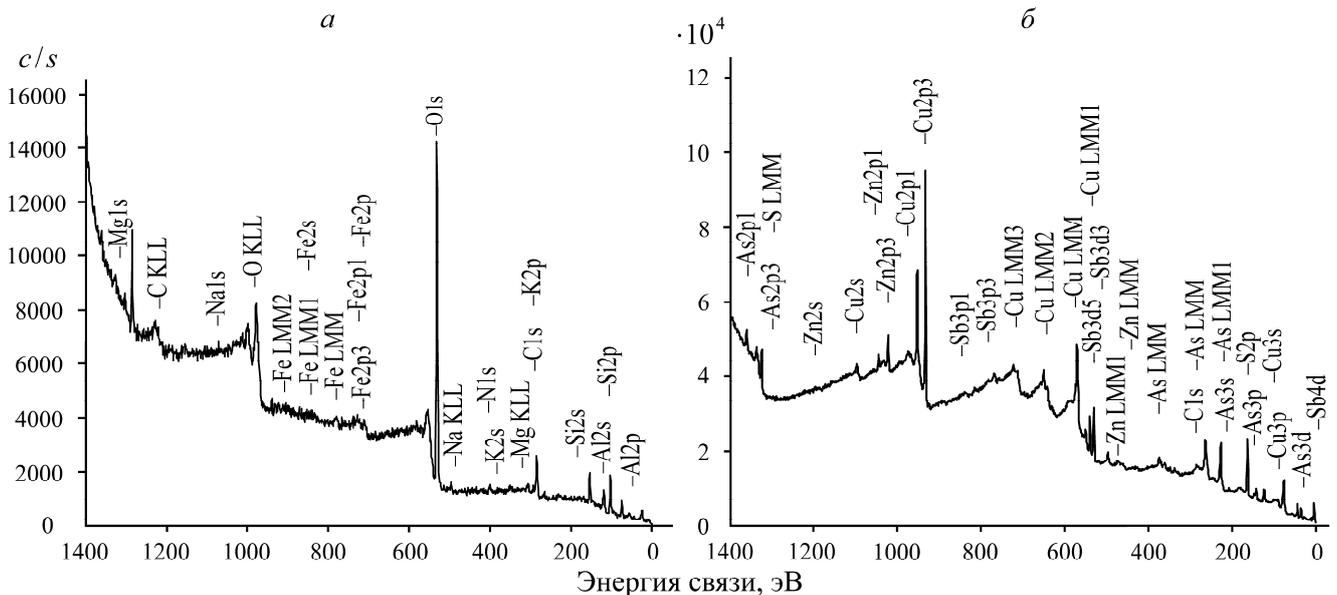


Рис. 4. РФЭ-спектры теннантита Узельгинского месторождения (а) и теннантита из музея (б)

В теннантите Узельгинского месторождения на поверхности присутствуют  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , есть примеси, содержащие Fe, Mg, K, Na (рис. 4а). Предварительная обработка образцов теннантита Узельгинского месторождения соляной кислотой, щелочью не привела к изменению элементного состава на обзорных РФЭ-спектрах. В то же время энергодисперсионные спектры анализаторов МЛА, СЭМ и ПЭМ идентифицировали наличие в составе образцов теннантита Узельгинского месторождения Cu, As, S, Al, Si. В музейном образце кроме мышьяка, серы, меди присутствуют примеси Zn, Sb (рис. 4б).

Для удаления слоя адсорбированных примесей использовалось травление ионами  $Ar^+$  с энергией 2 кэВ и скоростью на слое  $SiO_2 \sim 9$  нм/мин. Для музейного теннантита продолжительность травления составила 2 мин, для образцов теннантита Узельгинского месторождения 3–5 мин. После травления качественный состав не изменился, но заметно снизилась концентрация адсорбированных углеводородов и кислорода. Таким образом состав поверхности теннантита Узельгинского месторождения отличается от образца теннантита другого месторождения.

Исследованием теннантита, перешедшего в концентрат беспенной флотацией, продемонстрировано большее извлечение в концентрат тионокарбаматами либо смесью дитиофосфата и тионокарбамата по сравнению с бутиловым ксантогенатом [16]. На рис. 5 показана поверхность концентрата беспенной флотации методом просвечивающей электронной микроскопии, что позволило визуализировать объемные структуры, идентифицированные как графен и микрографит.

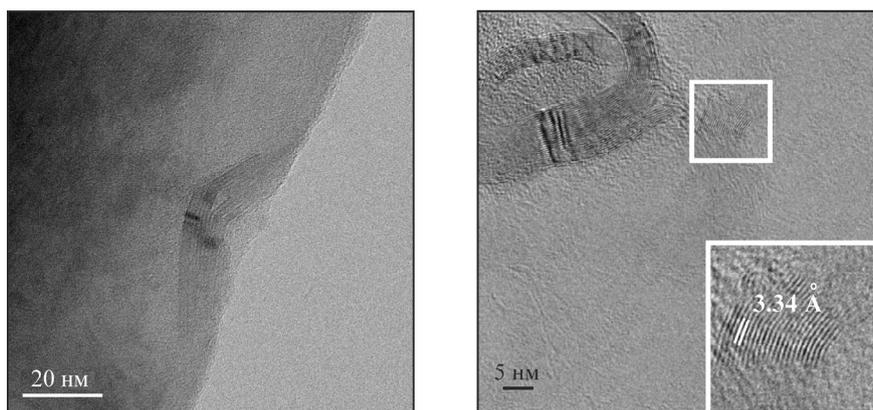


Рис. 5. Природные образования кристаллического углерода (графен, микрографит) на поверхности теннантита, перешедшего в концентрат беспенной флотации

Данные РФЭ-спектров о наличии “силикатной шубы” на поверхности теннантита демонстрируют природное образование графена и микрографита, что объясняет высокую удельную поверхность теннантита месторождения и отражается на его флотуемости [5]. Результаты исследований показали, что на извлечение сульфидов меди влияет соотношение теннантита и халькопирита в смеси (рис. 4а). В [3, 25, 26] определено, что наилучшими условиями флотации халькопирита являются: рН 9.0–9.5; бутиловый ксантогенат обеспечивает более высокие извлечение, чем диизобутиловые дитиофосфаты в высокощелочной среде; халькопирит устойчив к концентрациям тиосульфат-ионов, воздействию температуры. Теннантит лучше флотируется в слабокислой среде дитиофосфатами, чем бутиловым ксантогенатом, тиосульфат-ионы оказывают депрессирующее действие [3, 14].

Входящие сульфгидрильные компоненты в М-ТФ достаточно устойчивы к окислительным условиям, поэтому возможно его введение перед аэрацией и другими флотореагентами, которое позволило селективно повысить флотоактивность теннантита за счет адсорбции тинокарбамата на участках поверхности, занятого аполярным кристаллическим углеродом, увеличить количество активных центров на теннантите за счет действия образуемого реагента Фентона. Исследование действия пероксида водорода к пириту указало на повышение его флотоактивности при некоторых условиях проведения опытов с пероксидом (рис. 2), хотя ожидаема была депрессия пирита за счет образования гидрофильных пленок гидроксида железа. На пробах руды исследованы точки подачи пероксида по операциям флотации и его расходы в сравнении с действием продолжительной аэрации. Предварительная аэрация в низкощелочной среде позволяет подавить пирит, применение селективного к сульфидам меди сульфгидрильного собирателя М-ТФ в слабощелочной среде позволяет повысить флотоактивность теннантита. Выполнены тестовые опыты по замене продолжительной аэрации перед межцикловой медной флотацией пероксидом водорода, поскольку при реализации продолжительного аэрирования потребуется установка чана-аэратора значительного объема и увеличение мощности воздуходувки.

На рис. 6 приведены результаты исследования по обработке пероксидом водорода пульпы руды в межцикловой операции вместо продолжительной аэрации (35 мин). Введение пероксида водорода в межцикловую операцию привело к повышению выхода концентрата межцикловой флотации при снижении степени концентрирования меди в межцикловой медный концентрат с увеличением расхода пероксида; эффект разубоживания медного концентрата межцикловой флотации повышается при использовании бутилового ксантогената. При замене продолжительного аэрирования на обработку пероксидом водорода степень концентрирования меди

для М-ТФ снижается с 9.5 до 2.7, для бутилового ксантогената — с 5.1 до 1.5. Это связано с устойчивым повышением флотоактивности пирита и его порошкообразной формы — мельниковита. Предполагается, что увеличение доли дисульфида и присутствие элементарной серы на поверхности пирита при действии пероксида водорода, а при наличии в жидкой фазе пульпы  $H_2O_2$  и  $Fe^{2+}$  (реагент Фентона) способствует достижению поверхностью пирита так называемой оптимальной степени ее окисления и повышению флотоактивности.

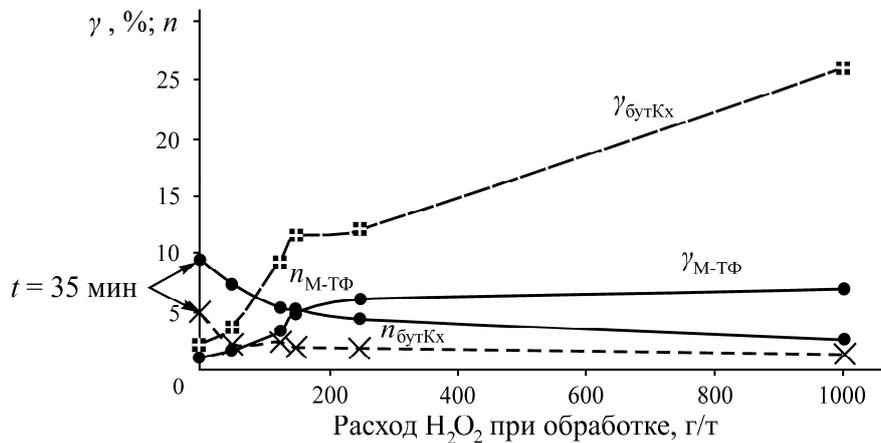


Рис. 6. Влияние расхода пероксида водорода при предварительной обработке  $H_2O_2$  на выход  $\gamma$  и степень концентрирования меди  $n$  в первой межцикловой флотации с использованием М-ТФ (27 % тв.)

Лабораторные опыты по введению пероксида водорода в перечистные операции межцикловых медных концентратов и в доводку медного концентрата при минимальной обработке и малых расходах пероксида позволили получить кондиционные концентраты. В табл. 4 приведены результаты опытов подобной обработки. Лабораторные исследования продемонстрировали повышение качества межцикловых медных концентратов при их перечистке и в перечистке медного концентрата доводочного цикла при малых расходах пероксида водорода и времени контакта до 30 с.

ТАБЛИЦА 4. Введение пероксида в перечистные операции цикла доводки медного концентрата

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %			pH	Eh, мВ	Реагентный режим
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As			
1 Си концентрат	2.4	12.86	2.12	0.51	11.9	8.6	3.7	10.3	+14	Стандартный режим СаО 2.5 кг/т бутКх
2 Си концентрат	7.4	9.61	2.31	0.58	27.3	29.0	12.9	10.2	+16	
3 Си концентрат	8.8	6.53	1.44	1.19	21.9	21.4	31.3	11.1	-31	
Хвосты перечистки	12.3	3.49	0.55	0.52	16.4	11.4	19.1	—	—	
Концентрат контрольной флотации	19.0	1.17	0.29	0.13	8.5	9.3	7.4	—	—	
Отвальные хвосты	50.1	0.73	0.24	0.17	14.0	20.3	25.5	11.2	-26	
Исходное	100.0	2.61	0.59	0.33	100.0	100.0	100.0	—	—	
1 Си концентрат	1.0	21.22	2.26	1.91	8.1	4.3	7.9	9.3	+80	М-ТФ $H_2O_2$ 230 г/т (20+50+160) до 92 мг/л
2 Си концентрат	3.2	18.99	1.91	0.76	23.2	11.7	10.0	9.8	+44	
3 Си концентрат	7.9	17.07	2.54	0.58	51.5	38.5	18.9	9.5	+60	
Питание промпродукта	3.5	5.17	0.13	0.45	6.9	0.9	6.5	—	—	
Концентрат контрольной флотации	6.5	0.75	0.46	0.43	1.9	5.7	11.5	—	—	
Отвальные хвосты	77.9	0.28	0.26	0.14	8.3	38.9	45.1	11.2	-8	
Исходное	100.0	2.61	0.52	0.24	100.0	100.0	100.0	—	—	

При промышленных испытаниях перед первой межцикловой флотацией применена аэрация, пероксид водорода подавался в цикл доводки медного концентрата. Положительное влияние пероксида водорода в цикле доводки медного концентрата было не столь очевидным, что затрудняет дать оценку эффективности применения пероксида водорода в реагентном режиме на действующей флотационной фабрике. Изменчивость минерального состава руды снижает эффективность применения пероксида.

### ВЫВОДЫ

Пероксид водорода влияет на фазовое состояние сульфгидрильных собирателей; наиболее устойчивые к действию пероксида из исследованных сульфгидрильных собирателей — изопропил-О метил-N тиокарбамат и диизобутиловый дитиофосфат, которые являются компонентами селективного сульфгидрильного собирателя М-ТФ.

Бутиловый ксантогенат после обработки сульфидов пероксидом водорода не обеспечивает селективность в извлечении теннантита, халькопирита от пирита. М-ТФ обеспечивает контрастность флотоактивности между сульфидами меди и пирита при более мягких условиях проведения обработки  $H_2O_2$  — непродолжительное контактирование (менее 1 мин) и низкие концентрации  $H_2O_2$  (менее 125 мг/л).

Эффективность действия бутилового ксантогената снижается при уменьшении доли халькопирита в смеси с теннантитом, что подтверждает необходимость изменения стандартного реагентного режима с бутиловым ксантогенатом в высокощелочной известковой среде.

Невозможность применения в полной мере разработанных схемного и реагентного режимов с пероксидом водорода при проведении промышленных испытаний в связи с изменчивостью минерального состава перерабатываемой руды привела к отсутствию ожидаемого положительного эффекта от использования пероксида водорода в перечистных операциях доводки медного концентрата при масштабировании разработанного реагентного режима на секции обогащательной фабрики.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Suyantara W. S. P. G., Hirajima T., Miki H., Sasaki K., Kuroiwa S., and Aoki Yu.** Effect of  $H_2O_2$  and potassium amyl xanthate on separation of enargite and tennantite from chalcopyrite and bornite using flotation, *Miner. Eng.*, 2020, Vol. 152. — P. 106371.
2. **Ásbjörnsson J., Kelsall G. H., Pattrick R. A. D., Vaughan D. J., Wincott P. L., and Hope G. A.** Electrochemical and Surface Analytical Studies of Enargite in Acid Solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, Vol. 151, Issue 7. — P. 250–256.
3. **Fornasiero D., Fullston D., Li C., and Ralston J.** Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution, *Int. J. Miner. Proc.*, 2001, Vol. 61, Issue 2. — P. 109–119.
4. **Guo H. and Yen W.-T.** Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control, *Miner. Eng.*, 2005, Vol. 18, Issue 6. — P. 605–612.
5. **Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Каюмов А. А.** Теория и практика разделения минералов массивных упорных полиметаллических руд цветных металлов. — М.: Горн. кн., 2019. — 512 с.

6. **ГОСТ Р 52998-2008.** Концентрат медный. Технические условия. Национальный стандарт Российской Федерации, утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии 06.11.2008 г. N 291-ст, дата введения 2010-01-01, разработан ОАО “Уралмеханобр”. — М.: Стандартинформ, 2008. — 8 с.
7. **Padilla R., Rodríguez G., and Ruiz M. C.** Copper and arsenic dissolution from chalcopyrite–enargite concentrate by sulfidation and pressure leaching in  $H_2SO_4-O_2$ , *Hydrometallurgy*, 2010, Vol. 100, Issues 3–4. — P. 152–156.
8. **Curreli L., Ghiani M., and Orrù G.** Beneficiation of a gold bearing enargite ore by flotation and As leaching with Na-hypochlorite, *Miner. Eng.*, 2005, Vol. 18, Issue 8. — P. 849–854.
9. **Dreisinger D.** Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy*, 2006, Vol. 83, Issues 1. — P. 10–20.
10. **Tongamp W., Takasaki Y., and Shibayama A.** Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media, *Hydrometallurgy*, 2009, Vol. 98, Issue 3–4. — P. 213–218.
11. **Awe S. A. and Sandström Å.** Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution, *Miner. Eng.*, 2010, Vol. 23, Issue 23. — P. 1227–1236.
12. **Li T., Zhang Y., Zhang B., Jiao F., and Qin W.** Flotation separation of enargite from complex copper concentrates by selective surface oxidation, *Physicochem. Problems Miner. Proc.*, 2019, Vol. 55, No. 4. — P. 852–864.
13. **Guo H. and Yen W.-T.** Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control, *Miner. Eng.*, 2005, Vol. 18, Issue 6. — P. 605–612.
14. **Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., and Okamoto H.** Effects of sodium thiosulphate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique, *Int. J. Miner. Proc.*, 2012, Vol. 102–103. — P. 116–123.
15. **Suyantara G. P. W., Hirajima T., Miki H., Sasaki K., Yamane M., Takida E., Kuroiwa S., and Imaizumi Y.** Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite using  $H_2O_2$  oxidation method with the addition of ferrous sulfate, *Int. J. Miner. Proc.*, 2018, Vol. 122. — P. 312–326.
16. **Каюмов А. А.** Повышение эффективности извлечения минералов группы блеклых руд из колчеданных медно-цинковых руд на основе селективных реагентных режимов флотации: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2019. — 168 с.
17. **Sasaki K., Takatsugi K., Ishikura K., and Hirajima T.** Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values, *Hydrometallurgy*, 2010, Vol. 100, Issues 3–4. — P. 144–151.
18. **Monte M. B. M. and Lins J. F.** Oliveira Selection flotation of gold from pyrite under oxidizing conditions, *Int. J. Miner. Proc.*, 1997, Vol. 51, Issues 1–4. — P. 255–267.
19. **Пат. 2432407 РФ, МПК C22B 11/00 (2006.01), C22B 30/02 (2006.01), C22B 3/00 (2006.01).** Способ переработки сурьмяно-мышьяковых сульфидных золотосодержащих руд / А. В. Канарский, П. М. Соложенкин, А. Э. Багдасарян, Л. Н. Крылова, Э. В. Адамов // Оpubл. в БИ. — 2011. — № 30. — 13 с.
20. **McSweeney N. J. and L. Forbes.** Arsenic-interacting plant proteins as templates for arsenic specific flotation collectors? A review, *Miner. Eng.*, 2014, Vol. 64. — P. 67–77.
21. **Buckley A. N., Goh S. W., and Lamb R. N.** Woods Interaction of thiol collectors with pre-oxidised sulfide minerals, *Int. J. Miner. Proc.*, 2003, Vol. 72, Issues 1–4. — P. 163–174.
22. **Fullston D., Fornasiero D., and Ralston J.** Oxidation of synthetic and natural samples of enargite and tennantite: 2. X-ray photoelectron spectroscopic study, *Langmuir*, 1999, Vol. 15, Issue 13. — P. 4530–4536.

23. **Lopes V. A., Lopes S. A. A., and Song S.** On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface, *Int. J. Miner. Proc.*, 2005, Vol. 77, Issue 3. — P. 154–164.
24. **Smith L. K. and Bruckard W. J.** The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper–gold ore using controlled-potential flotation, *Int. J. Miner. Proc.*, 2007, Vol. 84, Issues 1–4. — P. 15–24.
25. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения. — М.: Горн. кн., 2016. — 600 с.
26. **Игнаткина В. А., Макавецкас А. Р., Каюмов А. А., Аксенова Д. Д.** Анализ причин ухудшения технологических показателей флотации медьсодержащей сульфидной руды при камерной отработке медно-колчеданных месторождений // ГИАБ. — 2021. — № 9. — С. 14–26.
27. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Аксенова Д. Д., Каюмов А. А.** Электрокинетический потенциал поверхности ультратонких сульфидов и флотоактивность минералов // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2017. — № 1. — С. 4–12.
28. **Ягудина Ю. Р.** Разработка и обоснование параметров комбинированной технологии переработки теннантитсодержащих руд медно-колчеданных месторождений Урала: дис. ... канд. техн. наук. — Магнитогорск, 2015. — 165 с.

*Поступила в редакцию 07/XII 2021*

*После доработки 17/XII 2021*

*Принята к публикации 24/XII 2021*