

УДК 622.765

**ФЛОТИРУЕМОСТЬ ХАЛЬКОПИРИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ “РУДНИК”**

**Д. Никшич, П. Лазич, М. Костович**

*Белградский университет,*

*E-mail: predrag.lazic@rgf.bg.ac.rs, ул. Джюшина, 7, 11000, г. Белград, Сербия*

Представлены результаты исследования флотационной концентрации мономинерала халькопирита месторождения “Рудник” в камере беспенной флотации. Выполнены семь серий опытов. В рамках первых трех серий находились условия, при которых извлечение халькопирита из руды имеет максимальные значения. Испытания проводились с определением зависимости от расхода собирателя и водородного показателя. В четвертой и пятой сериях изучалась возможность подавления флотации халькопирита в зависимости от расхода депрессора, расхода собирателя и водородного показателя. В шестой и седьмой сериях исследовалась возможность активации депрессированного халькопирита в зависимости от расхода собирателя и водородного показателя.

*Прямая селективная флотация, халькопирит, амиловый ксантогенат калия, цианид натрия*

DOI: 10.15372/FTPRPI20210317

Технология обогащения руды свинца и цинка на обогатительной фабрике “Рудник” менялась со временем. До 1965 г. концентраты свинца и цинка выделяли методом селективного обогащения. Затем на месторождении были выявлены минералы меди с содержанием около 0.25 % Cu, началось выделение коллективного концентрата минералов свинца и меди, а также селективного концентрата цинка. С 1984 г. внедрена уникальная запатентованная технология и внесены изменения в технологическую схему процесса [1 – 6].

Технологическая схема обеспечивает возможность прямого трехстадиального получения селективных концентратов. На первой стадии выделяется минерал свинца (галенит), причем минерал меди (халькопирит) и минерал цинка (марматит) подавлены цианидом натрия (NaCN). Минерал свинца извлекается при pH 8.8–9.2 с помощью собирателя — амилового ксантогената калия (КАХ). На второй стадии хвосты флотации галенита подвергаются кондиционированию и подготавливаются к выделению минерала меди. Минерал цинка дополнительно депрессируется путем добавления ZnSO<sub>4</sub>, регулировка водородного показателя осуществляется добавлением FeSO<sub>4</sub>. Минерал меди извлекается при pH 7.8–8.2 собирателем КАХ. В промышленных условиях качество концентрата меди достаточно хорошее. Среднее содержание меди около 23.11 % (требуется более 18 % Cu). Извлечение меди в концентрате неудовлетворительное (около 52 %). Поиск решения данной проблемы и стал целью настоящего исследования.

На третьей стадии хвосты флотации меди кондиционируются и подготавливаются к выделению минерала цинка. Проводится активация минерала цинка путем добавления CuSO<sub>4</sub>, его извлечение происходит при pH 11 – 12 с помощью собирателя КАХ. Регулировка водородного показателя осуществляется добавлением CaO.

Известно, что NaCN в соответствующих условиях отличается сильным подавляющим воздействием на халькопирит [7–14]. В этой связи проведены лабораторные фундаментальные исследования на мономинерале халькопирита в камере беспенной флотации. На первом этапе опыты моделируют условия промышленного флотационного обогащения, при которых депрессирован минерал халькопирит. На втором этапе проводится активация минерала меди и его обогащение.

#### **МАТЕРИАЛ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕАГЕНТЫ**

Образцы для испытаний подготовлены отбором зерен халькопирита из свинцово-медно-цинковой руды месторождения “Рудник” в Сербии. Образцы измельчались вручную в агатовой ступке до крупности  $-75 + 53$  мкм. Затем на лабораторном электромагнитном сепараторе удалялись магнитные минералы пирротина, являющиеся носителями примесей. Установлено, что образец испытанного халькопирита содержит 33.50 % Cu, составляя 99.40 % минералогической чистоты по отношению к среднему содержанию меди в халькопирите месторождения “Рудник”. Данные указывают на то, что в исследованном классе крупности отсутствует полное освобождение взаимных связей халькопирита и включений примесей. При пересчете содержания меди в абсолютно чистый минерал халькопирита без присутствия примесей минералогическая чистота составляет 96.19 %.

Опыты осуществлялись во флотационной камере беспенного флотирования типа Livshits на образцах массой 1 г. Общее время кондиционирования составило 3 мин. Время флотирования во всех экспериментах 10 мин, количество воздуха постоянное (100 мл/мин), как и скорость вращения магнитной мешалки.

В качестве собирателя использовался амиловый ксантогенат калия, как депрессор — цианид натрия (NaCN). Водные растворы данных реагентов концентрацией 1 г/л добавлялись во флотационную камеру. Расход реагентов выражен в миллиграммах на литр.

Для регулировки водородного показателя использовались водные растворы серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) концентрацией 1.84 г/л и гидроксид натрия (NaOH) концентрацией 2.13 г/л. Данные реагенты добавлялись с целью достижения соответствующего водородного показателя. В качестве растворителя реагентов и для создания флотационной пульпы применялась деминерализованная вода.

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Опыты проводились несколькими сериями с целью моделирования промышленных условий обогащения. Вначале выполнялись испытания по естественной флотирруемости халькопирита. После экспериментов без собирателя исследовалась флотирруемость халькопирита в зависимости от расхода собирателя. На следующем этапе определялись условия подавления халькопирита путем моделирования его депрессии на фабрике при обогащении свинца. Затем устанавливались условия активации и флотационного обогащения ранее подавленного халькопирита.

В первой серии опытов испытывались флотирруемость чистого халькопирита без присутствия собирателя в зависимости от pH. Водородный показатель пульпы, содержащей минеральные зерна халькопирита и воду, составил 6.9. В экспериментах по флотации выбран следующий ряд водородного показателя пульпы: 6.20, 7.20, 8.20, 9.20, 10.20 и 11.20. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Установлено, что при pH пульпы 6.20 извлекается 62.56 % халькопирита. С увеличением значения pH пульпы до 7.20 извлечение халькопирита снижается до 43.05 %, а затем при pH 8.20 растет до 62.53 %. Дальнейшее увеличение водородного показателя пульпы

сопровождается снижением извлечения халькопирита. Для значения рН 9.20 оно составляет 30.10 %, для рН 10.20 — 19.82 % и для рН 11.20 — 6.75 %. Зависимость извлечения халькопирита отличается двумя пиками значений рН пульпы — 6.20 и 8.20. В промежутке между двумя пиками (рН 7.20) извлечение халькопирита снижается. Выраженная естественная флотуемость халькопирита при значениях водородного показателя пульпы 6.20 и 8.20 находится в прямой связи с окисленным состоянием поверхности минерала, что соответствует результатам других исследований [14 – 20].

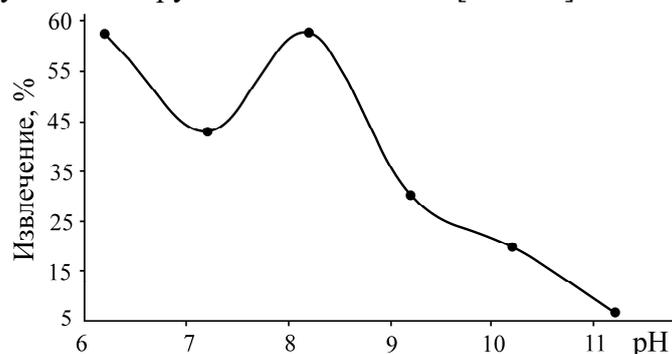


Рис. 1. Флотуемость халькопирита в зависимости от рН пульпы без присутствия собирателя

Во второй серии опытов определялась флотуемость чистого халькопирита в зависимости от расхода собирателя — амилового ксантогената калия — при постоянном значении рН пульпы 6.20. В опытах флотационного обогащения расход собирателя составлял 0, 0.25, 1, 2.25 и 4 мг/л (рис. 2).

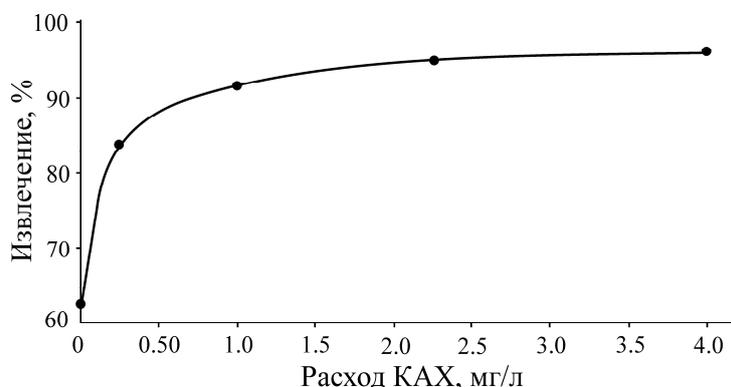


Рис. 2. Флотуемость халькопирита в зависимости от расхода КАХ

Из рис. 2 видно, что без применения собирателя извлекается 62.56 % халькопирита, а при расходе КАХ 0.25 мг/л — 83.90 %. Далее увеличение расхода собирателя сопровождается ростом извлечения халькопирита. При расходе собирателя 1, 2.25 и 4 мг/л извлечение халькопирита составляет 91.64, 95.07 и 96.21 % соответственно. В диапазоне расхода собирателя 0–2.25 мг/л извлечение халькопирита значительно увеличивается, при 2.25–4 мг/л рост извлечения снижается.

В третьей серии опытов проводились испытания флотуемости чистого халькопирита в зависимости от рН пульпы при расходе собирателя 4 мг/л. Указанный расход КАХ принят как соответствующий наибольшему извлечению халькопирита во второй серии опытов. В данных опытах значение рН составило 6.20, 7.20, 8.20, 9.20 и 10.20 (рис. 3).

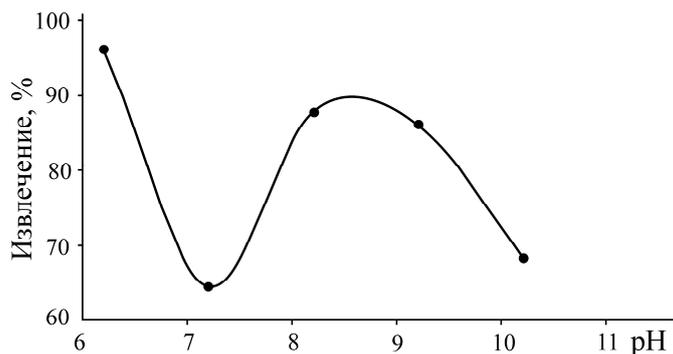


Рис. 3. Флотуемость халькопирита в зависимости от значения pH пульпы при расходе 4 мг/л КАХ

Установлено, что извлечение халькопирита достигает максимума при значении pH 6.20 и составляет 96.21 %. Увеличение pH до 7.20 приводит к снижению извлечения до 64.56 %, что является минимумом флотуемости. С повышением водородного показателя до 8.20 извлечение халькопирита возрастает до 87.90 %. При дальнейшем увеличении значения pH до 9.20 и 10.20 сокращается извлечение халькопирита до 86.06 и 68.37 % соответственно. Второй пик извлечения халькопирита (87.90 % при pH 8.20) указывает на правильный выбор технологических параметров для фабрики “Рудник”, где флотационное обогащение минерала халькопирита осуществляется при значениях pH 7.8 – 8.20.

В четвертой серии опытов оценивалось влияние депрессора NaCN на извлечение чистого халькопирита. Расход собирателя КАХ составлял 4 мг/л. В промышленных условиях при pH 9.20 обогащается галенит, халькопирит депрессируется, поэтому в настоящих флотационных опытах выбрано значение pH 9.20. Полученные результаты извлечения показаны на рис. 4.

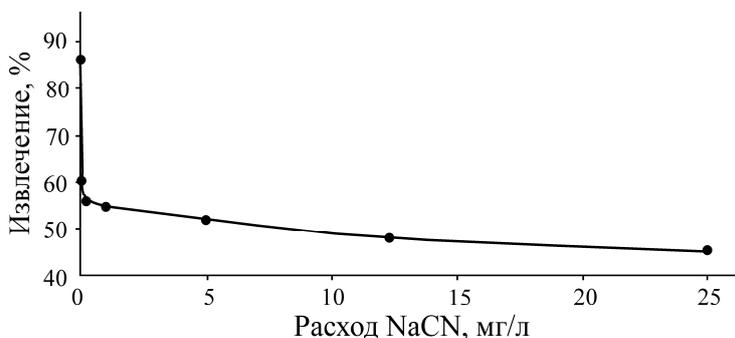


Рис. 4. Флотуемость халькопирита в зависимости от расхода NaCN при расходе 4 мг/л КАХ

С ростом расхода депрессора NaCN снижается извлечение халькопирита. В диапазоне расхода NaCN 0 – 0.25 мг/л извлечение халькопирита резко падает с 86.06 до 55.87 %. С дальнейшим увеличением расхода NaCN снижение извлечения халькопирита постепенное. При расходе NaCN 1.00, 5.00, 12.25 и 25.00 мг/л оно составляет 54.78, 52.00, 48.08 и 45.20 % соответственно. Извлечение халькопирита в 45.20 % при расходе 25 мг/л NaCN указывает на неудовлетворительное подавление флотации депрессором. Причиной слабой депрессии халькопирита, наряду с значительным расходом NaCN, может являться большое количество собирателя КАХ (4 мг/л).

В пятой серии опытов определялась флотуруемость халькопирита в зависимости от расхода NaCN при расходе ксантогената 0.25 мг/л. Расход собирателя выбран с учетом того, что в предыдущей серии опытов выявлено неудовлетворительное подавление при высоком расходе NaCN и 4 мг/л КАХ. Принятое значение рН, как и в предыдущей четвертой серии, составляло 9.20 (рис. 5).

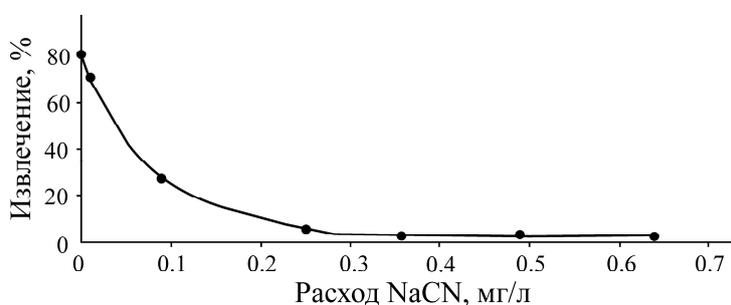


Рис. 5. Флотуруемость халькопирита в зависимости от расхода депрессора NaCN при расходе 0.25 мг/л КАХ

Видно, что извлечение халькопирита резко снижается с ростом расхода NaCN. В диапазоне расхода NaCN 0–0.25 мг/л извлечение халькопирита падает с 79.83 до 5.86 %. С дальнейшим увеличением расхода NaCN снижение извлечения халькопирита постепенное. При расходе NaCN 0.36, 0.49 и 0.64 мг/л оно составляет 2.94, 2.86, 2.89 % соответственно. Следовательно, NaCN обладает сильным подавляющим действием на халькопирит при низких концентрациях собирателя.

В шестой серии опытов проводились испытания возможности активации (повторного обогащения) минерала халькопирита после его подавления. На промышленной фабрике в цикле флотационного обогащения минерала свинца (галенита) халькопирит подавляется путем применения NaCN и коррекции рН до 9.20 с добавлением СаО. В цикле флотационного обогащения минерала меди (халькопирита) добавляется дополнительное количество КАХ, затем ZnSO<sub>4</sub> с целью более эффективного подавления присутствующих минералов цинка (марматита). Водородный показатель регулируется до 8.20 добавлением FeSO<sub>4</sub>.

Каждый опыт данной серии включал две части в промышленных условиях. В первой части моделировались условия флотационного обогащения галенита, во второй — халькопирита. Для первой части эксперимента расход депрессора NaCN — 0.36 мг/л, расход собирателя КАХ — 0.25 мг/л, рН 8.20. Флотуемость подавленного халькопирита в смоделированном цикле флотационного обогащения минералов свинца представлена ниже:

Номер опыта	Извлечение халькопирита, %
1	4.36
2	5.01
3	4.86
4	6.13

Третьей серией опытов в щелочной среде было достигнуто самое высокое извлечение халькопирита при значении рН 8.20. Данное значение рН утверждено для опытов моделирования цикла флотационного обогащения минералов свинца и применено во второй части опыта при обогащении халькопирита. Во второй части опыта расход собирателя составил 1.00, 2.25, 4.00 и 6.25 мг/л (рис. 6).

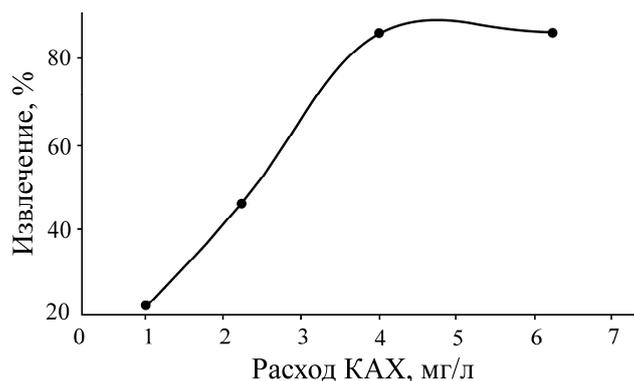


Рис. 6. Флотируемость халькопирита в смоделированном цикле флотационного обогащения минералов меди в зависимости от расхода КАХ

В смоделированном цикле флотационного обогащения минералов свинца достигнуто хорошее подавление халькопирита даже при рН 8.20. Извлечение халькопирита в данном цикле составляет около 5 % при расходе 0.36 мг/л депрессора NaCN и 0.25 мг/л собирателя. При увеличении расхода собирателя отмечается резкий рост извлечения халькопирита в диапазоне расхода КАХ 1–4 мг/л. При расходе 4 мг/л собирателя оно составляет 85.86 %. Дальнейшее увеличение расхода собирателя до 6.25 мг/л не приводит к изменению извлечения.

В седьмой серии опытов исследовалось влияние значения рН на извлечение халькопирита в смоделированном цикле обогащения минералов меди. В данной серии все опыты состояли из двух частей. В первой части смоделированы условия флотационного обогащения в промышленных условиях минералов галенита, во второй части — минералов халькопирита.

В первой части опыта расход депрессора NaCN составил 0.36 мг/л, расход собирателя — 0.25 мг/л, рН 9.20. Флотируемость подавленного халькопирита в смоделированном цикле флотационного обогащения минералов свинца представлена ниже:

Номер опыта	Извлечение халькопирита, %
1	2.89
2	2.96
3	2.78
4	2.98
5	4.23

Во второй части опыта расход КАХ — 4 мг/л, рН 6.20, 7.20, 8.20, 9.20 и 10.20. Полученные результаты приведены на рис. 7.

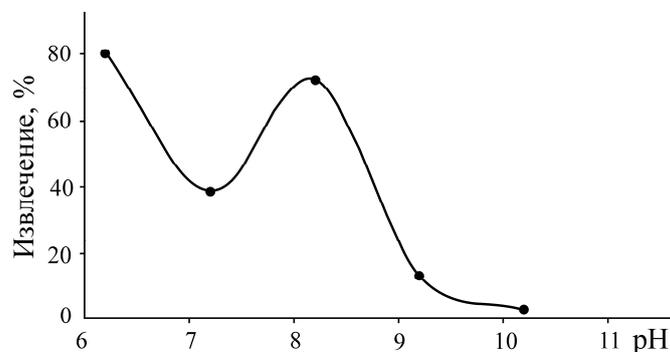


Рис. 7. Флотируемость халькопирита в смоделированном цикле флотационного обогащения минералов меди в зависимости от значения рН пульпы

Приведенные результаты исследований показывают, что в смоделированном цикле флотационного обогащения минералов свинца халькопирит был хорошо подавлен. Извлечение его в данном цикле составляет в среднем 3.17 % при расходе 0.36 мг/л депрессора NaCN и 0.25 мг/л собирателя.

В смоделированном цикле флотационного обогащения минералов меди максимальное извлечение достигнуто при pH 6.20 и составляет 80.52 %. В результате увеличения значения pH до 7.20 резко снижается извлечение халькопирита до 38.82 %. Дальнейшее увеличение значения pH до 8.20 приводит к резкому росту извлечения халькопирита (до 72.24%), что одновременно представляет собой второй максимум. При изменении pH до 9.20 резко снижается извлечение халькопирита до 13.20 %. Увеличение значения pH до 10.20 приводит к постепенному снижению извлечения до 3.28 %.

### ВЫВОДЫ

Флотируемость халькопирита без присутствия собирателя достаточно высокая и зависит от водородного показателя пульпы. В щелочной среде самое высокое извлечение халькопирита (62.53 %) достигнуто при pH 8.20. Флотируемость халькопирита резко возрастает при расходе собирателя до 1 мг/л с извлечением 91.64 %. Увеличение расхода собирателя до 4 мг/л сопровождается незначительным повышением извлечения минерала.

На извлечение халькопирита в присутствии собирателя значительное влияние оказывает водородный показатель. В щелочной среде самое высокое извлечение халькопирита составляет 87.90 % при pH 8.20. Показано, что при расходе собирателя 4 мг/л и pH 9.20 не происходит необходимое подавление халькопирита даже при высоком расходе NaCN — 25 мг/л.

Удовлетворительное подавление флотации халькопирита наблюдается при расходе 0.36 мг/л NaCN и 0.25 мг/л собирателя, где извлечение халькопирита составило 2.94 %. В смоделированном цикле флотационного обогащения минералов свинца для pH 9.20 установлено лучшее подавление халькопирита с извлечением 3.17 %. В смоделированном цикле флотационного обогащения минералов меди выявлено, что в щелочной среде максимальное извлечение халькопирита составляет 72.24 % при pH 8.20.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Cveticanin L.** Influence of galena grain size on flotation kinetics, Doctoral Dissertation, Faculty of mining and Geology, Belgrade, 2017.
2. **Misic K.** Possibility of selective activation and flotation of previously depressed chalcopirite from polymetallic ore of the Rudnik deposit, Rudarski glasnik, 1986, Vol. 25, No. 2. — P. 15–19.
3. **Misic K.** Possibility study of selective flotation of galena and chalcopirite from polymetallic ore of the deposit “Rudnik”, Doctoral Dissertation, Faculty of Mining Geology and Petroleum Engineering, Zagreb, 1986.
4. **Lazic P. and Kostovic M.** The optimisation of Pb-Cu-Zn ore comminution at mine and flotation Rudnik in the aim of electricity saving, Proc. XX Int. Serbian Symp. on Miner. Proc., Soko Banja, 1–4 Nov. 2006. — P. 40–45.
5. **Lazic P., Niksic Dj., Mikovic B., and Tomanec R.** Copper minerals flotation in flotation plant of the “Rudnik” mine, Underground Min. Eng., 2019, Vol. 35. — P. 23–35. DOI: 10.5937/podrad1935023L.
6. **Lazic P., Niksic D., Tomanec R., Vucinic D., and Cveticanin L.** Chalcopirite floatability in flotation plant of the rudnik mine, J. Min. Sci., 2020, Vol. 56, No. 1. — P. 119–125. DOI: 10.1134/S1062739120016552.
7. **Sutherland K. and Wark I.** Principles of flotation, Aust. Inst. Min. and Metall., Melbourne, 1955. — 489 p.

8. **Somasundaran P. and Moudgil M.** Reagents in mineral technology, New-York and Basel: Marcel Dekker, 1987. — 755 p.
9. **Calic N.** Theoretical bases of mineral processing, Faculty of Min. and Geology, Belgrade, 1990.
10. **Forssberg K. and Wang X.** The solution electrochemistry of sulfide-xanthate-cyanide systems in sulfide mineral flotation, *Miner. Eng.*, 1996, Vol. 9, No. 5. — P. 527–546.
11. **Bulatovic S.** Handbook of flotation reagents, Elsevier Sci. and Technology Books, 2007. — P. 63–64.
12. **Guo B., Peng Y., and Espinosa-Gomez R.** Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation, *Miner. Eng.*, 2014, Vol. 66–68. — P. 25–32.
13. **Yang X., Huang X., Qiu T., and Jiao X.** Application of Eh–pH diagram for activation of depressed chalcopyrite in cyanidation tailings, *Miner. Proc. Extractive Metall Review*, 2015.
14. **Ma Y., Han Y., Zhu Y., and Li Y.** Flotation behaviors and mechanisms of chalcopyrite and galena after cyanide treatment, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2016, Vol. 26. — P. 3245–3252.
15. **Heyes W. and Trahar J.** The natural floatability of chalcopyrite, *Int. J. Miner. Proc.*, 1977, Vol. 4. — P. 317–344.
16. **Gardner R. and Woods R.** An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite, *Int. J. Miner. Proc.*, 1978, Vol. 6. — P. 1–16.
17. **Fuerstenau C. and Sabacky J.** On the natural floatability of sulfides, *Int. J. Miner. Proc.*, 1981, Vol. 8. — P. 79–84.
18. **Cnander S.** Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties with special reference to chalcopyrite and pyrite, *Int. J. Miner. Proc.*, 1991, Vol. 33. — P. 121–134.
19. **Martin J., McIvor E., Finch A., and Rao R.** Review of the effect of grinding media on flotation of sulphide minerals, *Miner. Eng.*, 1991, Vol. 4. — P. 121–132.
20. **Yu J., Yang H., and Fan Y.** Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, Vol. 21, No. 8. — P. 1880–1886.

*Поступила в редакцию 26/X 2020*

*После доработки 31/III 2021*

*Принята к публикации 24/V 2021*