

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ИРКУТСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И АЛМАЗОВ
(АО «ИРГИРЕДМЕТ»)

На правах рукописи



Уразова Юлия Викторовна

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД
В УСЛОВИЯХ ЗАМКНУТОГО ВОДООБОРОТА
(НА ПРИМЕРЕ ТЫРНЫАУЗСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ)**

Специальность 2.8.9. Обогащение полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Чикин Андрей Юрьевич

Иркутск 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД С УЧЕТОМ ПРОБЛЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ НА ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИКАХ	11
1.1 Характеристика минерально-сырьевой базы	11
1.2 Обзор и анализ современных технологий переработки.....	13
1.3 Талловое масло как перспективный собиратель для флотации вольфрамсодержащих минералов	18
1.4 Состояние и проблемы оборотного водоснабжения на флотационных обогатительных фабриках.....	24
Выводы по главе 1	31
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ТЫРНЫАУЗСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	34
2.1 Основные сведения о месторождении	34
2.2 Химический и минералогический состав руд.....	36
2.3 Анализ ранее существующих технологий обогащения руд.....	40
Выводы по главе 2.....	43
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ ТЫРНЫАУЗСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	45
3.1 Изучение эффективности ранее предлагаемых технологий флотационного обогащения	46
3.2 Исследование и определение оптимальных условий флотационного обогащения в открытом цикле.....	48
3.2.1 Изучение влияния реагента-собирателя на флотацию вольфрамсодержащих минералов	49
3.2.2 Определение влияния расхода реагента-собирателя на флотацию вольфрамсодержащих минералов	54
3.2.3 Изучение влияния температуры на эффективность флотации жирнокислотными собирателями.....	56

3.2.4	Определение влияния продолжительности основной и контрольной операции на показатели флотационного обогащения	59
3.2.5	Исследования влияния температуры пропарки на качество шеелитового концентрата	60
3.2.6	Проверка эффективности оптимального режима флотационного обогащения в замкнутом цикле	61
3.3	Изучение процессов соленакопления в замкнутом цикле флотации	64
	Выводы по главе 3	68
4	КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА НА АДСОРБЦИЮ РЕАГЕНТА-СОБИРАТЕЛЯ НА МИНЕРАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	71
4.1	Изучение механизма взаимодействия реагента-собирателя с минеральной поверхностью	72
4.2	Разработка метода кондиционирования оборотной воды при флотации кальцийсодержащих вольфрамовых руд	80
4.2.1	Определение оптимальной области концентраций силикатов и карбонатов в процессе флотации	81
4.2.2	Определение пороговых концентраций примесей для обеспечения эффективных показателей флотации в условиях замкнутого цикла	84
4.2.3	Разработка метода кондиционирования оборотных вод	86
4.3	Изучение влияния условий флотационного процесса на краевой угол смачивания минеральной поверхности	95
4.4	Математический анализ данных, полученных при изменении краевого угла смачивания минеральной поверхности	104
	Выводы по главе 4	106
5	ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ НА ПРОБЕ СКАРНОВЫХ РУД В ОТКРЫТОМ И ЗАМКНУТОМ ЦИКЛАХ.....	110
5.1	Результаты испытаний технологии обогащения в открытом цикле.....	110

5.2 Кондиционирование оборотной воды для флотационного обогащения	116
5.3 Результаты испытаний технологии обогащения в замкнутом цикле на кондиционированной воде.....	118
5.4 Расчет технико-экономических показателей	121
Выводы по главе 5	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	127
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Ведущие формационно-генетические типы месторождений вольфрама	139
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Основные минеральные типы и природные разновидности руд.	140
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Основные сведения о разрабатываемых и осваиваемых месторождениях.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Усредненный состав воды после очистки и жидкой фазы хвостовой пульпы, направляемой на фильтрацию	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Акт использования НИР.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Исходные данные для расчета технико-экономических показателей	146
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – Капитальные затраты.....	147
ПРИЛОЖЕНИЕ З – Эксплуатационные затраты.....	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Современные технологии обогащения полезных ископаемых требуют комплексного подхода к управлению водным режимом, особенно в условиях замкнутого водооборота. При переработке кальцийсодержащих вольфрамовых руд качество оборотной воды становится критическим фактором, влияющим на эффективность флотации и стабильность технологических показателей. Накопление солей, карбонатов и силикатов в оборотной воде приводит к ухудшению условий разделения минералов, снижению извлечения целевого компонента и увеличению расхода реагентов.

Вопросами совершенствования технологии обогащения руд в условиях замкнутого водооборота занимаются многие отечественные и зарубежные ученые: Абрамов А.А., Морозов В.В., Пестряк И.В., Дзюбинский Ф. А., Феофанов В.А., Жданович Л.П., Надршин В.В., Двойченкова Г.П., Чантурия Е.Л., Коваленко Е.Г., Lin, S., Liu, R., Wu, M., Hu, Y., Sun, W., Shi, Z., Muzenda, E., Nuorivaara, T., Björkqvist, A., Bacher, J., Serna-Guerrero, R.

Особую актуальность приобретает разработка методов кондиционирования оборотной воды, направленных на удаление мешающих примесей и стабилизацию флотационного процесса. В этом контексте выбор эффективного реагента-собирателя, способного работать в условиях высокой минерализации, является ключевым направлением исследований. Использование таллового масла в качестве альтернативы традиционной олеиновой кислоте представляет собой перспективное решение, учитывающее как экономические, так и экологические аспекты. Работы авторов Глуханова А.А., Третьякова С.И., Поповой Л.М., Курзина А.В., Вершилова С.А., Klemmera, Hukki и Vertanen заложили основу для понимания химической природы таллового масла, что позволяет рассматривать его как перспективный реагент для флотационных процессов.

Для эффективного обогащения минерального сырья в условиях как открытого, так и замкнутого водооборота необходимо детальное изучение

механизма взаимодействия реагента-собирателя с минеральной поверхностью. Недостаточная изученность вопросов адсорбции и специфики взаимодействия собирателей с кальцийсодержащими вольфрамовыми минералами особенно актуальна в условиях замкнутого водооборота, где измененный ионный состав существенно влияет на флотационные показатели. Дополнительную значимость приобретает исследование процессов соленакопления и роли модификаторов среды, поскольку сложный ионный состав воды оказывает негативное влияние на адсорбцию реагентов и поверхностные свойства минералов.

Таким образом, работа направлена на решение актуальной задачи повышения эффективности и экологической безопасности процессов обогащения кальцийсодержащей вольфрамовой руды за счет комплексной оптимизации водоподготовки и реагентного режима флотации.

Идея работы. Комплексная оптимизация реагентного режима и режима водоподготовки для флотации кальцийсодержащей вольфрамовой руды обеспечивает высокие технологические показатели обогащения.

Цель работы. Разработка научно обоснованных технологических решений, обеспечивающих эффективное флотационное обогащение кальцийсодержащих вольфрамовых минералов в условиях замкнутого водооборота, стабилизацию качества оборотной воды и повышение извлечения целевого компонента.

Объект исследования – скарновая руда Тырнаузского месторождения.

Предмет исследования – закономерности флотационного обогащения кальцийсодержащей вольфрамовой руды в условиях замкнутого водооборота.

Задачи исследования:

1. Определить оптимальный реагентный режим флотационного обогащения в открытом цикле, отвечающий необходимым рекомендованным показателям содержания и извлечения ценных компонентов.
2. Провести анализ влияния накопления карбонатов и силикатов в оборотной воде на эффективность флотации.

3. Определить оптимальные концентрационные диапазоны примесей, при которых их влияние на процесс обогащения находится в допустимых пределах, и разработать методику снижения их содержания посредством кондиционирования оборотной воды.

4. Исследовать механизм взаимодействия кальцийсодержащих вольфрамовых минералов с реагентом-собирателем, талловым маслом, в условиях открытого и замкнутого водооборота и при кондиционировании оборотной воды.

5. Испытать технологические решения в полупромышленных условиях с применением замкнутого водооборота на кондиционированной воде, разработать технологический регламент и определить технико-экономические показатели.

Методология и методы исследования. Методология исследования базируется на комплексном изучении взаимосвязи между свойствами реагента-собирателя, компонентами оборотной воды и минеральной поверхностью шеелита. Методологическая основа включает современные подходы к планированию экспериментов, многофакторный анализ данных и управление технологическими процессами. В работе использовался метод ядерного магнитного резонанса ЯМР в условиях записи спектров в растворе дейтерированного хлороформа (CDCl_3). Для исследования элементного состава образцов использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Измерение краевого угла смачивания произведено на экспериментальной установке OCA 15EC, при помощи программы SCA20 Software for OCA and PCA. Математическую обработку данных краевого угла смачивания производили с помощью метода полиномиальной регрессии второго порядка.

Достоверность и обоснованность. Научные положения и результаты исследования верифицированы посредством аналитических зависимостей и экспериментальной проверки в лабораторных и полупромышленных условиях, что обеспечивает высокую степень их достоверности. Достоверность полученных результатов исследования подтверждается использованием аттестованных методов анализа, средств измерений, сертифицированного оборудования и применением апробированными компьютерными программами.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что для системы «талловое масло — шеелит» активными компонентами реагента-собирателя в процессе флотационного обогащения и после пропарки являются полиненасыщенные жирные кислоты, формирующие труднорастворимые комплексные соединения на поверхности минерала; вклад смоляных кислот в сорбцию не превышает 5 %.

2. Впервые определены пороговые значения концентрации силикатов и карбонатных ионов, лимитирующие эффективность флотации вольфрамсодержащих минералов в условиях замкнутого водооборота, а также выявлен стабилизирующий эффект карбонатного фона на адсорбцию реагента-собирателя.

3. Разработаны и верифицированы регрессионные зависимости второго порядка между ионным составом оборотных вод и величиной краевого угла смачивания, определяющего эффективность флотации. Доказана эффективность предварительного кондиционирования воды для восстановления адсорбции собирателя и образования устойчивых флотокомплексов.

Практическая значимость работы.

Разработанная методика кондиционирования оборотной воды обеспечивает снижение концентраций карбонатов и силикатов в рециркулирующей воде, что повышает устойчивость флотационного процесса и уменьшает колебания извлечения целевого компонента. Экспериментально обосновано применение таллового масла определенного состава в качестве реагента-собирателя, что представляет технологическую альтернативу олеиновой кислоте и позволяет повысить извлечение вольфрама при сопоставимых расходах реагента. Предложенный режим водоподготовки обеспечивает сокращение потребления свежей воды при внедрении замкнутого водооборота, что снижает операционные затраты.

Эффективность предложенных решений подтверждена успешными лабораторными и полупромышленными испытаниями. При флотационном

обогащении по оптимизированной технологии на кондиционированной воде извлечение триоксида вольфрама (WO_3) достигает 82,2 %, что практически в 5 раз больше результатов без кондиционирования оборотной воды. Выход концентрата составляет 0,902 % с содержанием WO_3 39,6 %.

По результатам полупромышленных испытаний извлечение WO_3 составило 80,65 % при содержании во флотационном концентрате 32,4 % и выходе 0,73 %. Полученный результат подтверждает технологическую реализуемость методики кондиционирования оборотной воды. На основе полученных данных разработан технологический регламент и выполнен расчет технико-экономических показателей оптимизированной технологии обогащения, который свидетельствует о целесообразности вложений для внедрения оптимизированной технологии обогащения кальцийсодержащей вольфрамовой руды и разработанной методики кондиционирования оборотной воды. Условный срок окупаемости составляет 2,02 года.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, осуществлении обзора и анализа патентной и научно-технической литературы, выполнении комплекса лабораторных работ и полупромышленных испытаний, исследований влияния условий флотационного процесса на взаимодействие реагента-собираателя с минеральной поверхностью, анализе, обобщении и подготовке материалов к публикации, интерпретации данных математической обработки результатов исследований в области различных концентраций примесей с учетом изменения краевого угла смачивания.

Положения, выносимые на защиту

1. Наличие полиненасыщенных жирных кислот в составе таллового масла обеспечивает образование труднорастворимых комплексных соединений реагента на поверхности вольфрамсодержащих минералов.

2. Мешающие примеси в оборотной воде определяют необходимость разработки способов ее кондиционирования в процессе реализации технологии обогащения кальцийсодержащей вольфрамовой руды. Кондиционирование

оборотной воды посредством последовательного введения комплекса реагентов обеспечивает эффективность переработки шеелитовой руды в условиях замкнутого водооборота.

3. Эффективность разработанного метода кондиционирования подтверждена результатами измерения краевого угла смачивания минеральной поверхности, лабораторными исследованиями и полупромышленными испытаниями с предоставлением технологического регламента и расчета технико-экономических показателей.

Апробация работы. Все результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на Международной конференции «Плаксинские чтения – 2022» (4-7 октября 2022 г. Владивосток, ДВФУ); V научно-техническом совещании «Недра Сибири – 2022»; XXVIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XXI Уральской горнопромышленной декады (6-7 апреля 2023 г. Екатеринбург, УГГУ); XXIII Всероссийской научно-практической конференции Игошинские чтения – 2023 (30 ноября – 1 декабря 2023 г. Иркутск, ИРНИТУ); XXIX Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XXI Уральской горнопромышленной декады. (4-5 апреля 2024 г. Екатеринбург, УГГУ); Международной конференции «Плаксинские чтения – 2024» (23-27 сентября 2024 г. Апатиты, Горный институт КНЦ РАН).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 (одиннадцать) работ, из них 3 – в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 102 источника, и 8 приложений. Диссертация изложена на 151 странице, содержит 34 рисунка и 43 таблицы.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД С УЧЕТОМ ПРОБЛЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ НА ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИКАХ

1.1 Характеристика минерально-сырьевой базы

Минерально-сырьевая база вольфрама России характеризуется значительным объемом разведанных запасов, оцениваемых в 1,3 млн т WO_3 , что составляет около 12 % мировых ресурсов. На территории страны выявлено 79 месторождений, включая 42 коренных и 37 россыпных, а также дополнительно учтено 651,5 тыс. т забалансовых запасов [1, 2].

Однако качественная структура сырья остается ограничивающим фактором: более 60 % запасов представлены бедными рудами с содержанием WO_3 0,04-0,3 %, еще 25-30 % – рудами среднего качества (0,36-0,8 % WO_3), и около 12 % составляют богатые руды. При этом, несмотря на большее количество вольфрамитовых объектов, до 68 % запасов сосредоточено в шеелитовых рудах, что определяет специфику их переработки [3].

Геолого-промышленное разнообразие месторождений (Приложение А) включает штокверковые, жильные, скарновые и стратиформные типы [4], что формирует широкий спектр минеральных разновидностей руд (Приложение Б). Минералогическая неоднородность – от относительно простых шеелитовых руд до молибденит шеелитовых, касситерит вольфрамитовых и гюбнерит сульфидных – определяет различную чувствительность руд к изменению состава оборотной воды.

Руды с высоким содержанием сульфидов способствуют накоплению в воде продуктов их окисления, что снижает активность собирателей и ухудшает селективность флотации [5, 6]. Карбонатные руды изменяют кислотно-щелочной баланс среды, что особенно важно для вольфрамсодержащих минералов, флотационные свойства которого существенно зависят от pH среды. Наличие в руде глинистых минералов и серицита приводит к повышенному расходу реагентов

и увеличению содержания тонкодисперсных частиц в оборотной воде, что дополнительно осложняет поддержание стабильных условий флотации [7, 8].

Пространственная структура сырьевой базы представлена сочетанием крупных, средних и малых месторождений, расположенных в различных регионах страны [9, 10] (Приложение В). Крупные объекты обладают значительными запасами и могут обеспечить длительную стабильную переработку. Большинство же месторождений относится к категории малых и средних, что определяет особенности организации добычи и переработки, но само по себе не является ограничивающим фактором. В условиях замкнутого водооборота решающее значение имеют не масштабы месторождения, а минералогические и технологические свойства руд, определяющие степень образования тонкодисперсных частиц, характер взаимодействия минералов с реагентами и чувствительность процесса к накоплению растворенных веществ в оборотной воде [11].

Дополнительную сложность создает высокая доля комплексных руд, в которых шеелит является попутным компонентом. Такие руды отличаются выраженной минералогической неоднородностью, присутствием тонковкрапленных включений и тесной ассоциацией шеелита с сульфидами, карбонатами и глинистыми минералами [12]. Эти особенности обуславливают повышенную чувствительность процесса обогащения к составу водной среды: тонкодисперсные частицы активно взаимодействуют с реагентами, изменяют их распределение между фазами и влияют на устойчивость пены. В условиях замкнутого водооборота накопление ионов кальция, магния, железа, а также органических остатков приводит к изменению поверхностных свойств минералов, снижению гидрофобности шеелита и усилению конкурирующих процессов сорбции. В результате возрастает необходимость точного контроля параметров среды и адаптации реагентных режимов, обеспечивающих стабильность флотации при многократном использовании оборотной воды.

Таким образом, ключевые ограничения минерально-сырьевой базы связаны не с пространственным распределением запасов, а с минералогической сложностью руд, низким содержанием полезного компонента и высокой чувствительностью к изменению состава оборотной воды. Эти особенности определяют необходимость разработки технологических решений, направленных на стабилизацию флотационных процессов при многократном использовании воды.

1.2 Обзор и анализ современных технологий переработки

Технология обогащения вольфрамовых руд имеет ряд специфических особенностей из-за низких содержаний оксида вольфрама в рудах и жестких требований к качеству товарных концентратов по содержанию оксида вольфрама и примесям.

Технологические схемы должны обеспечивать высокие коэффициенты обогащения при сохранении приемлемых показателей по извлечению ценных компонентов, что обуславливает их разветвленность и многостадийность – как на этапе получения черновых концентратов, так и на доводочных операциях.

Переработка комплексных вольфраммолибденовых руд представляет собой многоступенчатый технологический процесс, требующий учета минерального состава, особенностей вкрапленности полезных минералов и их химико-физических свойств [13]. Основная сложность заключается в необходимости одновременного извлечения нескольких ценных компонентов – вольфрама, молибдена, а также сопутствующих минералов (медь, серебро, золото, барит, флюорит, апатит). Это обуславливает применение комбинированных схем обогащения.

Обогащение вольфрамовых руд можно разделить на предварительную концентрацию, флотационное обогащение и химическую и автоклавную переработку [14].

Предварительная концентрация.

На начальном этапе переработки руды проводится предварительное извлечение легко отделяемых компонентов. Здесь применяются:

– гравитационные методы – для выделения тяжелых вскрытых минералов и их сростков. При предварительной переработке руд гравитационными методами применяют тяжелосреднюю сепарацию и отсадку. Гравитационные методы используются на зарубежных фабриках Панаскьера и Борралха (Португалия);

– магнитная сепарация – для удаления из основной массы пирротина и магнетита;

– радиометрические методы – для сортировки руды по содержанию полезных компонентов.

Такие методы позволяют получать товарные крупнокусковые концентраты основного и попутных компонентов и выделять крупнокусковые хвосты, тем самым существенно сократить объем материала.

Эти операции позволяют снизить объем рудной массы, поступающей на флотацию, и повысить эффективность последующих стадий. К числу наиболее перспективных объектов вольфрамовых руд для внедрения радиометрических методов в производство относятся руды Холтосонского и Инкурского месторождений.

Флотационное обогащение.

Флотация является основным методом переработки тонковкрапленных шеелитовых руд. Однако ее эффективность ограничена высокой чувствительностью к внешним факторам и сложностью селективного разделения минералов.

Критические ограничения флотации:

1. Близость поверхностных свойств кальцийсодержащих вольфрамовых минералов, кальцита и флюорита. Это требует применения сложных депрессорных систем.

2. Высокая чувствительность к рН среды. Оптимальный диапазон рН среды (9-9,5) должен поддерживаться с высокой точностью.

3. Накопление тонкодисперсных частиц. Шламы ухудшают кинетику флотации, увеличивают расход реагентов и снижают устойчивость пены.

4. Зависимость от состава оборотной воды. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и остатки реагентов резко снижают гидрофобность вольфрамовых минералов [15].

На ряде фабрик флотация проводится в несколько стадий с применением жидкого стекла, ксантогенатов и крезола. Несмотря на высокое извлечение, технологические схемы требуют сложных перемешиваний, сопровождающихся применением закисного железа и(или) соляной кислоты [16] и строгого контроля реагентов.

На некоторых предприятиях флотация вольфрамсодержащих минералов проводится после выделения сульфидов [17], однако процесс требует значительных доз реагентов.

На фабриках, перерабатывающих тонковкрапленные руды, флотация тонких классов используется для доизвлечения шеелита, но эффективность ограничена переизмельчением.

Практика обогащения показывает, что вольфрамит, гюбнерит и ферберит могут извлекаться на 75-85 % из руд гравитационными методами, при этом флотация применяется только для их доизвлечения в низкосортные продукты из шламов [18]. Минералы группы шеелит из-за склонности к быстрому переизмельчению извлекается из руды гравитационными методами недостаточно полно (55-70 %), при флотации же обеспечивается гораздо более высокое извлечение (85-90 %). Применение флотационного обогащения позволило перерабатывать тонковкрапленные шеелитсодержащие руды с содержанием исходной руды 0,05-0,1 % триоксида вольфрама. Поэтому шеелитсодержащие руды перерабатываются комбинированными гравитационно-флотационными или флотационными схемами [3].

Комбинированные схемы.

Комбинированные гравитационно-флотационные схемы применяются для переработки большинства шеелитовых руд. Их использование обусловлено тем, что ни один метод в отдельности не обеспечивает полного выделения шеелита при сложной минералогии.

Критические ограничения комбинированных схем:

- гравитация не выделяет тонкие зерна;
- флотация чувствительна к составу среды;
- необходимость применения химической доводки для удаления фосфора, кальция и органических остатков.

На ряде фабрик около 70-80 % шеелита извлекается гравитацией, а оставшаяся часть – флотацией. Однако для получения кондиционного продукта требуется многоступенчатая перечистка.

На скарновых рудах применяется схема: гравитация → флотация → кислотное выщелачивание. Она обеспечивает высокое качество концентратов, но требует значительных затрат на реагенты и очистку стоков.

Так, например, разделение коллективных шеелито-баритовых концентратов (сфлотированных олеиновой кислотой) производится в кислой среде с применением алкил-сульфатов или алкил-сульфонатов по способу, разработанному Л.И. Гроссманом и С.Д. Суховольской, который также может быть применен для разделения коллективных концентратов, содержащих кроме вольфрамовых минералов, молибденит, флюорит и апатит. При этом для флотации молибденита в кислой среде не требуется специального собирателя [19].

При необходимости перевода окисленного молибдена в молибденовый продукт, используются два способа разложения богатого шеелитового концентрата: кислотный и автоклавно-содовый, разработанный И.И. Масленицким [20]. В результате применения первого способа получают трисульфид молибдена и техническую вольфрамовую кислоту, а в результате второго – трисульфид молибдена и вольфрамат кальция.

Применение комбинированных схем позволяет учитывать минералогическую неоднородность руд, но не устраняет проблему высокой чувствительности процессов к изменению условий среды.

Типовая схема флотации вольфрам-молибденовой руды приведена рисунке 1.1. Использование данной схемы обеспечивает удаление кальцита и флюорита и позволяет получить кондиционные вольфрамовые концентраты. Тем не менее в большинстве случаев доля апатита остается неизменной, из-за чего содержание фосфора может превышать кондиционные нормы. Избыточное содержание фосфора удаляют растворением апатита в слабой соляной кислоте. Расход кислоты зависит от содержания карбоната кальция в концентрате и составляет 0,5-5 г кислоты на тонну WO_3 .

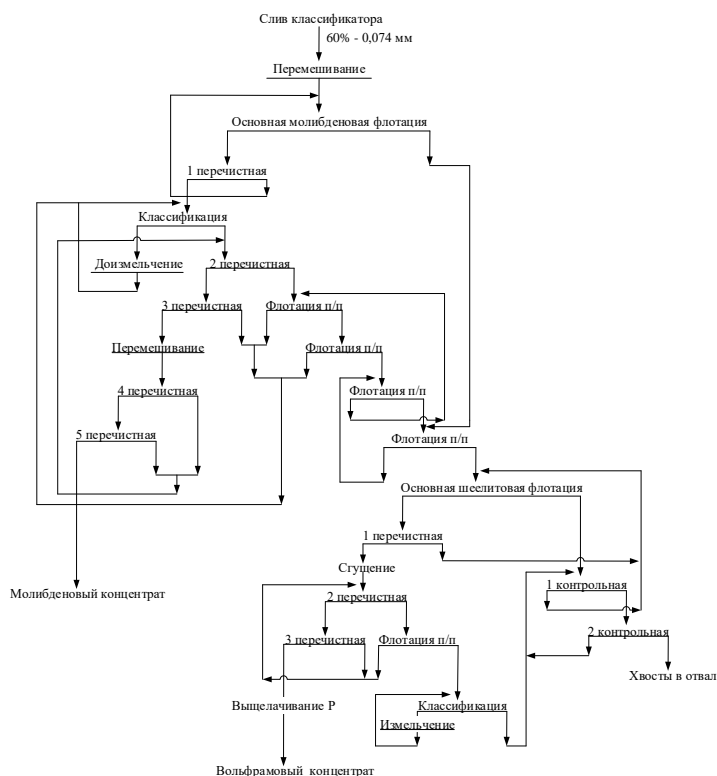


Рисунок 1.1 – Типовая схема флотации вольфрам-молибденовой руды

При выщелачивании кислотой часть шеелита, а также повеллит растворяют и затем высаживают из раствора в виде $CaWO_3 + CaMoO_4$, содержащих и другие примеси. Полученный осадок перерабатывают по методу И.И. Масленицкого.

В результате обогащения руды по такой схеме получают шеелитовый концентрат с содержанием триоксида вольфрама 64-66 %, при извлечении 83 % и молибденовый концентрат с содержанием молибдена 47 %, при извлечении 63-81 %.

Стоит отметить, что состав вольфрамовых руд имеет свои особенности. Основной особенностью является разнообразие минеральных форм вольфрама, таких как шеелит, вольфрамит, тунгстит и молибдошеелит. Кроме того, в руде могут присутствовать жильные и породообразующие минералы, которые обладают схожими по плотности и флотационной активности свойствами с минералами вольфрама, что создает дополнительные трудности при разделении и извлечении вольфрама, так как необходимо учитывать взаимодействие между различными минералами.

Содержание вольфрама в нескольких минеральных формах значительно усложняет технологические схемы обогащения. С целью оптимизации процесса используются специальные методы и приемы, включающие изменение условий обработки, применение различных реагентов и использование комбинированных схем.

Таким образом, обогащение вольфрамовых руд является сложным процессом, который требует глубокого понимания свойств руды и эффективных методов обработки. Важно грамотно организовать технологию, постоянно совершенствовать подходы и адаптировать их к реальным условиям.

1.3 Талловое масло как перспективный собиратель для флотации вольфрамсодержащих минералов

В условиях снижения качества минерально-сырьевой базы, и вовлечения в переработку бедных, тонковкрапленных и сложных руд возрастает значение эффективных реагентных режимов флотации. Одним из наиболее критичных факторов, определяющих извлечение и селективность процесса, является выбор собирателя.

Флотация кальцийсодержащих вольфрамовых минералов осложняется его химическим и поверхностным сходством с кальцитом, флюоритом и другими кальцийсодержащими минералами [21, 22]. Это требует применения реагентов, способных обеспечивать высокую селективность и устойчивость к изменению параметров среды. Наиболее широко применяемыми собирателями остаются жирные кислоты и их соли, однако их эффективность ограничивается рядом факторов, включая чувствительность к ионному составу воды, температуре, присутствию карбонатов и вариабельность качества реагентов.

В связи с этим усиливается интерес к природным и модифицированным источникам талловых кислот, среди которых особое место занимает талловое масло – продукт переработки древесины, обладающий уникальным сочетанием химических компонентов и высокой доступностью.

Собиратели, применяемые при флотации шеелитовых руд, можно разделить на несколько основных групп:

- жирнокислотные собиратели (олеиновая кислота/олеат натрия, смеси C_{16} – C_{18} кислот);
- комбинированные анионные и неионогенные реагенты;
- растительные масла и их модифицированные производные;
- талловые жирные кислоты и продукты их переработки;
- специализированные модифицированные собиратели.

Для систематизации различий между этими группами в таблице 1.1 приведена сравнительная характеристика их свойств.

Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика основных собирателей для флотации шеелитовых руд

Группа собирателей	Представители	Механизм действия	Преимущества	Ограничения
Жирные кислоты и их соли	Олеиновая кислота / олеат натрия, смеси C ₁₆ –C ₁₈	Адсорбция анионов RCOO ⁻ на Ca ²⁺ поверхности шеелита	Высокая активность, доступность	Чувствительность к кальциту и флюориту, зависимость от pH
Комбинированные ПАВ	Олеат + оксиэтилированные ПАВ	Синергетическая адсорбция	Повышенная селективность	Более высокая стоимость
Растительные масла	Соевое, касторовое	Адсорбция ненасыщенных кислот	Экологичность	Требуют модификации
Талловые кислоты	ЖКТМ, талловое масло	Адсорбция + влияние смоляных кислот	Устойчивость к изменению состава пульпы	Вариабельность состава
Модифицированные талловые кислоты	Сульфированные, оксиэтилированные	Повышенная селективность	Стабильность в жесткой воде	Более сложное производство

Жирные кислоты являются традиционными собирателями для флотации шеелитовых руд благодаря способности карбоксильных групп образовывать прочные связи с поверхностными ионами кальция. Наиболее распространенным реагентом является олеиновая кислота, однако в условиях флотации она характеризуется как чувствительный реагент к колебаниям температуры и pH среды [23].

Тогда как талловые кислоты, применяемые в различных формах: технические смеси C₁₆–C₁₈ кислот, рафинированные талловые кислоты (ЖКТМ), талловое масло, модифицированные талловые кислоты, демонстрируют собирательные свойства, сопоставимые с олеатом натрия, и обладают большей устойчивостью к изменению состава пульпы и меньшей чувствительностью к присутствию карбонатных минералов.

Для наглядного сравнения эффективности и особенностей применения традиционного собирателя олеата натрия и талловых кислот приведена таблица 1.2.

Таблица 1.2 – Сравнение олеата натрия и талловых кислот как собирателей

Показатель	Олеат натрия	Талловые кислоты
Растворимость	Хорошая в щелочной среде	Хорошая, особенно у таллового масла
Активная форма	Анион RCOO^-	Анионы жирных кислот + смоляные кислоты
Селективность по отношению к кальциту и флюориту	Низкая, требуется депрессия	Выше за счет комплексного состава
Чувствительность к жесткости воды	Высокая	Ниже, особенно у таллового масла
Температурная чувствительность	Значительная	Меньшая, стабильная работа при низких температурах
Пенообразование	Умеренное	Более интенсивное из-за смоляных кислот
Стабильность реагента	Высокая, но зависит от pH	Зависит от состава
Стоимость	Средняя	Ниже или сопоставима (зависит от степени очистки)
Экологичность	Умеренная	Высокая, природное происхождение
Проблемы применения	Чувствительность к ионам Ca^{2+} и Mg^{2+}	Вариабельность состава, необходимость стандартизации
Преимущества	Хорошо изучен, предсказуем	Устойчивость, комплексное действие, доступность

Следует подчеркнуть, что талловые кислоты не являются самостоятельным продуктом, а выделяются из таллового масла — побочного продукта сульфатного способа варки древесины [24, 25]. Оно представляет собой смесь ненасыщенных жирных кислот, насыщенных кислот, смоляных кислот и нейтральных компонентов. Такое сочетание делает талловое масло перспективным источником собирателей для флотации шеелитовых руд.

Несмотря на высокую эффективность, талловое масло обладает природной вариабельностью состава. Содержание ненасыщенных, насыщенных и смоляных кислот зависит от породы древесины, условий варки и степени переработки [26]. Это приводит к нестабильности флотационных свойств и необходимости постоянной корректировки реагентного режима.

Для обеспечения стабильности процесса требуется стандартизация состава таллового масла. Наиболее перспективным является образец с фиксированным

соотношением компонентов: практически равные доли предельных и непредельных жирных кислот, смоляные и стеариновые компоненты по 5%.

Такой состав обеспечивает оптимальный баланс между адсорбционной активностью и пенообразованием, стабильность реагентного режима, снижение чувствительности к изменению состава пульпы и повышение селективности.

Талловое масло является перспективным источником жирных кислот для флотации шеелитовых руд благодаря сочетанию высокой адсорбционной активности, доступности и экологичности. Однако природная вариабельность состава ограничивает его применение. Внедрение стандартизированного образца таллового масла позволяет обеспечить стабильность флотационного процесса, повысить селективность и снизить расход реагентов.

Эффективность флотационного обогащения шеелитовых руд в значительной степени определяется выбором реагента-собирателя и условий его применения [27]. Минералогические особенности скарновых и жильных шеелитовых руд – присутствие кальцита, флюорита, сульфидов, а в ряде случаев и молибденита – требуют тщательного подбора собирателей и депрессоров, обеспечивающих селективное извлечение вольфрамсодержащих минералов. На отечественных и зарубежных фабриках традиционно применяются жирные кислоты и их смеси, однако в последние годы все шире используются гидроксаматы и новые анионные реагенты.

Далее представлена сводная таблица 1.3 общих данных, доступных в открытом доступе, по используемым реагентам для некоторых отечественных месторождений, сгруппированных с учетом минералогических особенностей.

Таблица 1.3 – Собиратели, используемые при обогащении вольфрамовых руд

Тип месторождения	Месторождение	Используемые собиратели	Типовые показатели
Скарновые Са-W месторождения	Кти-Тибетинское (Забайкалье)	Данных нет, вероятно жирные кислоты	WO ₃ 0,2-1,0 %; извлечение 60-80 %
	Забайкальские месторождения (обобщенное)	Жирные кислоты	WO ₃ 0,2-1,0 %; извлечение 60-80 %

Тип месторождения	Месторождение	Используемые собиратели	Типовые показатели
	Лермонтовское (Приморье)	Олеиновая кислота, смеси талловых жирных кислот	WO ₃ 0,2-0,6 %; извлечение 55-70 %
Скарновые W-Mo месторождения	Тырныаузское	Олеиновая кислота	WO ₃ 0,1-0,3 %; извлечение 60-75 %
	Агылкинское (Забайкалье)	Данных нет, вероятно жирные кислоты	WO ₃ 0,1-0,3 %; извлечение 55-70 %
Скарновые W-Au-Bi-Cu месторождения	Восток-2 (Приморье)	Жирные кислоты	WO ₃ 0,2-0,6 %; извлечение 60-75 %
Крупнозернистые шеелитовые руды	Kara Mine (Тасмания)	Verol 8313	Более 70 %

Проведенный анализ литературных данных показал, что эффективность флотации шеелитовых руд в значительной степени определяется природой и качеством применяемых собирателей. Жирные кислоты, включая олеат натрия как рабочую форму олеиновой кислоты, остается базовым реагентом для обогащения шеелитовых руд, однако его селективность и стабильность ограничены влиянием ионного состава воды, присутствием карбонатных минералов и температурными факторами.

Талловые кислоты представляют собой более устойчивую альтернативу традиционным жирнокислотным реагентам благодаря комплексному действию ненасыщенных и насыщенных жирных кислот, смоляных кислот и нейтральных компонентов. Именно многокомпонентная природа таллового масла формирует сочетание адсорбционной активности, устойчивости к изменению условий среды и выраженных пенообразующих свойств, что делает его перспективным источником собирателей для флотации шеелитовых руд.

В то же время природная вариабельность состава таллового масла приводит к нестабильности флотационных показателей и усложняет поддержание оптимального реагентного режима. Это подчеркивает необходимость перехода от использования таллового масла как сырья с непостоянными характеристиками к

подбору и применению реагента строго определенного, стандартизированного состава, обеспечивающего предсказуемые технологические результаты.

Таким образом, дальнейшее развитие реагентных режимов флотации шеелитовых руд должно быть связано с внедрением стандартизированных смесей талловых кислот, в которых соотношение насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, смоляных компонентов и нейтральных фракций оптимизировано для обеспечения стабильной и селективной работы.

1.4 Состояние и проблемы оборотного водоснабжения на флотационных обогатительных фабриках

В настоящее время технологические процессы обогащения основаны на потреблении большого количества воды от рудоподготовительных переделов до получения готовой продукции. Одной из основных социально-экономических проблем является сохранение водных ресурсов и снижение загрязнения окружающей среды. Решение данной проблемы заключается в снижении потребления свежей воды в технологических процессах и очистке сбросной сточной воды [28].

Для обеспечения необходимых технологических показателей в условиях замкнутого водооборота, нужно решить несколько задач. Во-первых, необходимо смоделировать, как состав оборотной воды влияет на технологический процесс. Во-вторых, нужно подготовить эту воду, учитывая специфические требования каждого этапа обогащения. И, наконец, нужно свести к минимуму вредное воздействие на окружающую среду.

Переход на замкнутый цикл водооборота на горнодобывающих предприятиях – сложная задача, зависящая от многих факторов. Эти факторы включают в себя:

– состав исходной воды: качество воды, забираемой из природных источников, существенно влияет на эффективность системы водооборота и ее

воздействие на технологический процесс. Разный минеральный состав воды по-разному взаимодействует с рудой и реагентами;

– состав руды: химический состав перерабатываемой руды определяет, какие вещества переходят в оборотную воду в процессе обогащения, и как эти вещества влияют на последующие стадии процесса. Разные руды выделяют разные примеси, которые могут ухудшать качество оборотной воды;

– тип флотационных реагентов: используемые реагенты для флотации также влияют на состав оборотной воды и ее свойства. Некоторые реагенты могут разлагаться, образуя новые соединения, которые могут как улучшать, так и ухудшать процесс обогащения. Выбор реагентов, их концентрация и взаимодействие с другими компонентами системы влияют на стабильность работы замкнутого водооборота.

В итоге, успешное внедрение замкнутого водооборота требует комплексного подхода, учитывающего все взаимосвязи между качеством воды, составом руды и применяемыми технологиями. Необходимо детальное моделирование и оптимизация всей системы для достижения как технологической эффективности, так и экологической безопасности.

Полную очистку промышленных сточных вод существующими методами на функционирующих очистных сооружениях обеспечить достаточно сложно, т.к. данный процесс является энергоемким и дорогостоящим [29].

Сточные воды обогатительных фабрик могут содержать следующие вещества [30]:

– при флотации в качестве реагентов используются кислоты, например: соляная, серная и др.;

– при обогащении углей в качестве флотационных реагентов применяется керосин (нефтепродукты);

– при растворении минералов в сточные воды попадают ионы тяжелых металлов (меди, железа, ртути, сурьмы, кобальта, кадмия, алюминия, цинка, никеля, свинца, вольфрама, молибдена и др.)

– в качестве флотационных реагентов также применяют крезолы, фенолы, дитиофосфаты и другие органические соединения.

Поэтому сточные воды обогатительных фабрик обязательно должны подвергаться очистке перед сбросом их в водоемы, чтобы не нарушать природные экосистемы.

В целом, эффективная очистка производственных сточных вод часто требует комбинированного применения различных методов [31]. Например, механическая очистка может предшествовать химической или физико-химической, а затем может применяться биологическая очистка для удаления остаточных органических веществ.

Схемы очистки сточных вод зависят от вида обогащаемых полезных ископаемых, от принятых схем обогащения, обезвоживания, токсичности применяемых реагентов, т.е. от принятой технологии обогащения и характера сырья.

Электрокоагуляция демонстрирует высокую эффективность в решении широкого спектра задач очистки воды. Она успешно применяется для обработки сточных вод различного происхождения, от промышленных стоков до бытовых канализационных вод. Этот метод эффективен для осветления природных вод, удаления избыточной мутности и взвешенных частиц, что особенно актуально при подготовке воды для питьевого водоснабжения [32]. Кроме того, электрокоагуляция позволяет корректировать уровень pH воды, снижать ее жесткость, удалять из воды соединения кремния, фтора и тяжелых металлов, что делает ее ценным инструментом для очистки воды от широкого спектра вредных примесей.

Известен способ очистки оборотной воды флотации с уменьшением содержания в ней ионов кремния и кальция. Данное изобретение, как следует из описания, направлено на улучшение существующей технологии электрокоагуляции для очистки оборотной воды, используемой во флотационном обогащении руды. Задача этого исследования заключалась в снижении концентрации ионов кремния и кальция в оборотной воде до значений, не превышающих 65 мг/л для кремния и 25 мг/л для кальция. Для достижения этой

цели предлагается усовершенствованный способ очистки, включающий предварительную подготовку воды перед подачей в электрокоагулятор и оптимизацию параметров электрохимического процесса. Предполагается, что совершенствование технологии позволит более эффективно удалять ионы кремния и кальция, которые могут негативно влиять на эффективность флотационного процесса. Таким образом, заявленное изобретение ориентировано на повышение эффективности и экономичности процесса обогащения руды путем оптимизации технологии очистки оборотной воды.

При применении данного способа очистки оборотной воды предполагается подготовка воды к электрокоагуляции, которая заключается в установлении рН в диапазоне 7-8 путем подачи газообразного диоксида углерода с контролем рН, с последующим добавлением водного раствора хлорида кальция из расчета 0,5 г/л. Электрокоагуляцию проводят в течение 8-10 минут при плотности постоянного тока 55-56 А/м². Завершающим этапом является осветление воды фильтрацией.

Основным недостатком данной технологии является ее сосредоточение на удалении тонкодисперсных шламов, что неэффективно в удалении ионов кальция и силиката из повторно используемых вод. Также газожидкостные смеси могут вызывать коррозию металлических частей оборудования, что приводит к необходимости частого ремонта и замены оборудования. Отсутствие основных ориентирующих показателей по расходам реагентов регуляторов среды затрудняет процесс мониторинга и контроля процесса водоподготовки [33].

Рассмотрим следующий способ очистки сточных вод от соединений кремния, направленный на повышение производительности процесса очистки и снижения расхода реагентов. Он заключается в использовании железных анодов при плотности тока в диапазоне 0,2-0,5 А/дм² и поддержании рН на уровне 9,7-11.

Предложенный диапазон плотности тока обоснован стремлением к поддержанию приемлемого энергопотребления при достаточной производительности электролизера. Важно также обеспечить оптимальные условия для электрохимического растворения железных анодов с высоким

токовым выходом, избегая пассивации, особенно в стоках с низким содержанием активирующих анионов. В указанном диапазоне плотностей тока растворение железа происходит эффективно, с токовым выходом 96,5-100 %.

Применение плотностей тока выше $0,5 \text{ А/дм}^2$ может привести к увеличению расхода железа. Оптимальная температура для осаждения кремния и его сорбции образующимися гидроксидами железа, а также для флокуляции и осаждения взвесей – комнатная, обеспечивающая наиболее полную очистку. При этой температуре минимизируется и обратная пептизация осадков кремния.

Выбранный диапазон рН обусловлен необходимостью исключения примесей железа в очищенной воде, поскольку рН завершения осаждения Fe^{2+} в виде гидроксида составляет 9,2-9,6. При более высоких значениях рН железо находится в виде осадков гидроксидов, не превышая допустимые нормы в воде. В этих условиях кремнекислота активируется и более эффективно соосаждается с гидроксидами железа. Однако рН выше 11 может ухудшить фильтруемость осадков и способствовать их частичному растворению [34].

Недостатком данной методики является ее неприменимость для очистки технической воды, уже подвергнутой флотационному обогащению руды. Описанная методика не обеспечивает уменьшение ионов кальция.

Известен способ очистки воды, представляющий собой сложную многоступенчатую систему, сочетающую в себе несколько электрохимических методов и дополнительные стадии обработки. Начинается процесс с гравитационного осаждения – простого, но эффективного метода удаления крупных взвешенных частиц.

Основная стадия очистки – это комплекс электрохимических процессов: электрокоагуляция, электроокисление и электрофлотация. Электрокоагуляция, являющаяся ключевым элементом, использует растворение металлических электродов под действием электрического тока. Образующиеся ионы металлов взаимодействуют с загрязняющими веществами в воде, способствуя их коагуляции. Электроокисление, в свою очередь, использует электрический ток для

окисления органических загрязнений и некоторых неорганических веществ, разрушая их структуру и переводя в менее токсичные формы. Электрофлотация же основана на образовании мелких пузырьков газа на поверхности электродов, которые, прикрепляясь к частицам загрязнений, поднимают их на поверхность воды, облегчая их удаление.

После электрохимической обработки вода подвергается дополнительной обработке с использованием ультрафиолетового (УФ) и ультразвукового (УЗ) излучения. УФ-излучение эффективно уничтожает многие микроорганизмы, предотвращая биологическое загрязнение. Ультразвуковая обработка, в свою очередь, способствует разрушению остаточных коллоидных частиц и улучшению процесса осаждения. Для достижения максимальной эффективности очистки применяется также озонирование – обработка воды озоном, который является сильным окислителем и дополнительно обеззараживает воду, удаляя остаточные органические вещества.

Данная технология демонстрирует высокую эффективность при удалении из воды различных загрязнений: тяжелых металлов (например, свинца, ртути, кадмия), органических веществ (пестицидов, нефтепродуктов, красителей), высокомолекулярных соединений, коллоидных частиц и различных неорганических веществ, и делает ее пригодной как для очистки промышленных сточных вод, так и для подготовки природных вод к бытовому и питьевому использованию, особенно в случаях высокого уровня загрязнения.

Однако, несмотря на эффективность, данный метод обладает существенными недостатками. Его применение требует значительных капиталовложений, связанных с сооружением обширных резервуаров для обработки воды, закупки и установки большого количества металлических электродов, которые периодически требуют замены. Кроме того, необходимо учитывать дополнительные затраты на обеспечение электрической энергии для электрохимических процессов и на поставку озона, а также на регулярное обслуживание и ремонт оборудования. Все эти факторы существенно увеличивают стоимость очистки воды этим методом,

делая его экономически выгодным лишь при высоком уровне загрязнения и необходимости глубокой очистки воды [35].

Существует способ обработки оборотной воды, включающий несколько последовательных этапов: сначала осуществляется очистка воды от твердых частиц, затем вода насыщается газом, формируя газожидкостную смесь. На первом этапе осуществляется первичная фильтрация, направленная на удаление твердых частиц из водной среды. Далее следует стадия насыщения воды газовыми компонентами, что приводит к формированию газожидкостной эмульсии. Полученная эмульсия подвергается сепарации на пенный и камерный продукты за счет введения в систему химических реагентов, способствующих оптимизации физико-химических параметров процесса. Обработанные продукты выводятся из системы при помощи флотации.

Механизм формирования пенного продукта основан на адсорбционных свойствах поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые обладают способностью накапливаться на границе раздела фаз жидкость-газ. Образование данной границы обусловлено введением в оборотную воду тонкодисперсных газовых пузырьков. В процессе миграции этих пузырьков через водную среду на их поверхности происходит адсорбция ПАВ, что способствует формированию пенного слоя. Образовавшаяся пена непрерывно выводится из системы, обеспечивая эффективную очистку водной среды [36].

Однако данная технология обладает рядом существенных недостатков. Во-первых, она преимущественно ориентирована на удаление тонкодисперсных шламовых фракций, что делает ее менее эффективной в отношении удаления ионов кальция и силиката из повторно используемой воды. Во-вторых, газожидкостные смеси могут выступать в качестве коррозионно-активных агентов, что приводит к ускоренному износу металлических компонентов оборудования и, как следствие, к необходимости проведения частых ремонтных и профилактических мероприятий.

Кроме того, отсутствие четко определенных ориентировочных показателей по расходу реагентов-регуляторов среды значительно усложняет процесс

мониторинга и контроля за эффективностью водоподготовки, что, в свою очередь, может привести к нерациональному использованию ресурсов и снижению общей эффективности технологии.

Один из способов подготовки оборотной воды для обогащения руды включает в себя два этапа. Сначала хвостовую пульпу сгущают, добавляя известь. Это повышает рН полученного слива до 11,5 (на тонну руды расходуется 2,2 кг извести). Затем для снижения рН до 8,5 слив подкисляют серной кислотой. Полученный подкисленный слив затем используется повторно в процессе обогащения.

Однако у этой технологии есть серьезный недостаток. Серная кислота реагирует с карбонатом кальция, присутствующим в сливе, образуя гипс (сульфат кальция). Гипс практически не растворяется в воде и выпадает в осадок, что приводит к засорению технологического оборудования, снижению эффективности флотационного процесса (процесса обогащения) и, как следствие, ухудшению качества получаемого концентрата [37].

Для предотвращения засорения технологической схемы образующимся гипсом осветленная вода, обработанная серной кислотой, отстаивается 4-6 дней и только потом поступает в процесс, что не только замедляет производственный цикл, но и требует значительных площадей для размещения отстойников. Стоит отметить, что при использовании извести возрастает риск снижения флотационной активности жирнокислотных собирателей.

Выводы по главе 1

Анализ современного состояния минерально-сырьевой базы, технологий переработки и реагентного обеспечения флотации шеелитовых руд позволяет сформулировать ряд ключевых положений, определяющих необходимость дальнейших исследований.

1. Установлено, что, несмотря на значительные разведанные запасы вольфрама, качественные характеристики руд являются основным ограничивающим фактором их промышленного освоения. Большая часть руд

относится к категории бедных и тонковкрапленных, отличается выраженной минералогической неоднородностью и сложной ассоциацией шеелитовых минералов с сопутствующими компонентами. Данные особенности существенно усложняют процессы обогащения и повышают чувствительность технологических схем к ионному составу воды.

2. Проведенный обзор технологий показал, что гравитационные, флотационные и комбинированные методы переработки обеспечивают требуемые показатели извлечения лишь при строгом соблюдении условий среды, прежде всего рН среды, ионного состава и содержания тонкодисперсных частиц. Флотация шеелитовых руд особенно чувствительна к накоплению в оборотной воде растворенных солей, продуктов окисления сульфидов и органических остатков, что приводит к снижению гидрофобности минерала, росту расхода реагентов и ухудшению селективности.

3. Анализ реагентного обеспечения показал, что традиционные жирнокислотные собиратели обладают рядом ограничений, связанных с их чувствительностью к ионному составу среды и нестабильностью эффективности при переработке сложных руд. В этой связи особый интерес представляют талловые кислоты и продукты их переработки, обладающие высокой доступностью, природной поверхностной активностью и перспективностью применения в качестве собирателей. Однако их природная вариабельность требует стандартизации состава и изучения механизмов взаимодействия с минералами в условиях реального водооборота.

4. Отдельное внимание уделено вопросам водооборота. Установлено, что существующие методы очистки оборотной воды не обеспечивают полного удаления компонентов, негативно влияющих на флотацию, что приводит к постепенному ухудшению технологических показателей. В условиях замкнутого водооборота именно состав воды становится определяющим фактором стабильности и эффективности процессов обогащения.

Таким образом, совокупность выявленных факторов — минералогическая сложность руд, высокая чувствительность флотации к параметрам среды, недостаточная эффективность существующих методов подготовки оборотной воды и необходимость совершенствования реагентных режимов — определяет необходимость проведения комплексных исследований, направленных на повышение стабильности и эффективности флотации вольфрамсодержащих минералов в условиях замкнутого водооборота.

Проведенный анализ формирует постановку цели и задач исследования.

Цель работы. Разработка научно обоснованных технологических решений, обеспечивающих эффективное флотационное обогащение кальцийсодержащих вольфрамовых минералов в условиях замкнутого водооборота, стабилизацию качества оборотной воды и повышение извлечения целевого компонента.

Задачи исследования:

- определить оптимальный реагентный режим флотационного обогащения в открытом цикле, отвечающий необходимым рекомендованным показателям содержания и извлечения ценных компонентов.

- провести анализ влияния накопления карбонатов и силикатов в оборотной воде на эффективность флотации;

- определить оптимальные концентрационные диапазоны примесей, при которых их влияние на процесс обогащения находится в допустимых пределах, и разработать методику снижения их содержания посредством кондиционирования среды;

- исследовать механизм взаимодействия кальцийсодержащих вольфрамовых минералов с реагентом-собирателем, талловым маслом, в условиях открытого и замкнутого водооборота и при кондиционировании оборотной воды;

- испытать технологические решения в условиях полупромышленных испытаний с применением замкнутого водооборота на кондиционированной воде, разработать технологический регламент и определить технико-экономические показатели.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ТЫРНЫАУЗСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

2.1 Основные сведения о месторождении

Тырныаузское вольфрам-молибденовое месторождение является крупнейшим объектом данного типа на территории Российской Федерации и одним из наиболее изученных рудных узлов Кавказа [38, 39]. Оно представляет собой уникальную природно-техногенную систему, в которой сочетаются сложное геологическое строение, многоэтапная история рудообразования, значительные масштабы промышленного освоения и наличие крупных техногенных накоплений минерального сырья [40].

Месторождение расположено в верховьях долины реки Баксан, в пределах Эльбрусского района Кабардино-Балкарской Республики [41]. Оно находится в 2 км северо-западнее города Тырныауз и примерно в 40 км восточнее массива Эльбруса. Высотный диапазон составляет 2000-3200 м над уровнем моря.

Природно-климатические условия характеризуются:

- продолжительной снежной зимой и коротким прохладным летом;
- высокой влажностью и значительным количеством осадков;
- лавиноопасностью и частыми селявыми процессами;
- повышенной сейсмичностью [42].

Данные факторы существенно влияют на проведение геологоразведочных и горных работ, а также на формирование техногенных ландшафтов.

Первые сведения о вольфрамовой минерализации в районе относятся к 1920-м годам, однако промышленное значение объекта было подтверждено в 1934 году. С этого времени начался активный этап геологоразведочных работ, завершившийся запуском промышленной добычи в 1940 году.

Говоря о геолого-минералогической характеристике рудное поле месторождение приурочено к Пшекиш-Тырныаузской тектонической зоне, в пределах которой развиты вулканогенные, терригенные и карбонатные породы

среднего палеозоя и нижней юры [38, 43], разделенные несколькими перерывами и смятые в сложную складчатую структуру, и пропванными в мезокайназойское время интрузиями гранитоидов. Наиболее ранними из них являются нижнеюрские дайки серпентинизированных пироксенитов и перидотитов, затем был сформирован крупный массив эльджуртинских порфированных биотитовых гранитов и несколько штоков и сложных ветвящихся даек близких к ним по возрасту лейкократовых гранитов, гранит-порфиров и аплитов. Этот комплекс интрузивных образований относится к формации плутонов лейкократовых гранитов областей эпиплатформенной орогении, с которой нередко связано вольфрам-молибденовое оруденение. Самые поздние проявления магматической деятельности – это дайки витрофиров и базальтов. Контактное воздействие гранитоидов на вмещающие породы проявлено в развитии роговиков и скарнов. Молибден-вольфрамовые рудные тела локализованы в скарнах. Главный рудный скарн образует крупную седловидную залежь с мощным раздувом в центральной части, приуроченным к замку антиклинальной складки. С главным скарном сопряжены другие тела, преимущественно пластообразной формы (Слепая залежь, Северо-Западный скарн), локализованные вдоль крыльев складок. Среди скарнов преобладают (60-80%) пироксен-гранатовые и гранат-пироксеновые, развитые по роговикам и сопровождающиеся амфибол-плаггиоклазовыми и пироксен-плаггиоклазовыми околоскарновыми породами. Скарны, образованные по мраморам, представлены агрегатом лейстовидных зерен волластонита с примесью рассеянных зерен пироксена, граната и везувиана. Скарновые тела характеризуются сложным полосчатым строением [44]. Редкометальное оруденение наложено на скарны, роговики и гранитоиды, основными рудными минералами являются молибденит и минералы группы шеелита (шеелит, молибдошеелит) [45], второстепенными и редкими – повеллит, тунгстенит, ферримолибдит, пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, тетраэдрит, арсенопирит, станнин, галенит, минералы серебра, висмута, золота, теллуриды. Среди оруденения, сопутствующего основному молибден-вольфрамовому,

выделено семь гипогенных парагенетических ассоциаций: магнетитовая, пирит-пирротиновая, халькопирит-пирротиновая, сфалерит-халькопиритовая, станнин-касситеритовая, висмутовая с золотом и бертьерит-антимонитовая. Тырныаузское месторождение относится к контактово-метасоматическому типу, рудными формациями ведущего молибден-вольфрамового оруденения являются шеелитовая скарновая и молибденовая скарновая.

Текстуры руд массивные, брекчевидные, прожилково-вкрапленные. В пределах Тырныаузского рудного поля отчетливо проявлена зональность, выраженная в том, что в центральной его части сосредоточены главные скарновые тела с молибденом и вольфрамом. К северу и югу в роговиках и лейкократовых гранитоидах развита в основном молибденовая минерализация с незначительным содержанием вольфрама [46]. Далее в северо-западном и юго-восточном направлениях от центра отмечаются скарны с оловянным, висмутовым и медным оруденением. В северно-западной части рудного поля обнаружены свинцово-сурьмяные руды. А еще дальше – проявление киновари.

2.2 Химический и минералогический состав руд

Далее представлен вещественный состав нескольких технологических проб руды включая скарновую руду, на которой проведены исследования.

Основными полезными компонентами в руде являются вольфрам и молибден. Среднее содержание WO_3 0,25-0,42 %. Массовая доля молибдена находится на уровне 0,040-0,059 %, практически в равных количествах на оксидную и сульфидную формы выделения. К попутно извлекаемым относятся золото, серебро, медь и висмут. Содержание золота варьируется в диапазоне 0,10-0,27 г/т, серебра 0,33-1,48 г/т. На долю меди приходится от 0,0016 до 0,0088 %. Количество висмута не превышает 0,011 %.

Доля общего железа составляет 6,7-7,1 %, с существенным преобладанием в оксидной форме (6,61-7,01 %). Доля железа в сульфидной форме незначительна – 0,08-0,09 %. Массовая доля общей серы – 0,13-0,14 %, и она находится преимущественно в сульфидной форме. На долю цинка приходится 0,067-0,088 %. Из вредных примесей присутствуют фосфор (P_2O_5 – 0,06-0,08 %), мышьяк (0,0066-0,018 %), барий (0,0053-0,011 %). Массовые доли стронция, хрома находятся на уровне сотых долей процента, другие редкие и рассеянные элементы составляют тысячные доли процента и менее.

Из литофильных компонентов в значимых количествах присутствуют диоксид кремния (42,9-49,9 %), оксиды кальция (24,1-29,1 %) и алюминия (7,44-7,67 %). Доля оксида магния составляет от 2,21 до 2,47 %, а доли оксидов титана, марганца, калия, натрия находятся на уровне десятых долей процента. Доля общего углерода в пересчете на CO_2 составляет от 2,42 до 5,06 %. Доля органического углерода – менее 0,10 %. Содержание фтора колеблется от 1,5 до 2,1 %.

В таблице 2.1 представлен химический состав проб руды, отобранных с месторождения.

Таблица 2.1 – Химический анализ отобранных проб руды

Компоненты	Скарны 1	Скарны 2	Ошламованная	Компоненты	Скарны 1	Скарны 2	Ошламованная
	Массовая доля, %				Массовая доля, %		
WO_3	0,34-0,42	0,37	0,25	MnO	0,076-0,88	0,83	0,80
Mo	0,051-0,059	0,053	0,040	MgO	2,15-2,39	2,21	2,47
Mo _{окисл.}	0,022-0,033	0,026	0,021	K_2O	0,13-0,25	0,16	0,39
Mo _{сульф.}	0,026-0,029	0,027	0,019	Na_2O	0,48-0,50	0,50	0,44
Au, г/т	$0,11 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,07$	P_2O_5	0,06-0,08	0,07	0,06
Ag, г/т	0,33-1,48	0,37	0,34	F	1,50-1,70	1,60	2,10
Cu	0,0016-0,0029	0,0018	0,0088	Co	0,0013-0,0014	0,0013	0,0013
Bi	<0,0005	0,0011	0,011	Cr	0,010-0,013	0,011	0,011

Компоненты	Скарны 1	Скарны 2	Ошламованная	Компоненты	Скарны 1	Скарны 2	Ошламованная
	Массовая доля, %				Массовая доля, %		
Fe _{общ.}	5,9-7,00	6,70	7,10	Ni	0,0026-0,0032	0,0027	0,0024
Fe _{оксид.}	5,86-6,92	6,61	7,01	Sc	0,0008-0,0009	0,0008	<0,0002
Fe _{сульф.}	0,05-0,08	0,09	0,09	V	0,0054-0,0062	0,0057	0,0051
S _{общ.}	0,07-0,14	0,11	0,14	Sn	0,0085-0,0089	0,0088	0,011
S _{оксид.}	<0,05	<0,05	<0,05	Zr	0,0018-0,0021	0,0020	<0,0010
S _{сульфид}	0,06-0,13	0,10	0,13	Be	0,0013	0,0013	0,0013
Zn	0,075-0,081	0,067	0,088	Y	0,0009-0,0013	0,0010	<0,0002
Pb	0,003-0,041	0,009	<0,0003	La	0,0012-0,0016	0,0014	0,0012
Sb	0,0015-0,0029	0,0020	<0,0003	Ba	0,0025-0,011	0,0056	0,0053
As	0,0061-0,0066	0,0063	0,018	Sr	0,021-0,022	0,022	0,018
SiO ₂	48,8-49,9	49,7	42,9	Se	<0,0005-0,0027	0,0024	<0,0005
Al ₂ O ₃	7,47-7,67	7,53	7,44	CO ₂	2,42-2,61	2,55	5,06
TiO ₂	0,25-0,32	0,28	0,21	C _{орг.}	<0,10	<0,10	<0,10
CaO	24,1-25,5	24,5	29,1				

Руда представлена в основном в разной степени метасоматически измененными пироксен-гранатовыми, гранат-пироксеновыми породами от буровато-зеленого до светло-зеленовато-бежевого цвета. Текстура неоднородная, пятнистая, линзовидно-полосчатая, прожилковая, брекчиевидная, брекчиевая; структура от мелко- до крупнозернистой. Породы секутся серией кварцевых прожилков с видимой мощностью до 20 мм. Отмечаются обломки скарнированных мраморов, пироксен-плагиоклазовых, биотит-кварцевых роговиков, лейкократовых гранитоидов размером до 100 мм. Рудная минерализация представлена молибденитом в виде неравномерной вкрапленности (размер чешуек до 1,0 мм), прожилков, гнездовидных скоплений, мощностью до 3,0 мм. Разновидности шеелита, диагностируемые в УФ-спектре (люминоскоп полевой

ЛП-02), образуют неравномерную вкрапленность в основной массе метасоматически измененных пород, просечки, гнезда в зальбандах кварцевых прожилков. Размер зерен от 0,01 до 2,0 мм, видимая мощность скоплений до 2,0 мм. Из сульфидов наблюдается рассеянная вкрапленность, линзовидные скопления пирита часто в ассоциации с халькопиритом, сфалеритом, пирротинном, арсенопиритом. Размер зерен до 0,5 мм.

Количественный минеральный состав проб руды приведен в таблице 2.2 с учетом данных рентгеноструктурного, химического и минералогического анализов, проведенных исследований на сканирующем электронном микроскопе «TESCAN TИМА», просмотра прозрачных и полированных шлифов.

Таблица 2.2 – Минералогический анализ отобранных проб руды

Минералы, их группы	Формула	Скарны-1	Скарны-2	Ошламованная
		Массовая доля, %		
<i>Рудные минералы</i>				
Молибдошеелит	Ca(W, Mo)O_4	0,40-0,52	0,44	0,30
Шеелит	CaWO_4	0,04-0,05	0,04	0,03
Тунгстит	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ед. з.	ед. з.	ед. з.
Молибденит	MoS_2	0,04-0,06	0,04	0,03
Повеллит	CaMoO_4	0,02-0,03	0,03	0,02
Молибдит	MoO_3	ед. з.	ед. з.	ед. з.
Халькопирит	CuFeS_2	ед. з.	0,01	0,03
Сфалерит	ZnS	0,1	0,1	0,1
Пирит	FeS_2	0,1-0,11	0,10	0,10
Пирротин	Fe_{1-x}S	0,01	0,01	0,01
Арсенопирит	FeAsS	0,01	0,03	0,04
Висмутин	Bi_2S_3	ед. з.	ед. з.	0,01
Галенит	PbS	0,05	0,01	ед. з.
Блеклая руда(тетраэдрит)	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	ед. з.		
Магнетит	Fe_3O_4	0,3	0,3	0,3
Ильменит	FeTiO_3	0,08-0,25	0,16	0,13
Гидроксиды железа	FeOOH	0,2-0,4	0,3	0,4
Итого:		1,5-1,7	1,6	1,5
<i>Нерудные минералы</i>				
Кварц	SiO_2	17,0-19,5	18,0	18,5
Плагиоклазы (анортит, битовнит, альбит)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	10,6-12,0	11,5	8,7
Пироксены: геденбергит, авгит,	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	31,0-33,0	32,0	29,0

Минералы, их группы	Формула	Скарны-1	Скарны-2	Ошламованная
		Массовая доля, %		
диопсид				
Амфиболы: актинолит	$\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5$ $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$	1,0-2,0	1,5	1,5
Карбонаты: кальцит, доломит, анкерит	CaCO_3 . $\text{Ca}(\text{Mg, Fe}(\text{CO}_3)_2$	5,5-5,9	5,7	11,5
Слюды (мусковит, биотит), хлорит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ $[\text{OH}]_2$	2,0-3,0	2,5	3,0
Гранат (андрадит, гроссуляр)	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	13,0	13,0	10,0
Флюорит	CaF_2	3,0-3,5	3,2	4,3
Волластонит	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	0,5-1,0	1,0	0,5
Везувиан	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2[\text{OH}]$	8,3-11,0	9,5	11,0
Титанит (сфен), рутил	$\text{CaTiO}[\text{SiO}_4], \text{TiO}_2$	0,1	0,1	0,1
Гипс	$\text{Ca}[\text{SO}_4]_2\text{H}_2\text{O}$	0,2	0,2	0,2
Апатит	$\text{Ca}[\text{PO}_4]_3$	0,2	0,2	0,2
Акцессорные: циркон, барит, магнезиоферрит, оливин, феррибустамит, эпидот		Редкие и единичные зерна		
Итого:		100,0	100,0	100,0

Основными рудными минералами, содержащими полезные компоненты вольфрам и молибден, являются молибдошеелит (0,30-0,52 %), шеелит (0,03-0,05 %), молибденит (0,03-0,06 %), повеллит (0,02-0,03 %). Тунгстит, молибдит отмечаются только в единичных зернах. Из сульфидов в пробах присутствуют халькопирит (до 0,03 %), сфалерит (0,10 %), пирит (0,1-0,12 %), арсенопирит (0,01-0,04 %), галенит (до 0,05 %), пирротин (0,01 %). Висмутин, самородный висмут, теллурид висмута, блеклая руда, тетрадимит присутствуют в единичных зернах. Количество магнетита, ильменита, гидроксидов железа находится на уровне десятых долей процента.

2.3 Анализ ранее существующих технологий обогащения руд

Технология переработки руд Тырнаузского вольфрамо-молибденового месторождения на протяжении десятилетий претерпевала существенные

изменения [40], отражающие как развитие научно-технической базы, так и необходимость адаптации к изменяющимся горно-геологическим условиям, качеству руд и требованиям к конечной продукции.

Эволюция технологических схем обогащения является важным аспектом исследования, поскольку позволяет проследить, каким образом менялись подходы к извлечению вольфрама и молибдена, какие решения оказались наиболее эффективными и какие технологические ограничения сохраняются до настоящего времени.

В рамках данной работы рассмотрены три ключевых этапа развития технологии обогащения руд месторождения:

1. Технологическая схема 1986 года, отражающая классический подход к переработке руд Тырнаузского месторождения в период максимальной производственной мощности ГОКа [47]. Эта схема является базовой и позволяет оценить исходные принципы построения технологического процесса.

2. Откорректированная схема 2019 года, разработанная в период активного анализа техногенных объектов и подготовки к возможному возобновлению добычи. Данная схема учитывает изменения в структуре рудной базы и внедрение более современных методов селективного извлечения полезных компонентов.

3. Технологическая схема 2023 года, использованная в рамках настоящего исследования. Она представляет собой наиболее актуальный вариант переработки руд месторождения, адаптированный к современным требованиям.

Технологическая схема 1986 года включает следующее: рудоподготовку, обогащение в тяжелых суспензиях, сульфидный цикл (получение грубого молибденового концентрата), доводку грубого молибденового концентрата, медно-молибденовую флотацию, шеелитовый цикл, получение и доводку черного шеелитового концентрата. Стоит отметить, что технологическая схема в замкнутом цикле стабильно функционировала около двух недель. Затем наблюдалось существенное снижение технологических показателей, в результате чего работу фабрики останавливали для очистки схемы, после чего цикл запускался вновь.

Переработка руды по технологии обогащения руды за 1986 год обеспечивала извлечение триоксида вольфрама на уровне 70,70 % при содержании 38,00 % и выходе 0,22 %.

Откорректированная и предложенная в 2019 году технологическая схема значительно отличается от изначального варианта. Она исключает узел гравитационного обогащения и включает только рудоподготовку и флотационное обогащение. Сгущение хвостов и забор осветленной воды для применения в процессе обогащения включает сгущение хвостов известью и нейтрализацию полученного слива кислотой. Несмотря на существенные изменения технология была адаптирована под необходимые требования и являлась актуальным вариантом того времени. Данная технология обогащения обеспечивала извлечение триоксида вольфрама на уровне 83 % при выходе 0,8 % с содержанием ценного компонента 40,4 %.

В 2020 году тема восстановления Тырнаузского ГОКа вновь стала предметом активного обсуждения. Проект возрождения был инициирован компанией «Эльбрусский горнорудный комбинат» (ЭГРК). ЭГРК приобрел лицензию на разработку месторождения и начал подготовку к масштабной реконструкции инфраструктуры и производственного комплекса. Проект сразу оценивался как сложный: требовалось восстановить разрушенные объекты, модернизировать технологию и решить ряд необходимых задач. В связи с чем к 2023 году был выпущен технологический регламент, включающий ряд изменений в технологию обогащения.

В отличие от технологических решений 2019 года, новый вариант обогащения руды включал восстановление гравитационного обогащения и корректировку реагентного режима адаптивного к современным возможностям страны.

Технологическая схема, далее используемая в диссертационной работе представлена на рисунке 2.1.

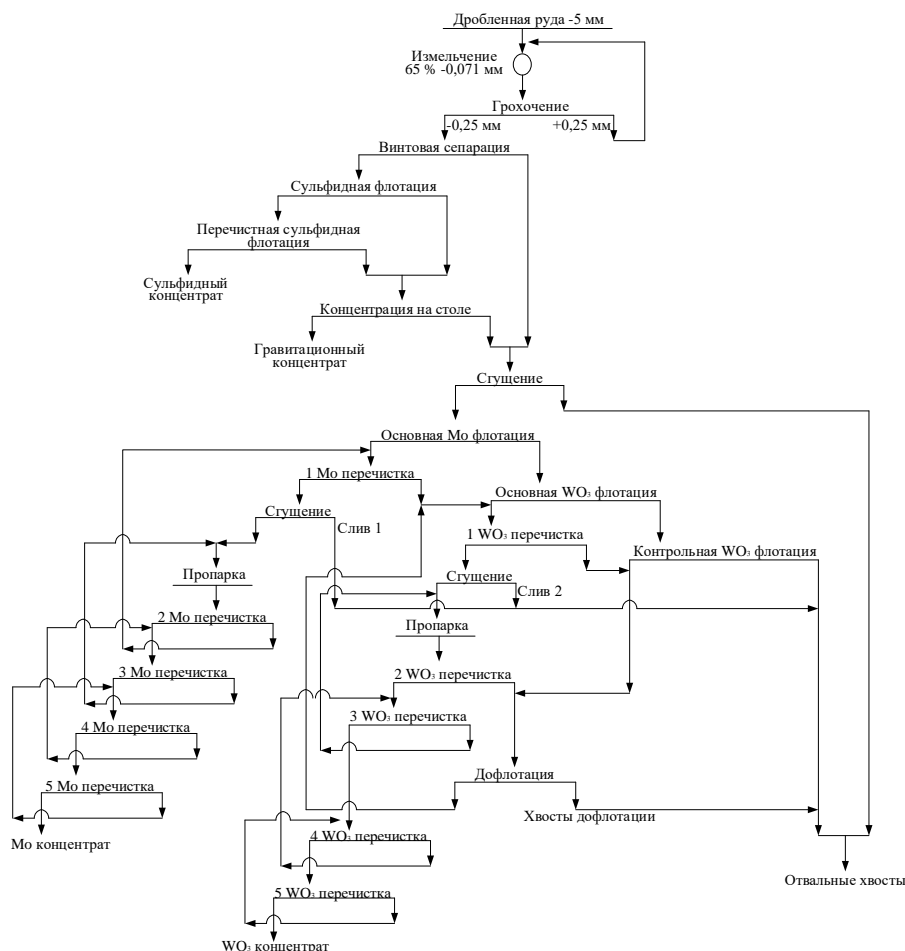


Рисунок 2.1 – Технологическая схема обогащения Тырнаузского месторождения

Выводы по главе 2

1. Тырнаузское месторождение является крупнейшим вольфрам-молибденовым объектом России, отличающимся сложным геолого-структурным строением, выраженной зональностью и многообразием рудных парагенезисов, что определяет специфику его переработки.

2. Минеральный состав руд характеризуется преобладанием молибдошеелита, шеелита и молибденита при значительном количестве нерудных минералов (кварц, пироксены, гранаты, карбонаты), что формирует сложный минеральный фон и влияет на флотационную селективность.

3. Химический состав руд отличается низкими содержаниями ценных компонентов, присутствием сопутствующих компонентов и вредных примесей, что требует точной настройки реагентного режима и контроля процессов.

4. Применение технологических схем, изменяющихся с течением времени, демонстрирует эволюцию подходов к обогащению, однако сохраняет ограничения, связанные с селективностью флотации.

5. Отсутствие кондиционирования оборотной воды приводит к тому, что разработанные ранее технологические решения функционировали значительно малое время или не были опробованы в больших масштабах:

– в первом варианте в оборотной воде накапливалось большое количество мешающих примесей и коллоидной взвеси, негативно влияющих на процесс, из-за чего приходилось останавливать процесс для очистки схемы;

– второй вариант не был применен в производственных условиях. Отмечая комбинацию реагентов для сгущения хвостов, требовалось бы значительное время отстаивания сливов перед применением, так как после нейтрализации серной кислотой образовывается гипс. Это не только замедляет производственный цикл, но и требует значительных площадей для размещения отстойников. Гипс, будучи малорастворимым соединением, выпадает в осадок, что приводит к засорению оборудования препятствующему нормальной циркуляции пульпы, к снижению эффективности флотационного процесса, сказывающегося на качестве получаемых продуктов, к потере ценных компонентов. Стоит отметить, что при использовании извести возрастает риск снижения флотационной активности жирнокислотных собирателей.

7. В связи с восстановлением Тырнаузского ГОКа технология обогащения отлична от ранее предлагаемых технологических решений. Она включает возобновление гравитационного узла для получения гравитационного шеелитового концентрата, который подвергается сульфидной флотации с целью достижения необходимых кондиций.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ ТЫРНЫАУЗСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На сегодняшний день вольфрам выступает одним из ключевых дефицитных металлов, востребованных в металлургии, электронике, авиационно-космической и оборонной отраслях. Благодаря исключительной твердости, высокой тугоплавкости и стабильности в агрессивных средах вольфрам остается незаменимым материалом в большинстве передовых технологий. Невозможность его замены гарантирует постоянный и растущий мировой спрос.

Постоянный спрос на вольфрам обуславливает освоение бедных по содержанию полезного компонента месторождений. Переработка низкосортной руды требует разработки высокоэффективных схем обогащения, обеспечивающих приемлемые выходы концентрата при экономичном расходе реагентов и воды. Флотационная технология остается одним из наиболее универсальных методов разделения тонкодисперсных минералов.

Экспериментальные исследования проведены на руде Тырнаузского месторождения с содержанием вольфрама (в виде WO_3) на уровне 0,41 %. В рамках работы были реализованы следующие этапы:

- опыты по ранее разработанной схеме флотационного обогащения;
- корректировка режима флотации с оптимизацией доз реагентов и продолжительности процесса;
- проверка устойчивости схемы в замкнутом цикле на лабораторных и полупромышленных установках;
- оценка эффективности кондиционирования оборотной воды.

3.1 Изучение эффективности ранее предлагаемых технологий флотационного обогащения

Целью данного этапа являлась оценка применимости ранее разработанной технологической схемы к переработке исследуемой руды. Для этого были проведены лабораторные опыты флотации в открытом и замкнутом циклах.

При проведении лабораторных исследований были использованы стандартные режимы флотации, принятые в соответствии с ранее упомянутыми технологической схемой и реагентным режимом (глава 2 п.2.5). Тестовые опыты по флотации проведены на пробе скарновой руды 1 (глава 2 п.2.4).

Пробу руды измельчали до крупности 60-65 % класса минус 0,071 мм. Опыты проводились согласно действующим методикам, применяемым при проведении лабораторных исследований по флотации [48]. Применялись флотомшины механического типа с объемом камеры 3 л. Исследования проводились на навесках массой 1 кг [49] при содержании твердого 25 %.

Результаты опытов по флотации в открытом цикле представлены в таблице 3.1. Таблица 3.1 – Результаты опыта по флотации в открытом цикле по ранее предлагаемой технологии

Наименование	Выход %	Содержание, %		Извлечение, %	
		WO ₃	Mo	WO ₃	Mo
Mo концентрат	0,08	1,54	24,50	0,29	36,46
WO ₃ концентрат	0,38	25,80	2,31	22,07	15,37
Промпродукт 3 перечистки Mo	0,03	0,60	2,15	0,04	1,13
Промпродукт 4 перечистки Mo	0,02	0,78	3,54	0,04	1,24
Промпродукт 5 перечистки Mo	0,01	1,09	8,79	0,02	1,54
Промпродукт 3 перечистки WO ₃	1,04	5,43	0,40	12,71	7,28
Концентрат дофлотации	0,72	2,15	0,48	3,49	6,05
Хвосты дофлотации	7,98	2,64	0,15	47,55	21,01
Хвосты контрольной флотации	89,74	0,07	0,01	13,78	9,93
Итого	100,00	0,44	0,057	100,00	100,00

Результаты опыта по флотации в открытом цикле по ранее предлагаемой технологии показывают, что содержание молибдена и триоксида вольфрама составляет 24,5 и 25,8 % при выходе 0,08 и 0,38 %, соответственно. Отмечается

достаточно низкое извлечение ценных компонентов 36,46 и 22,07 %. Наблюдается повышенное содержание ценных компонентов в хвостах контрольной флотации и дофлотации.

С целью проверки режима сгущения как инструмента подготовки оборотной воды проводим исследования в замкнутом цикле. Результаты опытов по флотации в замкнутом цикле представлены в таблицах 3.2-3.3.

Таблица 3.2 – Результаты флотации в замкнутом цикле по ранее предлагаемой технологии

Наименование	Вес, г	Содержание, %	
		WO ₃	Mo
Mo концентрат (1)	0,45	1,64	23,1
Mo концентрат (2)	1,35	0,99	24,3
Mo концентрат (3)	0,75	1,26	35,3
Mo концентрат (4)	1,45	0,65	20,9
Mo концентрат (5)	1,35	1,27	22,1
WO ₃ концентрат (1)	1,4	25,5	2,55
WO ₃ концентрат (2)	2,2	19,8	1,87
WO ₃ концентрат (3)	0,65	13,4	1,63
WO ₃ концентрат (4)	0,2	21,5	1,8
WO ₃ концентрат (5)	0,25	26,4	1,19
Хвосты дофлотации (1)	68	2,06	0,207
Хвосты дофлотации (2)	119	2,21	0,175
Хвосты дофлотации (3)	94	5,6	0,436
Хвосты дофлотации (4)	113,85	4,88	0,397
Хвосты дофлотации (5)	88	4,5	0,388
Хвосты контрольной флотации (1)	900	0,058	0,0063
Хвосты контрольной флотации (2)	870	0,042	0,005
Хвосты контрольной флотации (3)	928	0,06	0,0068
Хвосты контрольной флотации (4)	883	0,044	0,0052
Хвосты контрольной флотации (5)	918,4	0,066	0,0069
Промпродукт 3 Mo перечистки (5)	2	1,35	0,72
Промпродукт 4 Mo перечистки (5)	0,9	3,76	1,44
Промпродукт 5 Mo перечистки (5)	0,8	5,9	5,9
Промпродукт 3 WO ₃ перечистки (5)	2,9	9,3	2,89
Концентрат дофлотации (5)	2,9	3,12	0,287

Таблица 3.3 – Баланс металла в замкнутом цикле

Наименование	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		WO ₃	Mo	WO ₃	Mo
Mo концентрат	0,134	1,27	22,1	0,37	42,25
WO ₃ концентрат	0,025	26,4	1,19	1,42	0,42
Хвосты дофлотации	8,730	4,5	0,388	85,17	48,35
Хвосты контрольной флотации	91,111	0,066	0,0069	13,04	8,97
Итого:	100,000	0,46	0,070	100,00	100,00

По полученным результатам отмечается снижение выхода и извлечения шеелитового концентрата. Исходя из этого режим сгущения, включающий обработку хвостовой пульпы известью и нейтрализацию полученного слива серной кислотой, является неэффективным для повторного введения в процесс.

Ранее предложенная схема флотации не обеспечивает требуемых технологических показателей. Низкое извлечение WO₃ и значительные потери в хвостах указывают на необходимость корректировки реагентного режима, выбора более эффективного собирателя и оптимизации параметров процесса.

3.2 Исследование и определение оптимальных условий флотационного обогащения в открытом цикле

В связи с тем, что показатели ранее предложенной технологии не были подтверждены, была проведена серия исследований, направленных на оптимизацию реагентного режима и параметров флотации, в соответствии с методами и приемами, принятыми при разработке режима флотации [48, 50].

Перед проведением основных исследований была выполнена корректировка реагентного режима, направленная на стабилизацию технологических результатов. В частности, кальцинированная сода была заменена на бикарбонат натрия, способствующий более плавному и контролируемому регулированию pH среды. Снижен расход жидкого стекла в основную молибденовую флотацию до 200 г/т, обеспечивающий сопоставимые результаты. Также изменения коснулись пенообразователя молибденовой флотации, применяемый ранее дорогостоящий

реагент-пенообразователь МИБК был заменен на сосновое масло при сохранении расхода. Указанные изменения носили вспомогательный характер и не являлись предметом анализа в рамках настоящей работы.

3.2.1 Изучение влияния реагента-собираателя на флотацию вольфрамсодержащих минералов

Целью данного этапа являлось определение наиболее эффективного собирателя для флотации вольфрамсодержащих минералов. Для сравнительной оценки были выбраны реагенты различных химических групп: классический олеат натрия как базовый эталонный собиратель для изучаемого типа руд; талловое масло (ТМ) как природный комплекс жирных кислот; Florrea как современный модифицированный собиратель; ИМ-50 как представитель классических комплексообразующих собирателей, на данный момент не относящийся к промышленно выпускаемым, опробован преимущественно в научных целях; Atrac 2600 как промышленный реагент широкого применения. С целью повышения растворимости реагентов-собираателей применяем едкий натр (200 г/т). Расходы реагентов собирателей принимаем равным расходу олеата натрия (100 г/т) по технологическим решениям 2019 года. Определение реагента-собираателя проводится по основным операциям флотации.

Схема проведения опытов приведена на рисунке 3.1, результаты опытов по флотации приведены в таблице 3.4 и на рисунке 3.2.

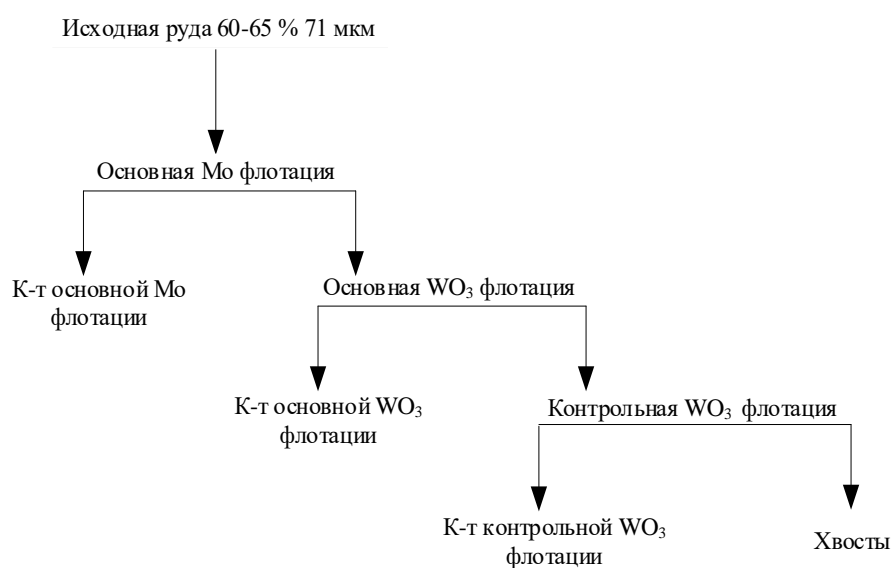


Рисунок 3.1 – Схема проведения флотационных опытов влияния вида реагента-собираателя на флотацию вольфрамсодержащих минералов

Таблица 3.4 – Операционные показатели флотации вольфрамсодержащих минералов в зависимости от вида используемого реагента-собираателя

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
NaOI			
К-т основной Мо флотации	1,64	0,85	3,41
К-т основной WO ₃ флотации	3,84	4,48	42,02
К-т контрольной WO ₃ флотации	4,27	3,33	34,73
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>8,11</i>	<i>3,87</i>	<i>76,75</i>
Хвосты флотации	90,25	0,09	19,84
Итого	100,00	0,41	100,00
TM			
К-т основной Мо флотации	1,47	0,93	3,31
К-т основной WO ₃ флотации	11,63	2,64	74,25
К-т контрольной WO ₃ флотации	5,47	1,25	16,54
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>17,1</i>	<i>2,20</i>	<i>90,79</i>
Хвосты флотации	81,43	0,03	5,91
Итого	100,00	0,41	100,00
Florrea			
К-т основной Мо флотации	1,54	0,94	3,40
К-т основной WO ₃ флотации	8,96	3,43	72,11
К-т контрольной WO ₃ флотации	2,27	1,91	10,17
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>11,23</i>	<i>3,12</i>	<i>82,28</i>
Хвосты флотации	87,23	0,07	14,33
Итого	100,00	0,43	100,00
ИМ- 50			
К-т основной Мо флотации	1,51	0,87	3,23
К-т основной WO ₃ флотации	9,19	2,98	67,33

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
К-т контрольной WO ₃ флотации	2,13	1,94	10,16
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>11,32</i>	<i>2,78</i>	<i>77,48</i>
Хвосты флотации	87,17	0,09	19,29
Итого	100,00	0,41	100,00
Atrac 2600			
К-т основной Mo флотации	1,6	0,98	3,76
К-т основной WO ₃ флотации	8,97	3,5	75,27
К-т контрольной WO ₃ флотации	1,18	0,68	1,92
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>10,15</i>	<i>3,17</i>	<i>77,20</i>
Хвосты флотации	88,25	0,09	19,04
Итого	100,00	0,42	100,00

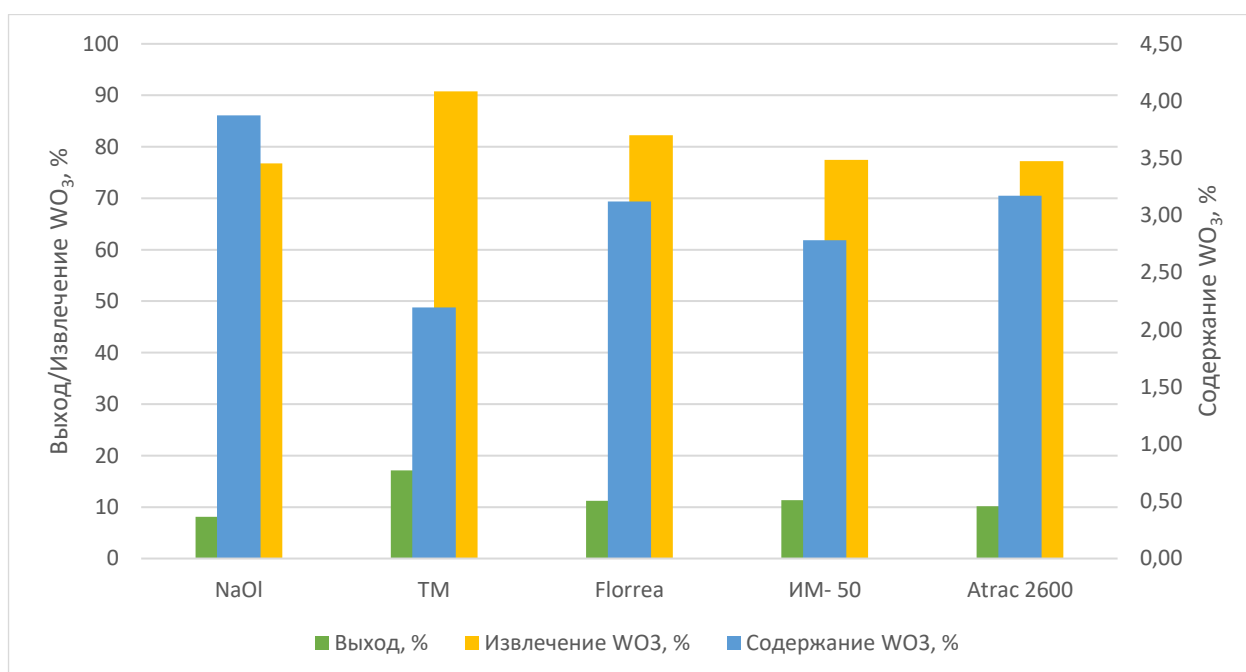


Рисунок 3.2 – Влияние вида реагента-собирателя на флотацию вольфрамсодержащих минералов

Результаты опытов (табл. 3.4) показали, что талловое масло обеспечивает наиболее высокое извлечение WO₃ – 90,79 %, что значительно превышает показатели олеата натрия (76,75 %). Потери WO₃ с хвостами при использовании таллового масла составили лишь 5,91 %, что связано с увеличением выхода черного концентрата.

Полученные результаты указывают на возможность применения таллового масла в качестве альтернативы олеату натрия [51].

Дополнительно исследовали пять образцов талловых масел различных производителей и составов: 1 – сырое талловое масло (ИЛИМ), 2 – дистиллированное талловое масло (ИЛИМ), 3 – легкое талловое масло (ИЛИМ), 4 – жирные талловые кислоты (ИЛИМ), 5 – сырое талловое масло СЦКК (Селенгинск). Компонентный состав образцов представлен в таблице 3.5. Результаты опытов представлены в таблице 3.5 и на рисунке 3.3.

Таблица 3.5 – Соотношение компонентов таллового масла исследуемых образцов

№	Жирные кислоты		Смоляные кислоты	Стерины
	Предельные	Непредельные		
1	30	25	40	5
2	25	55	20	-
3	35	55	10	-
4	5	95	-	-
5	40	50	5	5

Таблица 3.6 – Операционные показатели флотации вольфрамсодержащих минералов в зависимости от используемого таллового масла

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
1 – Сырое талловое масло (ИЛИМ)			
К-т основной Mo флотации	1,52	1,1	4,04
К-т основной WO ₃ флотации	10,5	2,73	69,32
К-т контрольной WO ₃ флотации	5,7	1,31	18,06
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>16,2</i>	<i>2,19</i>	<i>87,38</i>
Хвосты флотации	82,28	0,034	6,77
Итого	100	0,41	98,19
2 – Дистиллированное талловое масло (ИЛИМ)			
К-т основной Mo флотации	1,54	0,98	3,65
К-т основной WO ₃ флотации	8,41	2,96	60,20
К-т контрольной WO ₃ флотации	4,79	1,74	20,16
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>13,2</i>	<i>2,32</i>	<i>80,36</i>
Хвосты флотации	85,26	0,04	8,25
Итого	100	0,38	92,25
3 – Легкое талловое масло (ИЛИМ)			
К-т основной Mo флотации	1,49	0,95	3,42
К-т основной WO ₃ флотации	7,95	3,1	59,60
К-т контрольной WO ₃ флотации	5,68	1,67	22,94
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>13,63</i>	<i>2,33</i>	<i>82,54</i>
Хвосты флотации	84,88	0,035	7,18
Итого	100	0,39	93,15
4 – Жирные талловые кислоты (ИЛИМ)			
К-т основной Mo флотации	1,51	1,04	3,80
К-т основной WO ₃ флотации	8,42	2,94	59,87
К-т контрольной WO ₃ флотации	4,98	1,86	22,40

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	13,4	2,37	82,27
Хвосты флотации	85,09	0,035	7,20
Итого	100	0,39	93,27
5 – Сырое талловое масло (СЦКК)			
К-т основной Mo флотации	1,47	0,93	3,31
К-т основной WO ₃ флотации	11,63	2,64	74,25
К-т контрольной WO ₃ флотации	5,47	1,25	16,54
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	17,1	2,20	90,79
Хвосты флотации	81,43	0,03	5,91
Итого	100	0,41	100,00

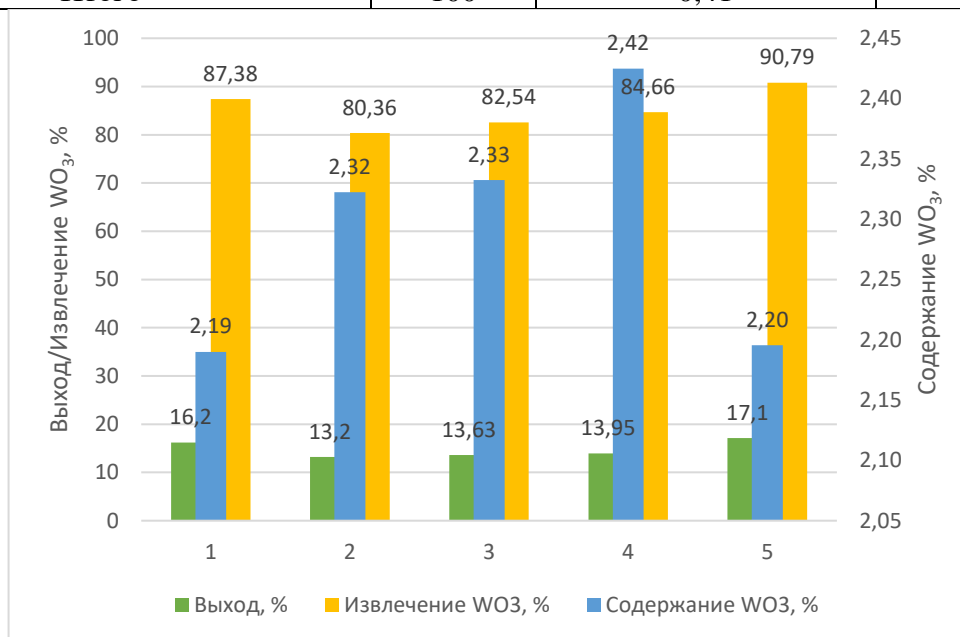


Рисунок 3.3 – Влияние таллового масла различного состава и производства на показатели флотационного обогащения

На основании полученных результатов талловое масло является наиболее эффективным собирателем для исследуемой руды и обеспечивает максимальное извлечение WO₃ при минимальных потерях. Для дальнейших исследований выбран образец таллового масла производства СЦКК (Селенгинск).

3.2.2 Определение влияния расхода реагента-собирателя на флотацию вольфрамсодержащих минералов

На данном этапе определяли оптимальный расход собирателя ТМ. Для объективной оценки его эффективности параллельно были выполнены аналогичные флотационные опыты с олеатом натрия, который использовался в ранних технологиях. Приняты расходы 50, 75 и 100 г/т в основную шеелитовую флотацию и 25 г/т в контрольную шеелитовую флотацию.

Результаты флотационных опытов по определению расхода реагентов-собирателей ТМ и олеата натрия приведены в таблице 3.7 и на рисунке 3.4.

Таблица 3.7 – Операционные показатели флотации вольфрамсодержащих минералов в зависимости от расхода реагента-собирателя

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
NaOl – 50+25 г/т			
К-т основной Мо флотации	1,5	0,9	3,35
К-т основной WO ₃ флотации	5,37	5,1	67,96
К-т контрольной WO ₃ флотации	1,13	2,09	5,86
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	6,5	4,58	73,82
Хвосты флотации	92	0,1	22,83
Итого	100,00	0,40	100,00
NaOl – 75+25 г/т			
К-т основной Мо флотации	1,64	0,85	3,41
К-т основной WO ₃ флотации	3,84	4,48	42,02
К-т контрольной WO ₃ флотации	4,27	3,33	34,73
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	8,11	3,87	76,75
Хвосты флотации	90,25	0,09	19,84
Итого	100,00	0,41	100,00
NaOl – 100+25 г/т			
К-т основной Мо флотации	1,48	0,79	2,72
К-т основной WO ₃ флотации	5,5	3,41	43,67
К-т контрольной WO ₃ флотации	4,5	3,15	33,00
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	10	3,29	76,67
Хвосты флотации	88,52	0,1	20,61
Итого	100,00	0,43	100,00
ТМ – 50+25 г/т			
К-т основной Мо флотации	1,58	0,88	3,51
К-т основной WO ₃ флотации	8,4	2,8	59,33
К-т контрольной WO ₃ флотации	6,1	1,59	24,46
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	14,5	2,29	83,79
Хвосты флотации	83,92	0,06	12,70

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
Итого	100,00	0,40	100,00
ТМ – 75+25 г/т			
К-т основной Мо флотации	1,47	0,93	3,31
К-т основной WO ₃ флотации	11,63	2,64	74,25
К-т контрольной WO ₃ флотации	5,47	1,25	16,54
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>17,1</i>	<i>2,20</i>	<i>90,79</i>
Хвосты флотации	81,43	0,03	5,91
Итого	100,00	0,41	100,00
ТМ – 100+25 г/т			
К-т основной Мо флотации	1,54	0,91	3,31
К-т основной WO ₃ флотации	14,86	2,2	77,25
К-т контрольной WO ₃ флотации	5,2	1,13	13,88
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	<i>20,06</i>	<i>1,92</i>	<i>91,13</i>
Хвосты флотации	78,4	0,03	5,56
Итого	100,00	0,42	100,00

На первый взгляд оценить и выбрать оптимальный расход сложно, поэтому рассчитываем эффективность обогащения по наиболее распространенному в обогащении технологическому критерию Ханкока – Луйкена [52, 53]:

$$\eta = \frac{\varepsilon_{к-т} - \gamma_{к-т}}{100 - \alpha} \cdot 100, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{к-т}$ – извлечение в концентрат, %;

$\gamma_{к-т}$ – выход концентрата, %;

α – содержание в исходной руде, %.

Эффективность обогащения при использовании собирателя ТМ при расходах 50+25 г/т, 75+25 г/т и 100+25 г/т составит 70, 74 и 71 % при использовании олеата натрия 68, 69 и 67 %, соответственно.

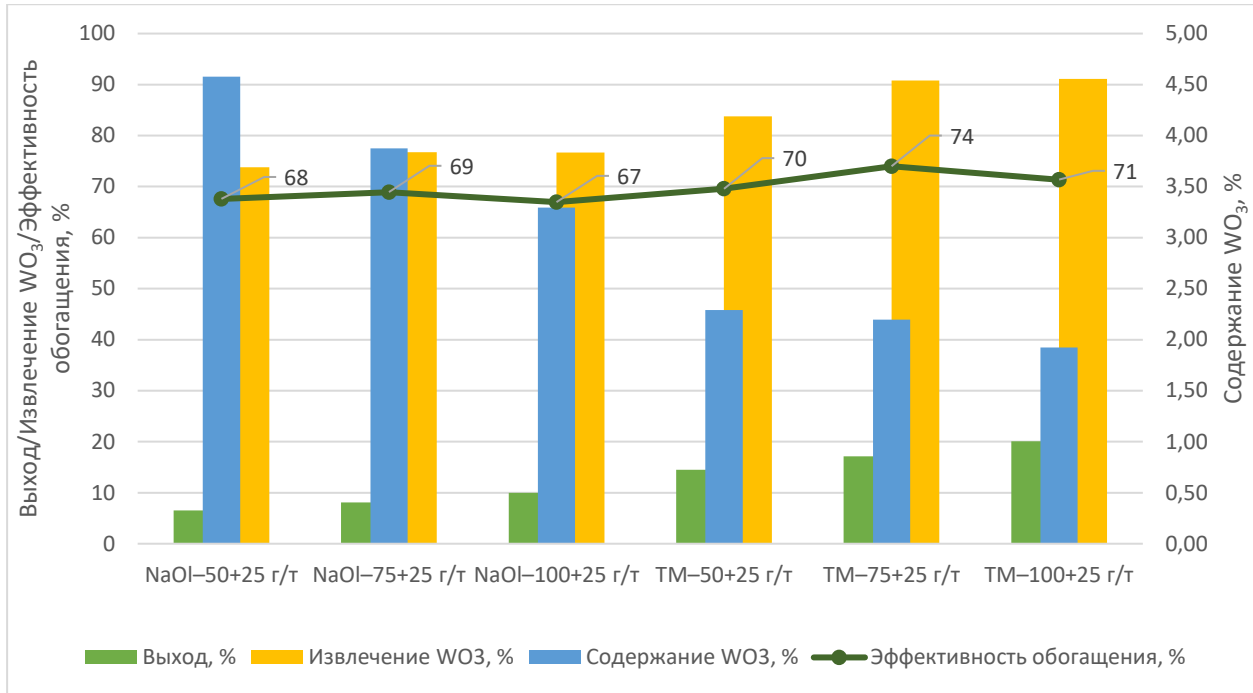


Рисунок 3.4 – Влияния расхода реагента-собирателя на флотацию вольфрамсодержащих минералов

По результатам серии опытов, направленных на определение оптимального расхода и типа реагента-собирателя, произведен расчет эффективности обогащения по технологическому критерию Ханкока – Луйкена. Наилучшие показатели обогащения были достигнуты при применении собирателя ТМ с расходом 75 г/т в основную шеелитовую флотацию и 25 г/т в контрольную флотацию.

3.2.3 Изучение влияния температуры на эффективность флотации жирнокислотными собирателями

При флотации кальцийсодержащих минералов жирнокислотные собиратели традиционно занимают ключевое место благодаря своей способности эффективно взаимодействовать с поверхностью минерала и обеспечивать его всплытие. Однако результативность их применения во многом определяется условиями среды, прежде всего температурой пульпы. Жирные кислоты обладают ограниченной растворимостью и медленной кинетикой диспергирования при низких

температурах, что может снижать скорость и полноту их адсорбции [54]. Повышение температуры, напротив, способствует лучшему растворению реагента, ускоряет формирование активных форм и стабилизирует флотационный процесс.

В связи с этим определяем влияние температуры на показатели флотации при использовании собирателя ТМ и олеата натрия как базового реагента. Температурный диапазон лабораторных опытов колеблется от 10° до 30°. Результаты опытов приведены в таблице 3.8 и на рисунке 3.5.

Таблица 3.8 – Операционные показатели флотации вольфрамсодержащих минералов в зависимости от температуры пульпы

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
NaOI-10 °С			
К-т основной Мо флотации	1,51	0,91	3,40
К-т основной WO ₃ флотации	1,74	6,5	27,94
К-т контрольной WO ₃ флотации	1,6	3,69	14,59
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	3,34	5,15	42,53
Хвосты флотации	95,15	0,23	54,07
Итого	100	0,40	100,00
NaOI-20 °С			
К-т основной Мо флотации	1,64	0,85	3,41
К-т основной WO ₃ флотации	3,84	4,48	42,02
К-т контрольной WO ₃ флотации	4,27	3,33	34,73
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	8,11	3,87	76,75
Хвосты флотации	90,25	0,09	19,84
Итого	100	0,41	100,00
NaOI-30 °С			
К-т основной Мо флотации	1,58	0,87	3,37
К-т основной WO ₃ флотации	10,71	3,01	78,97
К-т контрольной WO ₃ флотации	1,12	1,8	4,94
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	11,83	2,90	83,91
Хвосты флотации	86,59	0,06	12,73
Итого	100	0,41	100,00
ТМ-10 °С			
К-т основной Мо флотации	1,49	0,92	3,53
К-т основной WO ₃ флотации	10,3	2,53	67,09
К-т контрольной WO ₃ флотации	6,1	1,4	21,99
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	16,4	2,11	89,07
Хвосты флотации	82,11	0,035	7,40
Итого	100	0,39	100,00
ТМ-20 °С			
К-т основной Мо флотации	1,47	0,93	3,31
К-т основной WO ₃ флотации	11,63	2,64	74,25
К-т контрольной WO ₃ флотации	5,47	1,25	16,54

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	17,1	2,20	90,79
Хвосты флотации	81,43	0,03	5,91
Итого	100	0,41	100,00
TM-30 °C			
К-т основной Mo флотации	1,56	0,89	3,31
К-т основной WO ₃ флотации	11,2	2,8	74,74
К-т контрольной WO ₃ флотации	6,4	1,06	16,17
<i>Суммарный WO₃ концентрат</i>	17,6	2,17	90,91
Хвосты флотации	80,84	0,03	5,78
Итого	100	0,42	100,00

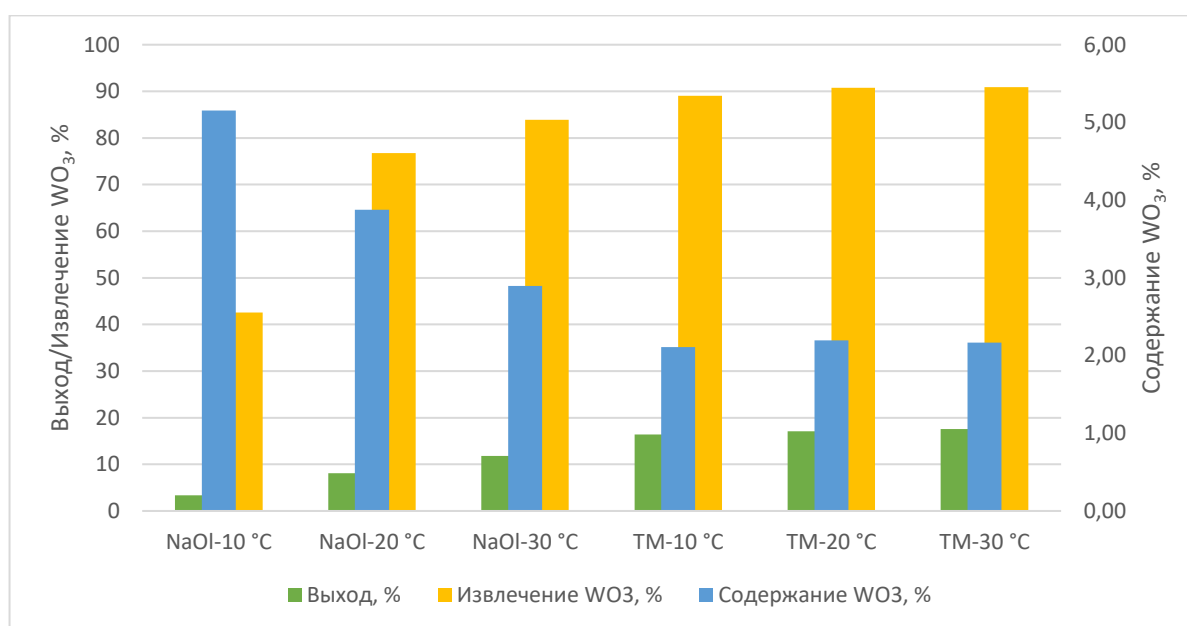


Рисунок 3.5 – Влияние температуры пульпы на флотацию вольфрамсодержащих минералов

Результаты показали, что олеат натрия сильно зависит от температуры: при 10 °C извлечение снижается почти вдвое. Талловое масло демонстрирует значительно более стабильные показатели, что связано с его комплексным составом и лучшей растворимостью.

3.2.4 Определение влияния продолжительности основной и контрольной операции на показатели флотационного обогащения

Целью данного этапа являлось определение оптимальной продолжительности операций, обеспечивающей максимальное извлечение при минимальных потерях. Время продолжительности сбора концентрата составляет 1 минута. Результаты кинетики в таблицах 3.9-3.10.

Таблица 3.9 – Кинетика основной шеелитовой флотации

Наименование	Выход		Содержание WO ₃ , %		Извлечение WO ₃ , %	
	частный	суммарный	частный	суммарный	частный	суммарный
К-т основной. Мо флотации	1,41	1,41	0,85	0,85	2,34	2,34
1 К-т основной WO ₃	7,40	8,81	1,70	2,92	60,42	62,76
2 К-т основной WO ₃	2,10	10,91	1,41	2,70	9,10	71,86
3 К-т основной WO ₃	1,20	12,11	1,17	2,49	1,70	73,56
4 К-т основной WO ₃	0,60	12,71	1,01	2,39	0,45	74,01
5 К-т основной WO ₃	0,40	13,11	0,66	2,32	0,29	74,30
6 К-т основной WO ₃	0,20	13,31	0,33	2,29	0,20	74,50
Хвосты флотации	86,69	100,00	0,12	0,41	25,50	100,00
Итого	100,00		0,41		100,00	

На основании результатов кинетики время основной шеелитовой флотации составляет 5 минут, так как с увеличением времени значительного прироста извлечения не наблюдается.

Таблица 3.10 – Кинетика контрольной шеелитовой флотации

Наименование	Выход		Содержание WO ₃ , %		Извлечение WO ₃ , %	
	частный	суммарный	частный	суммарный	частный	суммарный
К-т основной. Мо флотации	1,49	1,49	0,94	0,94	3,50	3,50
К-т основной WO ₃ флотации	10,80	12,29	2,81	2,58	75,77	79,27
1 К-т контр. WO ₃	3,64	15,93	1,20	2,27	10,91	90,17
2 К-т контр. WO ₃	1,30	17,23	0,87	2,16	2,82	93,00
3 К-т контр. WO ₃	0,31	17,54	0,65	2,14	0,50	93,50
4 К-т контр. WO ₃	0,22	17,76	0,24	2,11	0,13	93,63
5 К-т контр. WO ₃	0,21	17,97	0,25	2,09	0,13	93,76
6 К-т контр. WO ₃	0,20	18,17	0,22	2,07	0,11	93,87
Хвосты флотации	81,83	100,00	0,03	0,40	6,13	100,00
Итого	100,00		0,40		100,00	

Результаты кинетики контрольной шеелитовой флотации показывают, что оптимальное время контрольной операции составит 5 минут.

3.2.5 Исследования влияния температуры пропарки на качество шеелитового концентрата

Качество получаемого шеелитового концентрата тесно связано с пропаркой и напрямую зависит от температуры процесса [55]. В связи с чем проведены исследования по определению оптимальной температуры пропарки шеелитового концентрата, расход жидкого стекла в пропарку 4000 г/т. Результаты опытов по определению оптимальной температуры пропарки представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Влияние температуры пропарки на качество шеелитового концентрата

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
Без пропарки			
Концентрат молибденовый	0,085	3,3	0,66
Концентрат шеелитовый	14,6	2,7	93,28
Хвосты флотации	85,32	0,03	6,06
Итого:	100	0,42	100,00
Температура шеелитовой пропарки 60 °С			
Концентрат молибденовый	0,079	3,2	0,63
Концентрат шеелитовый	1,33	24,64	81,52
Хвосты флотации	98,59	0,073	17,86
Итого:	100	0,40	100,00
Температура шеелитовой пропарки 70 °С			
Концентрат молибденовый	0,084	3,4	0,69
Концентрат шеелитовый	1,11	30,80	82,62
Хвосты флотации	98,80	0,07	16,70
Итого:	100	0,41	100,00
Температура шеелитовой пропарки 80 °С			
Концентрат молибденовый	0,09	3,5	0,73
Концентрат шеелитовый	0,93	38,5	82,45
Хвосты флотации	98,98	0,074	16,82
Итого:	100	0,43	100,00
Температура шеелитовой пропарки 90 °С			
Концентрат молибденовый	0,092	3,5	0,81
Концентрат шеелитовый	0,65	44,28	71,86
Хвосты флотации	99,26	0,11	27,34
Итого:	100	0,40	100,00

Полученные результаты показывают прямую зависимость влияния температуры пропарки на качество концентрата и его выход. С повышением температуры повышается содержание триоксида вольфрама в концентрате при этом снижается выход и извлечение. Оптимальная температура пропарки черного концентрата, обеспечивающая извлечение и содержание на уровне технологических решений 2019 года, составляет 80 °С. В лабораторных условиях при температуре пропарки 80 °С достигнуто извлечение 82,45 % при содержании WO_3 38,5 % и выходе 0,93 % при перечистке концентрата после пропарки 4 раза, так как 2 перечистки не обеспечивали необходимые показатели по качеству получаемого концентрата.

3.2.6 Проверка эффективности оптимального режима флотационного обогащения в замкнутом цикле

После определения оптимальных параметров была проведена проверка эффективности разработанного режима в условиях замкнутого цикла с использованием ранее упомянутого режима сгущения хвостов для забора осветленной воды в процесс.

Схема проведения опыта и реагентный режим флотации в замкнутом цикле представлены на рисунке 3.6 и в таблице 3.12. Результаты опыта приведены в таблицах 3.13-3.14.

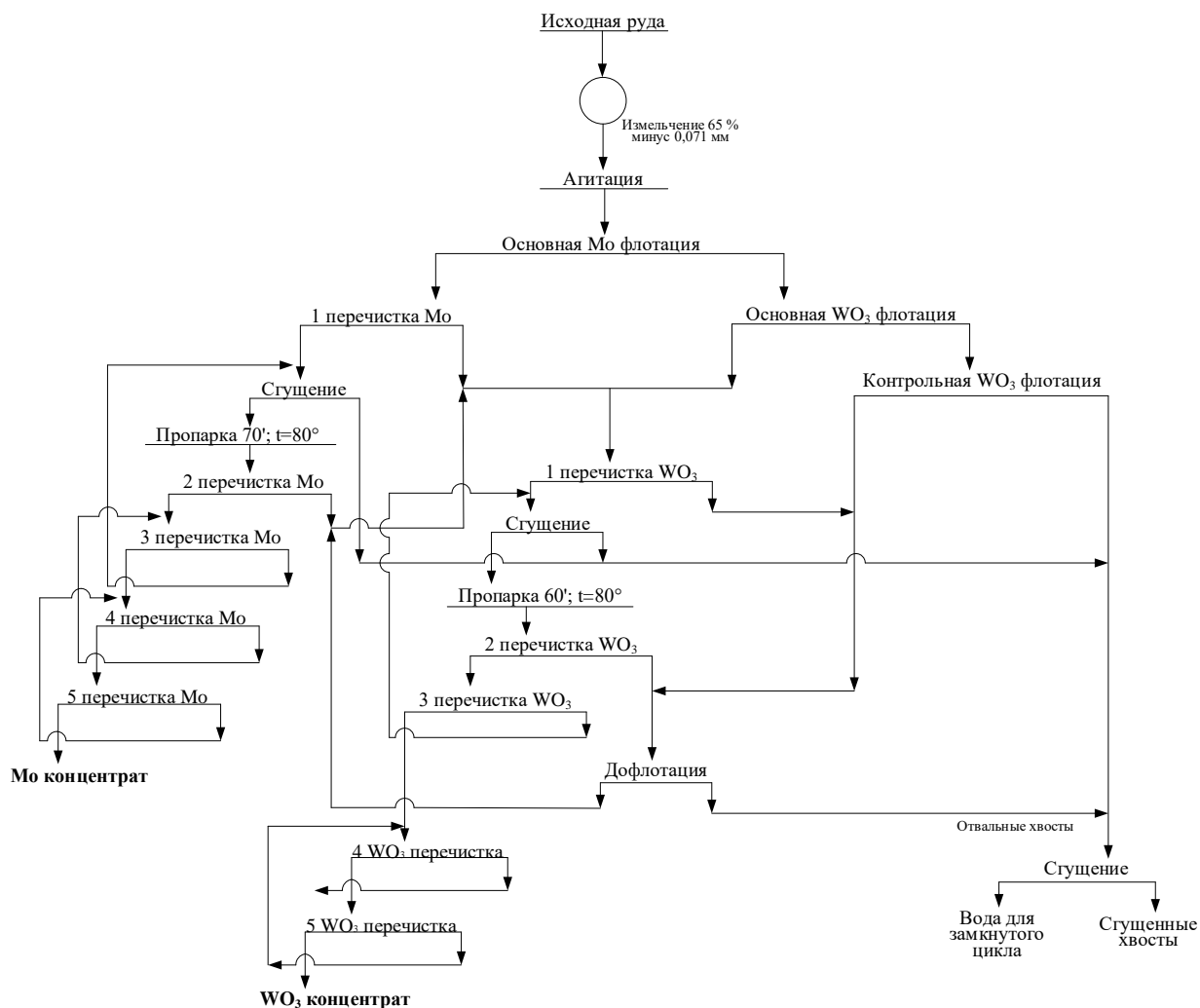


Рисунок 3.6 – Схема проведения опыта по флотации в замкнутом цикле

Таблица 3.12 – Реагентный режим флотационного обогащения

Точки подачи	Расход, г/г								Температура, °С
	NaHCO ₃	Жидкое стекло	Керосин	Сосновое масло	NaOH	ТМ	CaO	H ₂ SO ₄	
Основная Mo флотация	350	200	40	50					
1 Mo перечистка		100							
Пропарка черного Mo концентрата		30							80
2 Mo перечистка			5	1,25					
3 Mo перечистка			5	1,25					
Основная WO ₃ флотация	1200	400			200	75			
Контрольная WO ₃ флотация						25			
1 WO ₃ перечистка		100							
Пропарка черного WO ₃ концентрата		4000							80
Дофлотация	500					5			
Сгущение хвостов							2800	1200	
Итого	2050	4830	50	52,5	200	105	2800	1200	

Таблица 3.13 – Результаты флотации в замкнутом цикле

Наименование	Вес, г	Содержание, %	
		WO ₃	Mo
Мо концентрат (1)	0,58	3,5	39,7
Мо концентрат (2)	0,64	3,4	38,1
Мо концентрат (3)	0,81	3,25	37,4
Мо концентрат (4)	0,7	3,6	35,4
Мо концентрат (5)	0,84	3,3	36,1
WO ₃ концентрат (1)	9,48	36,4	1,02
WO ₃ концентрат (2)	6,4	19,5	1,3
WO ₃ концентрат (3)	6,25	15,2	1,35
WO ₃ концентрат (4)	4,1	10,2	1,28
WO ₃ концентрат (5)	4,39	13,7	1,26
Хвосты дофлотации (1)	84,2	1,68	0,16
Хвосты дофлотации (2)	143	1,74	0,13
Хвосты дофлотации (3)	142	1,8	0,12
Хвосты дофлотации (4)	138	1,67	0,14
Хвосты дофлотации (5)	142	1,75	0,11
Хвосты контрольной флотации (1)	889	0,04	0,012
Хвосты контрольной флотации (2)	831	0,06	0,01
Хвосты контрольной флотации (3)	834	0,06	0,011
Хвосты контрольной флотации (4)	815	0,063	0,011
Хвосты контрольной флотации (5)	830	0,07	0,011
Промпродукт 3 Мо перерешетки (5)	2,1	2,55	2,05
Промпродукт 4 Мо перерешетки (5)	1,15	2,85	3,01
Промпродукт 5 Мо перерешетки (5)	0,7	3,63	4,48
Промпродукт 3 WO ₃ перерешетки (5)	6,25	6,5	0,72
Концентрат дофлотации (5)	7,4	1,23	0,2

Таблица 3.14 – Баланс металла в замкнутом цикле

Наименование	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		WO ₃	Mo	WO ₃	Mo
Мо концентрат (5)	0,09	3,3	36,1	0,63	45,25
WO ₃ концентрат (5)	0,97	13,7	1,26	29,57	17,82
Хвосты дофлотации (5)	14,46	1,75	0,11	56,57	23,31
Хвосты контрольной флотации (5)	84,49	0,07	0,011	13,23	13,62
Итого	100,00	0,45	0,07	100,00	100,00

В результате флотационного обогащения с имитацией замкнутого цикла извлечение триоксида вольфрама в концентрат составило 29,57 % при выходе концентрата 0,97 % и содержании в нем 13,7 %. Извлечение молибдена в молибденовый концентрат составило 45,25 % при выходе концентрата 0,09 % и содержании в нем 36,1 %.

Полученные результаты говорят о негативном влиянии замкнутого водооборота на шеелитовый цикл флотационного обогащения и являются основанием для поиска пути решения данной проблемы.

Следует отметить, что в ходе проведенных исследований негативного влияния оптимизированного реагентного режима и условий замкнутого цикла на показатели молибденовой флотации выявлено не было. Содержание и извлечение молибдена сохранялось на уровне, сопоставимым с открытым циклом, что указывает на устойчивость молибдена к изменению ионного состава оборотной воды. Дальнейшие исследования сосредоточены на процессах, оказывающих влияние преимущественно на флотацию шеелитовых минералов.

3.3 Изучение процессов соленакопления в замкнутом цикле флотации

Данный этап направлен на определение влияния накопления растворенных солей на эффективность флотации. Для изучения процессов соленакопления в оборотной воде были проведены комплексные испытания в условиях открытого и замкнутого циклов водооборота. Основной задачей являлось определение динамики формирования солевого фона, выявление концентраций ионов, способных оказывать влияние на флотацию, а также оценка возможной сорбционной активности рудной массы по отношению к компонентам вносимых реагентов. В ходе исследований осуществлялась последовательная корректировка условий сгущения и осветления хвостов, что позволило проследить изменения химического состава оборотной воды при различных режимах работы системы.

Отбор проб слива хвостового сгустителя проводился на каждом цикле, а результаты химического анализа представлены в таблице 3.15. На основании этих данных построена зависимость извлечения триоксида вольфрама от концентрации отдельных компонентов солевого фона, оказывающих негативное влияние на процесс обогащения (рисунок 3.7).

Таблица 3.15 – Влияние соленакопления в циклах водооборота на извлечение ценного компонента

Компонент	Цикл						
	5	6	7	8	9	10	11
Извлечение WO ₃ , %	79,33	86,78	70,09	62,35	76,52	81,10	74,25
pH	9,9		9,8	9,8	9,7	10,2	10,3
щел-сть своб. мг-экв/л	2,5	2,2	2,25	3,1	7,9	7,2	6,9
щел-сть общ. мг-экв/л	3,9	3,4	3,5	4,1	-	-	-
Концентрация, мг/л							
CO ₃ (расчет.), мг/л	150	132	135	186	474	432	470
Взвеш. в-ва	179	36	528	96	6515	3240	2275
Сульфаты	10	10	10	10	11,2	11,1	<10
Na	156,4	143,1	213,5	258,6	237	262	295
Ca	159,6	235,3	259,2	342,9	10,4	5,1	6,3
Хлориды	337	398	543	692	49,7	44	38,3
Фториды	3	3,7	2,4	2,6	3,5	4,1	3
Si	73	68,4	67	80,9	134	146	160
SiO ₃ ²⁻ (пересчет)	166,86	156,34	153,14	184,91	306,29	333,71	329,14
K	5,9	6,5	8,3	9	2,51	4,65	2,35
Fe	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,31	0,51	<0,5
Al	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,85	0,233	0,23
Mg	2,08	2,09	1,62	0,62	1,83	0,416	0,53
As	0,102	0,098	0,13	0,164	0,215	0,253	0,295
Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Co	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,011	0,0054	0,005
Mn	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,238	0,044	0,01
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,01	0,0064	0,014
Pb	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,117	0,042	0,028
Sb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,015	0,017	<0,01
Zn	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,042	0,029
Mo	0,315	0,315	0,374	0,375	0,36	0,416	0,48
W	0,57	0,54	0,451	0,431	0,71	0,85	0,59

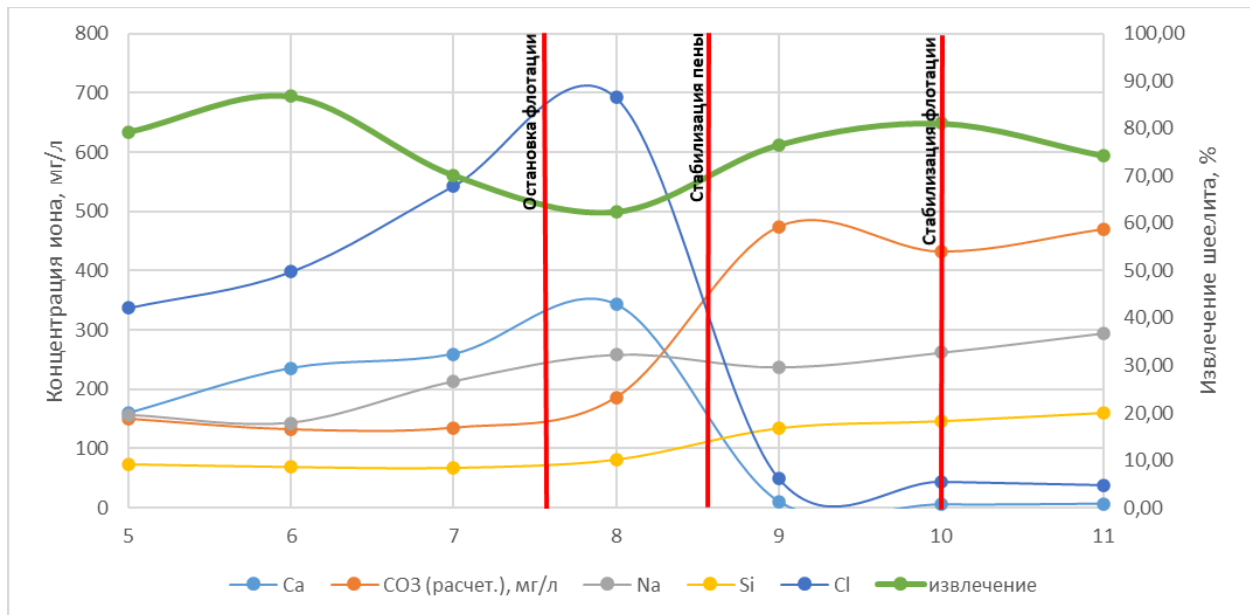


Рисунок 3.7 – Зависимость извлечения триоксида вольфрама от концентрации компонентов, негативно влияющих на процесс обогащения в замкнутом цикле

В открытом цикле сфлотировано 4 навески, слив сгущения с полученных опытов опробован на анализ. Пятый цикл «замыкал» схему оборотной воды с учетом введения в него хлорида кальция в качестве коагулянта. Во время восьмого цикла подача хлорида кальция остановлена. Для обновления оборотной воды часть была выведена из процесса. На финальном этапе (11 цикл) подавался органический коагулянт PDM-40Z (ООО «Флотент»). За период опробования были выделены следующие условные зоны функционирования основного процесса, показатели качества пенообразования фиксировались визуально:

7-8 циклы – остановка флотации, плохое пенообразование, чистый слив сгустителя;

9 цикл – восстановление пенообразования, некачественная флотация всех компонентов, мутная оборотная вода;

11 цикл – восстановление показателей флотации, требуемое извлечение и качество концентрата не достигается, чистый слив сгустителя.

В первой зоне проводилась подача хлорида кальция в качестве коагулянта, что отразилось на содержании ионов кальция и хлоридов в оборотных водах. Также наблюдается некоторое снижение содержания кремния и карбонатов за счет их

вывода в виде нерастворимых соединений с кальцием. Несмотря на получение относительного чистого слива хвостового сгустителя, наблюдалась остановка флотации и пенообразования, что позволяет сделать вывод о потенциальном влиянии кальция или хлоридов на основной процесс. Вероятно, из реагентов, применяемых на флотации, негативное воздействие оказывает кальций, способный связывать мыла в нерастворимые осадки и подавлять пенообразование. Хлориды являются индифферентным ионом для этого типа флотореагентов.

После прекращения подачи хлорида кальция и вывода Ca^{2+} из оборотной воды отмечается стабилизация пенообразования. На основании сопоставления данных таблицы и визуальных наблюдений установлено, что предельная концентрация кальция, при которой не происходит снижения показателей флотации, составляет около 20 мг/л

Кремний в виде жидкого стекла в значительном количестве подается в основной процесс, что обуславливает его присутствие в оборотной воде. После завершения дозирования CaCl_2 , несмотря на восстановление пенообразования, значительных положительных изменений показателей флотации не было зафиксировано, что свидетельствует о влиянии кремния. Подтверждением этого вывода является улучшение показателей флотации при снижении концентрации силикатов на заключительном этапе проведения испытаний.

Аналогичный вывод может быть сделан для карбонатов, которые также вносятся с реагентами на основном процессе.

Выраженной связи между концентрацией натрия и на эффективность флотации не прослеживается. Есть вероятность, что этот ион является индифферентной примесью.

За счет силиката натрия, гидроксида натрия и гидрокарбоната натрия вода обогащается кремнием, ионами натрия и карбонатами. Зафиксированные изменения солевого фона позволяют сделать вывод об отсутствии выраженной сорбционной активности руды по отношению к этим веществам.

Таким образом, анализ динамики состава оборотной воды и сопоставление ее с поведением флотационного процесса позволяют выделить группу ионов, оказывающих потенциально негативное влияние на обогащение: кальций, карбонаты, силикаты и, косвенно, хлориды. Остальные компоненты сохраняли стабильные концентрации и не проявляли заметного влияния на технологические показатели. Полученные результаты подтверждают необходимость контроля указанных ионов при работе в замкнутом цикле водооборота и подчеркивают их ключевую роль в формировании условий флотации.

Выводы по главе 3

1. Экспериментальные исследования, проведенные как в открытом, так и в замкнутом цикле на руде Тырнаузского месторождения с содержанием вольфрама на уровне 0,41 %, указывают на необходимость корректировки ранее предлагаемой технологии обогащения. Результаты опытов как в открытом, так и в замкнутом циклах, показали повышенное содержание ценных компонентов в хвостах контрольной флотации и дофлотации. Полученные результаты являлись основанием для поиска и разработки оптимальных параметров флотации.

В ходе исследований, направленных на оптимизацию реагентного режима, были внесены следующие изменения: кальцинированная сода была заменена на бикарбонат натрия, способствующий более плавному и контролируемому регулированию pH среды, снижен расход жидкого стекла в основную молибденовую флотацию до 200 г/т, обеспечивающий сопоставимые результаты. Также изменения коснулись пенообразователя молибденовой флотации, применяемый ранее дорогостоящий реагент-пенообразователь МИБК был заменен на сосновое масло при сохранении расхода. Указанные изменения носили вспомогательный характер и не являлись предметом анализа в рамках настоящей работы.

2. При изучении влияния реагента-собирающего на флотацию шеелитовых минералов исследованы пять жирнокислотных собирателей, включая ранее применяемый олеат натрия. Полученные результаты флотации указывают на

возможность применения таллового масла в качестве альтернативы олеату натрия. При равном содержании в питании флотации потери с хвостами флотации при применении таллового масла составили 5,91 % при содержании WO_3 0,03 % против 19,84 % потерь и содержании 0,09 % при применении олеата натрия, что связано с увеличением выхода чернового концентрата. При несколько большем содержании триоксида вольфрама (по балансу) в питании флотации при проведении опытов с применением таллового масла отмечается значительно меньшее содержание его в хвостах флотации. Изучение влияния расхода собирателя на флотацию шеелитовых минералов показывает, что оптимальный расход на основные операции составил 100 г/т. Колебание температуры при флотации шеелитовых минералов жирнокислотными собирателями указывает на возможность применения собирателя – таллового масла без потерь извлечения на основных операциях.

3. Исследования по определению оптимальной температуры пропарки шеелитового концентрата показывают прямую зависимость влияния температуры пропарки на качество концентрата и его выход. С повышением температуры повышается содержание триоксида вольфрама в концентрате, при этом снижается выход и извлечение. Оптимальной температурой, обеспечивающей извлечение и содержание на уровне технологических решений 2019 года, является 80 °С. В лабораторных условиях при температуре пропарки 80 °С достигнуто извлечение 82,45% при содержании WO_3 38,5 % и выходе 0,93 % при перечистке концентрата после пропарки 4 раза, так как 2 перечистки не обеспечивали необходимые показатели по качеству получаемого концентрата.

4. По результатам корректировки реагентного режима был проведен замкнутый цикл флотационного обогащения, в результате которого извлечение триоксида вольфрама в WO_3 концентрат составило 29,57 % при выходе концентрата 0,97 % и содержании в нем 13,7 %. Извлечение молибдена в молибденовый концентрат составило 45,25 % при выходе концентрата 0,09 % и содержании в нем 36,1 %. Полученные результаты говорят о негативном влиянии замкнутого

водооборота на шеелитовый цикл флотационного обогащения и являются основанием для поиска пути решения данной проблемы. Однако негативного влияния оптимизированного реагентного режима и условий замкнутого цикла на показатели молибденовой флотации выявлено не было. Дальнейшие исследования сосредоточены на процессах, оказывающих влияние преимущественно на флотацию шеелитовых минералов.

5. Результаты изучения соленакопления позволяют сделать вывод, что основными растворенными примесями, оказывающими потенциальное влияние на флотацию, являются: карбонаты, кальций, хлориды и силикаты. Содержание остальных компонентов при проведении опробования и во время вносимых корректировок в основной процесс находилось на относительно стабильном уровне, что свидетельствует об отсутствии их влияния на технологию обогащения.

4 КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА НА АДСОРБЦИЮ РЕАГЕНТА- СОБИРАТЕЛЯ НА МИНЕРАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Замкнутый водооборот представляет собой сложную систему повторного использования воды в промышленных и бытовых условиях, что позволяет значительно снизить потребление водных ресурсов и минимизировать воздействие на окружающую среду. В современных условиях, когда водные ресурсы становятся все более дефицитными, а экологические требования к производству ужесточаются, внедрение эффективных систем замкнутого водооборота является не только экономически целесообразным, но и экологически необходимым.

Основным принципом замкнутого водооборота является многоступенчатая очистка и повторное использование воды внутри технологического цикла.

Таким образом, развитие и внедрение замкнутых систем водооборота представляют собой перспективное направление, способствующее рациональному использованию природных ресурсов и снижению экологической нагрузки на окружающую среду [57, 58]. Помимо подготовки воды к замкнутому водообороту, нужно учитывать, какие реагенты используются в процессе флотационного обогащения, для минимизации экологического воздействия и предсказания влияния этих реагентов на процесс в целом [59].

В данной главе будут подробно рассмотрены вопросы взаимодействия реагента-собирателя с минеральной поверхностью и влияние ионного состава оборотной воды на процесс флотационного обогащения.

4.1 Изучение механизма взаимодействия реагента-собирателя с минеральной поверхностью

Как известно из литературных источников, основным используемым собирателем для шеелитовых руд является олеиновая кислота [60]. Олеиновая кислота проявляет себя как нестабильный и чувствительный реагент при обогащении руд. В связи с чем для обогащения шеелитовой руды предлагается использовать реагент-собиратель талловое масло.

Использование таллового масла в качестве альтернативы олеиновой кислоте при флотационном обогащении вольфрамсодержащих руд обладает рядом преимуществ [61]:

1. Экономическая эффективность – талловое масло является более доступным и дешевым реагентом по сравнению с олеиновой кислотой, что снижает затраты на процесс обогащения.

2. Стабильность и селективность – талловое масло демонстрирует высокую флотационную активность и селективность при извлечении вольфрамсодержащих минералов, обеспечивая более чистый концентрат.

3. Устойчивость к изменению условий – в отличие от олеиновой кислоты, талловое масло менее чувствительно к изменениям температуры, что делает процесс флотации более стабильным.

4. Экологическая безопасность – талловое масло является продуктом переработки древесины и обладает меньшей токсичностью по сравнению с синтетическими флотационными реагентами, что снижает негативное воздействие на окружающую среду.

5. Совместимость с другими реагентами – талловое масло хорошо взаимодействует с различными модификаторами и активаторами флотации, что позволяет оптимизировать процесс извлечения полезных компонентов.

Эти факторы делают талловое масло перспективным реагентом для флотационного обогащения вольфрамсодержащих руд, особенно в условиях

необходимости снижения затрат и повышения экологической безопасности процесса.

Изучение взаимодействия реагентов с минеральной поверхностью в процессе флотации имеет существенное значение для повышения извлечения ценных компонентов в концентрат, улучшения качества концентратов, а также для изыскания новых реагентов и способов их применения для улучшения разделения минералов [62, 63].

Далее представлены результаты исследования по изучению механизма взаимодействия активных компонентов реагента-собирателя таллового масла, с минеральной поверхностью кальцийсодержащих вольфрамовых минералов.

Исследования проводили методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Для надежности идентификации отдельных компонентов смеси запись спектров производилась в растворе дейтерированного хлороформа ($CDCl_3$), так как именно в этом растворителе представлены данные спектров ЯМР индивидуальных соединений (смоляных, жирных кислот и стеринов) в базе данных органических соединений National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).

Составы талловых масел напрямую зависят от вида перерабатываемой древесины, ее породы, географической широты произрастания, времени заготовки, продолжительности и способа хранения древесного сырья и других сырьевых факторов [64, 65].

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [66, 67, 68] были исследованы пять образцов таллового масла, различной степени переработки.

Основные компоненты таллового масла – жирные кислоты (предельные и непредельные), смоляные кислоты, нейтральные вещества (омыляемые и неомыляемые компоненты).

Жирные кислоты представлены в основном предельными (стеариновая, пальмитиновая) и непредельными (олеиновая, линолевая, линоленовая) кислотами.

Основной составляющей смоляных кислот (до 75 %) является смесь абиединовой и дегидроабиединовой кислот.

Нейтральные компоненты таллового масла – стерины – природные соединения, производные стероидов, относятся к группе стероидных спиртов, естественным образом присутствующих в растениях. В основе структуры растительных стеринов (фитостеролов) лежит насыщенный тетрациклический углеводород стеран, содержащий гидроксильную группу. Полученные спектральные данные компонентного состава образцов 1-5 представлены в таблице 3.5.

Для исследований был принят образец №5 – сырое талловое масло производства СЦКК (Селенгинск). Выбор данного образца обоснован ранее проведенными исследованиями по флотационному обогащению.

С целью выявления активных компонентов таллового масла при контакте с поверхностью кальцийсодержащего вольфрамового минерала [69, 70, 71, 72] было проведено моделирование процесса флотации в лабораторных условиях с одним из отличившихся испытуемых талловых масел.

Для модельного эксперимента на основе ранее проведенных работ [73, 74] был разработан реагентный режим для исследуемой руды. Схема проведения модельного опыта приведена на рисунке 4.1.

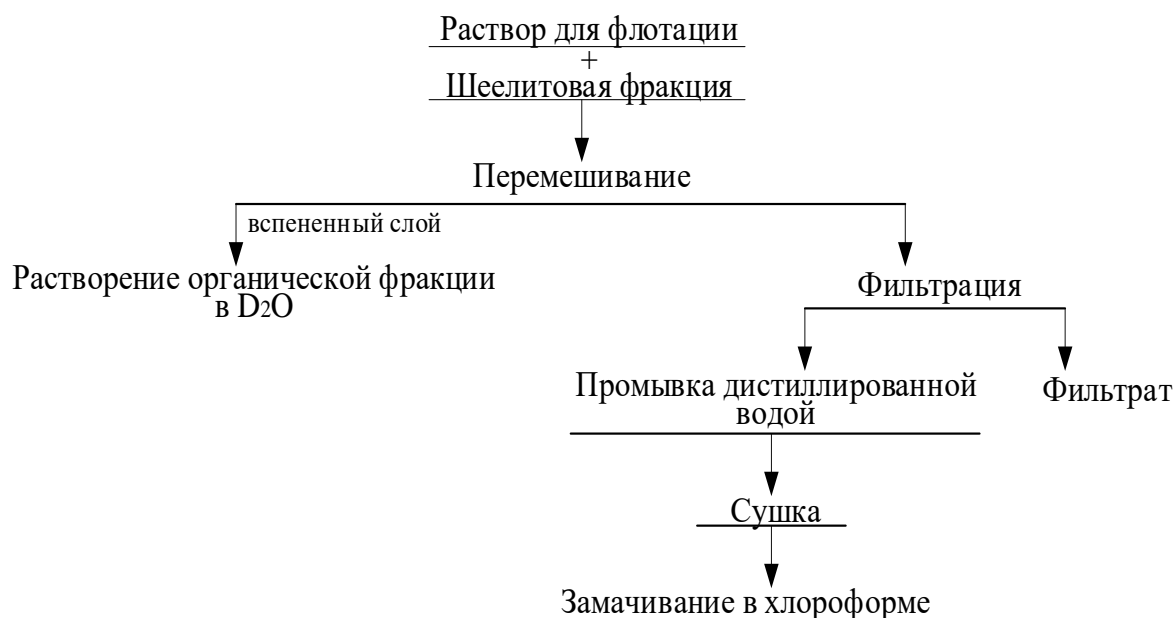


Рисунок 4.1 – Схема проведения модельного опыта флотации

Шеелитовую фракцию агитировали в ранее приготовленном растворе, состоящем из дистиллированной воды с добавлением 5 % омыленного таллового

масла. В ходе интенсивного перемешивания на поверхности пульпы образовывалась устойчивая пена. Верхний слой отбирался, высушивался и растворялся в дейтериевой тяжелой воде. Водный раствор, в котором проводили флотацию, фильтровался от оставшейся шеелитовой фракции, которую после промывали дистиллированной водой, сушили и замачивали в хлороформе.

Спектр ЯМР ^1H (рисунок 4.2) показывает, что 5 % раствор омыленного таллового масла с добавлением дистиллированной воды содержит характерные сигналы протонов при двойной связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ ненасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот, метиленовых групп в α -положении при карбоксиле $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (2.6-2.4 м.д.), метиленовых групп в β -положении (1.7-1.6 м.д.), метиленовых групп, находящихся при метиновых с двойной связью $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (2.4-2.3 м.д.), метиленовых групп, располагающиеся между метиновыми с двойной связью $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (2.7-2.6 м.д.), метиленовых групп углеводородной цепи $(-\text{CH}_2)_n$ (1.4-0.9 м.д.), а также метильных групп $-\text{CH}_3$ (0.9-0.7 м.д.).

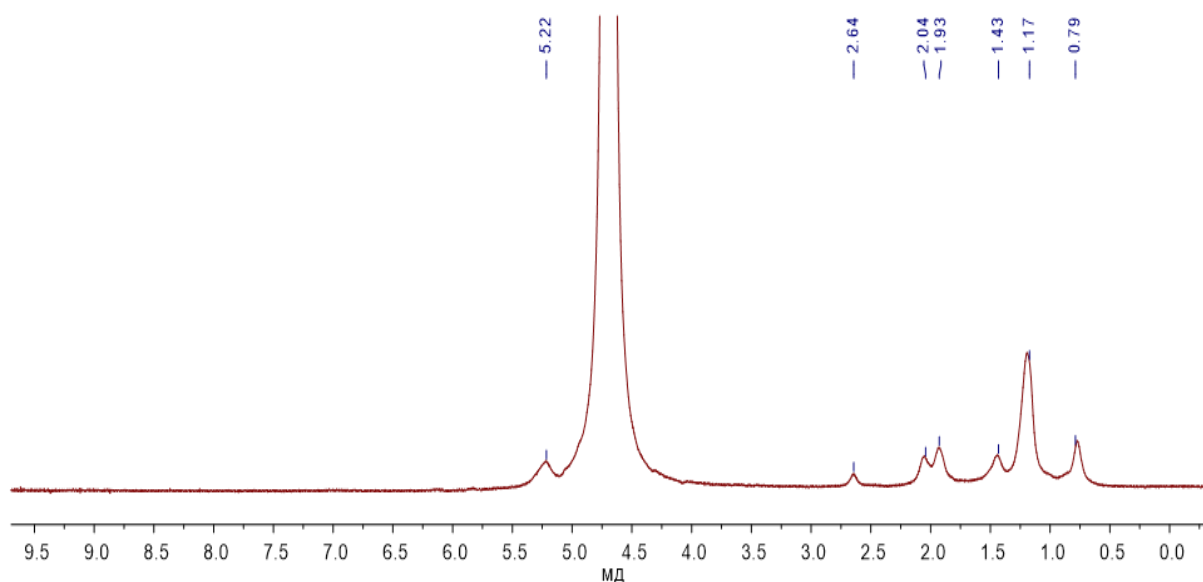


Рисунок 4.2 – Спектр ЯМР ^1H 5 % раствора омыленного таллового масла в H_2O (4.6 м.д. – сигнал растворителя)

Для проверки соотношения насыщенных и ненасыщенных кислот в омыленном состоянии был записан спектр ЯМР ^{13}C этого раствора (рисунок 4.3).

Наличие сигналов в области 130-127 м.д. подтверждает присутствие ненасыщенных и полиненасыщенных кислот.

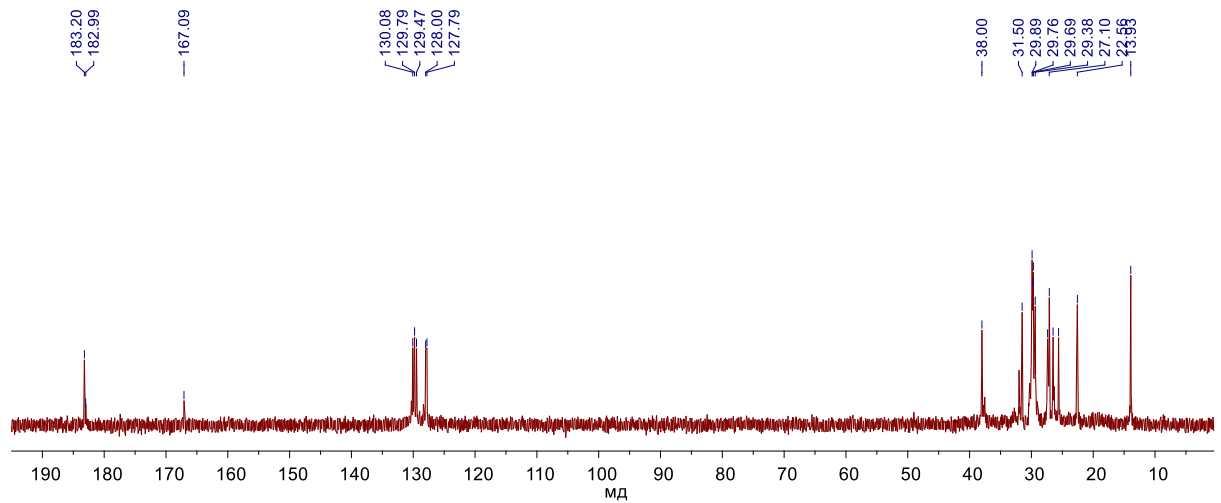


Рисунок 4.3 – Спектр ЯМР ^{13}C 5% раствора омыленного таллового масла в H_2O

Спектр ЯМР ^1H водного раствора, в котором проводилась флотация, представлен на рисунке 4.4. Сравнивая спектр водного раствора после флотации со спектром 5% раствора омыленного таллового масла (рисунок 4.2), можно отметить, что интегральные интенсивности другие. Исходя из интенсивности сигнала 2.5 м.д. можно считать, что содержание полиненасыщенных кислот уменьшилось. Вероятно, что часть полиненасыщенных кислот осталась на минеральной поверхности.

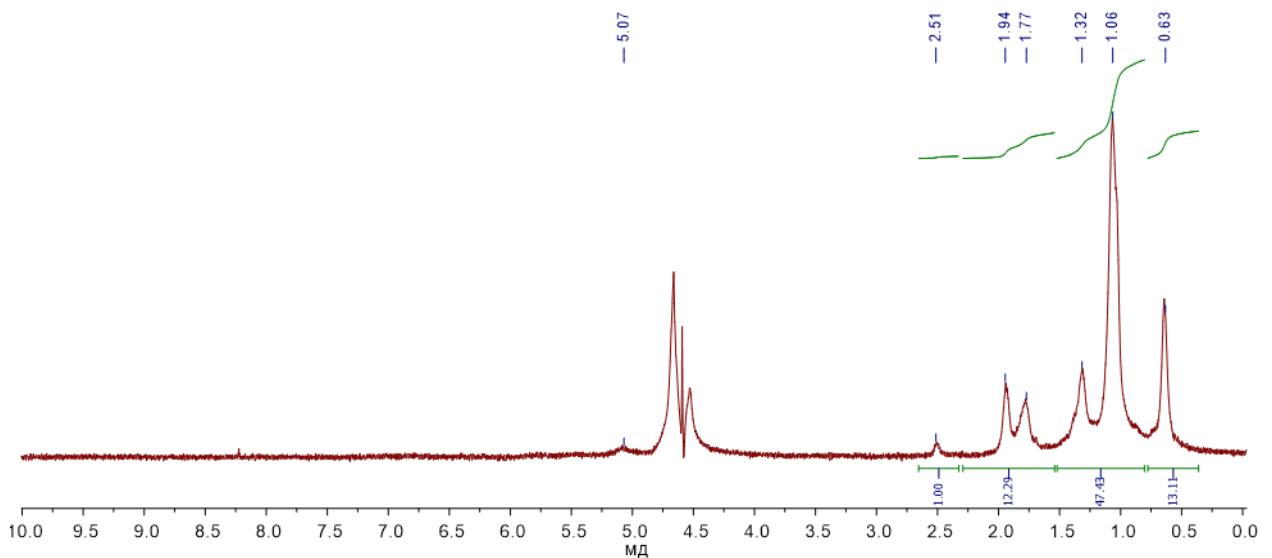


Рисунок 4.4 – Спектр ЯМР ^1H раствора омыленного таллового масла в H_2O после флотации (сигнал растворителя подавлен)

Спектр ЯМР ^1H органической фракции, смытой с минерала приведен на рисунке 4.5.

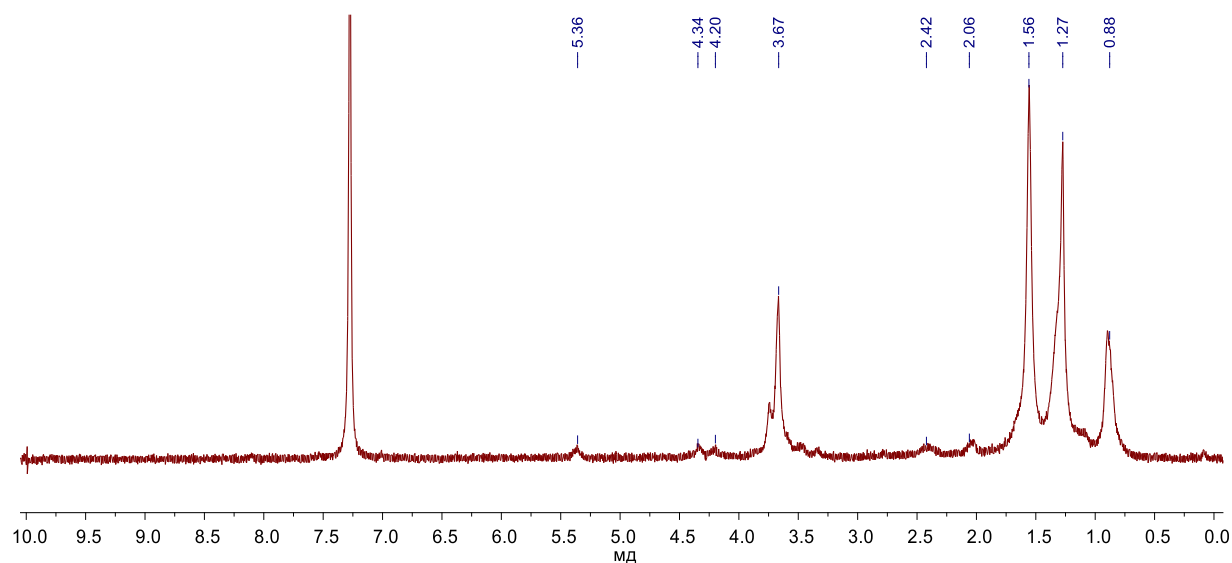


Рисунок 4.5 – Спектр ЯМР ^1H органической фракции, смытой с минерала (сигнал растворителя CHCl_3 7.27)

В спектре (рисунок 4.5) наблюдается сигнал 3.67 м.д., относящийся к метиленовым группам в α -положении при карбоксиле $-\text{CH}_2-\text{COO}$. Смещение сигнала в слабое поле вызвано перераспределением заряда. Наличие сигналов 5.36, 4.34, 4.20 свидетельствует о присутствии ненасыщенных жирных кислот. Доля этих кислот совсем незначительная порядка 5 %.

Делая вывод по рисункам 4.4 и 4.5, можно предположить, что полиненасыщенные кислоты, оставшиеся на поверхности, которые не смылись с минерала, закрепились на ней за счет химических связей, образовавшихся на границе раздела. А как известно, хемосорбция анионов и катионов протекает лучше, когда они образуют соответственно с катионом или анионом кристаллической решетки труднорастворимые или комплексные соединения [50, 75].

Для достижения кондиционных характеристик черновых вольфрамовых концентратов используется пропарка по методу Петрова [76]. Этот процесс осуществляется в среде жидкого стекла при плотности обрабатываемого материала 60 % и температуре 80 °C. Продолжительность пропарки 60 минут.

В целях повторения полной технологии обогащения вольфрамовых кальцийсодержащих руд, на концентрате проведен модельный процесс пропарки [77]. Схема проведения модельного процесса приведена на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 – Схема проведения модельного процесса пропарки

Спектр ЯМР ^1H органической фракции, снятой с концентрата после пропарки представлен на рисунке 4.7.

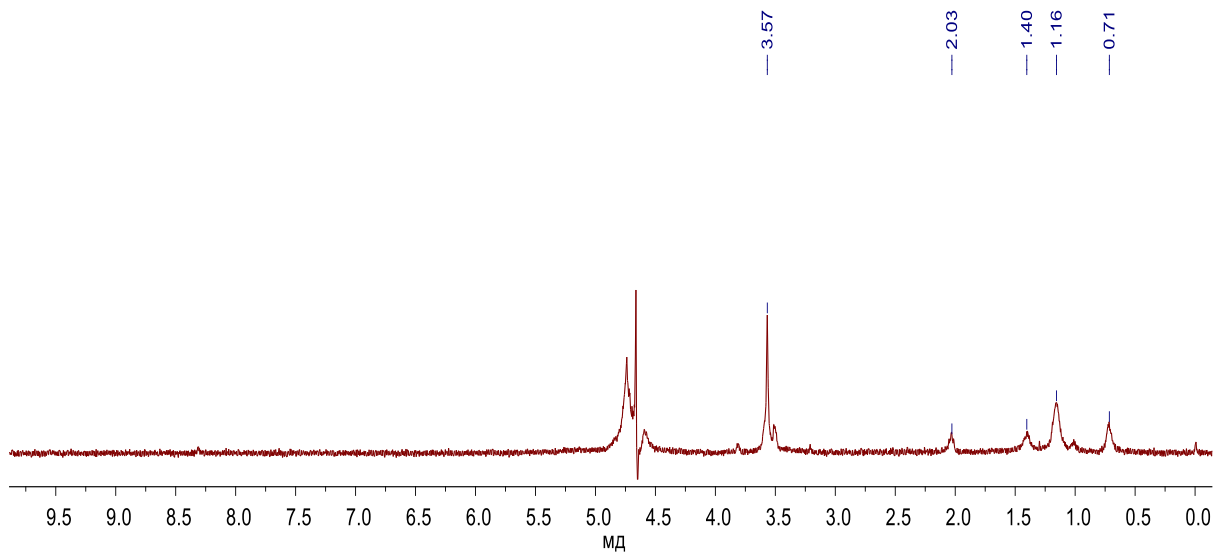


Рисунок 4.7 – Спектр ЯМР ^1H органической фракции, снятой с концентрата после пропарки

В спектре (рисунок 4.7), как и в случае хлороформа (рисунок 4.5) наблюдается сигнал 3.57 м.д., который ранее в омыленном талловом масле не проявлялся. По всей видимости, при экстракции с поверхности концентрата органические кислоты претерпевают химическую модификацию (автоокисление),

приводящую к появлению новых сигналов. Это может свидетельствовать о разрушении ранее образованных химических связей полиненасыщенных кислот с минеральной поверхностью.

При помощи сканирующего электронного микроскопа с блоком элементного анализа шеелитовая фракция была исследована до (рисунок 4.8) и после (рисунок 4.9) проведения флотации. По данным микроскопии концентрат представляет однородную фракцию размером 50 мкм с редкими включениями частиц размерами до 200 мкм.

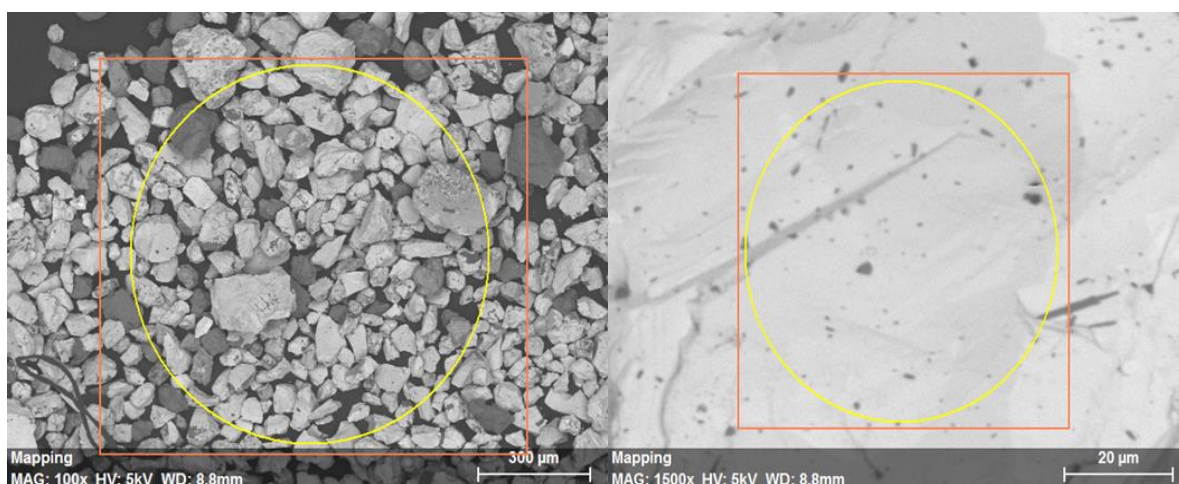


Рисунок 4.8 – Шеелитовая фракция до модельного опыта

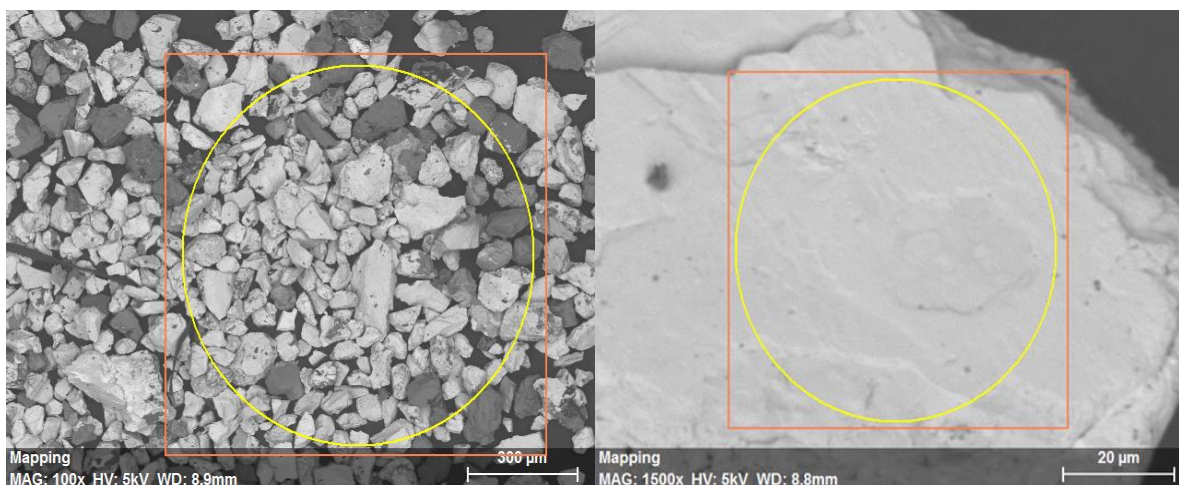


Рисунок 4.9 – Концентрат полученный после модельного опыта

Полученные данные элементного анализа, представленные в таблице 4.1, снятые в поле объектива, показывают, что доля углерода на поверхности

концентрата после флотации заметно увеличивается с 1,98 % до 2,1-2,3 %, что свидетельствует о наличии на поверхности частиц минерала органических компонентов. Высокое количество углерода 2,1-2,3 % обусловлено соотношением весовых масс исходной шеелитовой фракции и флотоконцентрата, и тем не менее может свидетельствовать о наличии его на поверхности.

Таблица 4.1 – Элементный анализ концентрата до и после модельного опыта

Элемент	Исходный концентрат (общий анализ, весовые %)	Концентрат после флотации (общий анализ, весовые %)
W	45,81	45,71
O	25,34	23,66
Ca	23,38	22,29
Fe	3,49	4,95
C	1,98	2,1-2,3

После проведения модельного опыта по флотации и увеличении полученного концентрата в 1500 раз, наблюдается заметное изменение структуры поверхности частиц. Это изменение, вероятно, связано с образованием на поверхности гидрофобной пленки, содержащей полиненасыщенные кислоты таллового масла, которая в свою очередь способствует сглаживанию шероховатостей. Эти компоненты вероятно хемосорбционно закрепились на минеральной поверхности.

4.2 Разработка метода кондиционирования оборотной воды при флотации кальцийсодержащих вольфрамовых руд

Жидкое стекло широко применяется в качестве эффективного реагента-депрессора при флотационной переработке кальцийсодержащих вольфрамовых руд. Его способность селективно подавлять нежелательные минералы обеспечивает высокие технологические показатели разделения. Однако существенным ограничением данного реагента является необходимость его применения в значительных концентрациях, что приводит к накоплению в оборотной воде трудноудаляемых примесей – карбонатов и силикатов [78, 79]. Эти соединения нарушают химический состав циркулирующей среды, препятствуя

стабильной работе флотационной схемы и делают невозможным внедрение замкнутого водооборота. В связи с этим актуальной задачей является поиск оптимального способа кондиционирования оборотной воды, обеспечивающего стабильные показатели обогащения в условиях замкнутого водооборота.

Для поиска пути решения проблемы был применен трехэтапный эксперимент, включающий на первом и втором этапах поиск оптимальной области концентраций методом математического планирования [80, 81]. Для построения эмпирического уравнения отклика был использован ортогональный центрально-композитный план второго порядка [82, 83]. Этот подход позволил, помимо основной задачи (поиск области оптимальных концентраций), оценить характер проведения процесса флотации и тип влияния на него основных примесей (карбонаты, силикаты). Третий этап включал определение предельных концентраций примесей.

При проведении работы, в подготовленных пробах модельных вод, корректировали водородный показатель до значения рН 8,5 соляной кислотой. Флотация с использованием модельных вод проводилась в присутствии реагента-собирателя таллового масла. Для оценки эффективности процесса использовались значения общего извлечения полезного компонента рассчитанное по хвостам.

4.2.1 Определение оптимальной области концентраций силикатов и карбонатов в процессе флотации

С целью поиска и достоверного выявления фактического влияния примесей, в матрицу планирования были внесены изменения в части снижения концентраций карбонатов и силикатов.

Матрица планирования эксперимента представлена в таблице 4.2.

Значения коэффициентов полинома в безразмерном масштабе приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.2 – Матрица планирования эксперимента и значения извлечения ценных компонентов

№	Варьирование параметров		Концентрация, г/л		Извлечение, %
	NaHCO ₃	Жидкое стекло	NaHCO ₃	Жидкое стекло	WO ₃
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	
1	-1	-1	0,05	0,51	74,23
2	1	-1	0,11	0,51	6,92
3	-1	1	0,05	2,05	3,79
4	1	1	0,11	2,05	6,60
5	-1	0	0,05	1,28	5,52
6	1	0	0,11	1,28	11,56
7	0	-1	0,08	0,51	20,03
8	0	1	0,08	2,05	3,88
9	0	0	0,08	1,28	10,95
10	0	0	0,08	1,28	21,52
11	0	0	0,08	1,28	8,37

Таблица 4.3 – Значения коэффициентов уравнения отклика (область средних концентраций примесей)

Коэффициенты полинома	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ *X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²
Извлечение шеелита	5,021	-9,744	-14,484	17,533	6,483	9,898

После оценки коэффициентов по критерию Стьюдента [84] и исключения статистически незначимых значений, получено следующее уравнение:

$$WO_{3\%} = 5,021 - 14,484 \cdot X_2 + 17,533 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (2)$$

При проверке адекватности полученного уравнения реальными значениями извлечения по критерию Фишера [85], выявлено, что уравнение 1 – адекватно.

Уравнение в натуральном масштабе имеет вид:

$$WO_{3\%} = 116,825 - 1082,091 \cdot NaHCO_3 - 87,162 \cdot Ж. С. + 843,593 \cdot NaHCO_3 \cdot Ж. С. \quad (3)$$

где $NaHCO_3$ – концентрация гидрокарбоната натрия в оборотной воде, г/л;

Ж. С. – концентрация жидкого стекла в оборотной воде, г/л;

Полученное уравнение является линейным, что позволяет значительно упростить дальнейшие исследования, и принимать, в первом приближении, взаимодействие компонентов изучаемой системы, подчиняющиеся этому закону.

Экстраполяция полученного уравнения в графическом виде, представлена на рисунке 4.10. В легенде приведена условная степень водооборота, выраженная в предельной концентрации гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) (г/л).

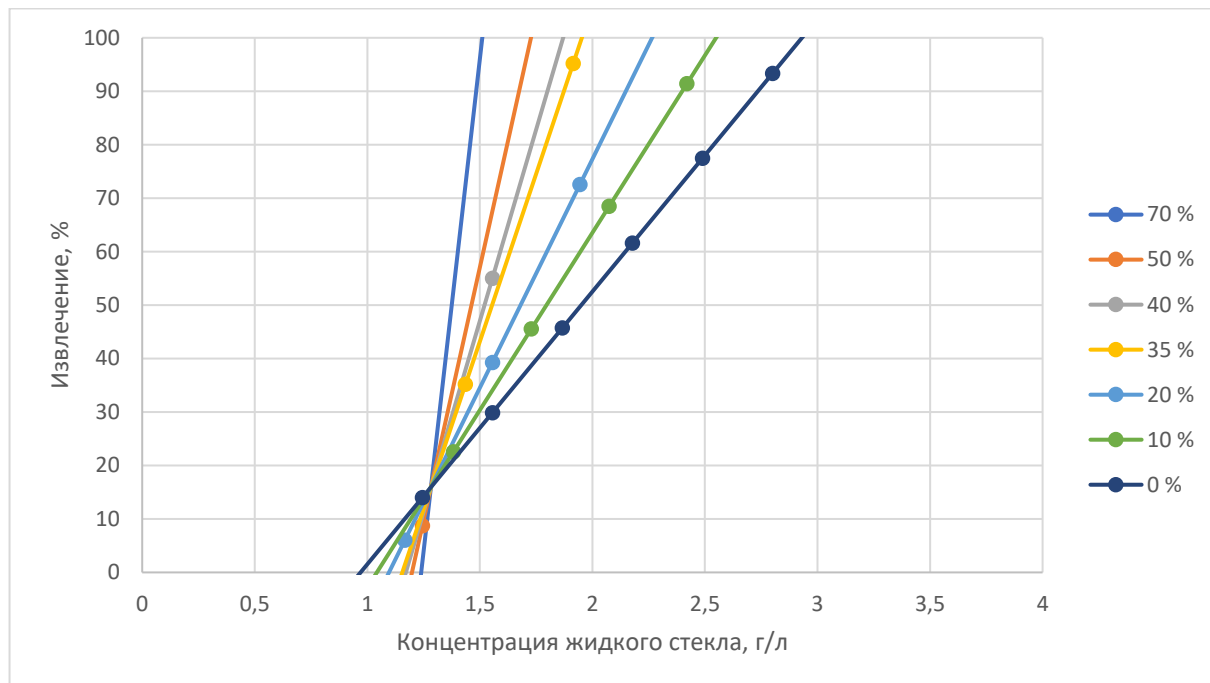


Рисунок 4.10 – Зависимость извлечения шеелита от содержания жидкого стекла в оборотных водах при различных концентрациях соды

Проведенные исследования позволили локализовать область концентраций примесей (гидрокарбоната натрия и жидкого стекла) при которых происходит «перелом» процесса основной флотаций со снижением извлечения.

Определено, что основной мешающей примесью является жидкое стекло.

Гидрокарбонат натрия (сода) не оказывает выраженного негативного влияния. По этой причине ее концентрация была зафиксирована на уровне 0,54 г/л, что соответствует накоплению этого компонента при использовании оборотных вод 70 %.

4.2.2 Определение пороговых концентраций примесей для обеспечения эффективных показателей флотации в условиях замкнутого цикла

В выбранной области были проведены две серии экспериментов. Содержание солей в модельных водах, использованных на флотации, и полученное извлечение, представлено в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Изучение влияния содержания солей в модельных водах на извлечение триоксида вольфрама

№	Концентрация, г/л		Извлечение, %
	NaHCO ₃	Жидкое стекло	
Степень водооборота -70 %			
1	0,540	3,0	8,91
2	0,540	1,0	8,74
3	0,540	0,5	20,64
4	0,540	0,25	93,39
5	0,540	0,1	95,32
6	0,540	0,0	95,86
Степень водооборота -35 %			
7	0,252	3,0	11,34
8	0,252	1,0	9,22
9	0,252	0,5	19,42
10	0,252	0,25	89,98
11	0,252	0,1	95,71
12	0,252	0,0	95,82

Полученные результаты в графическом виде представлены на рисунке 4.11.

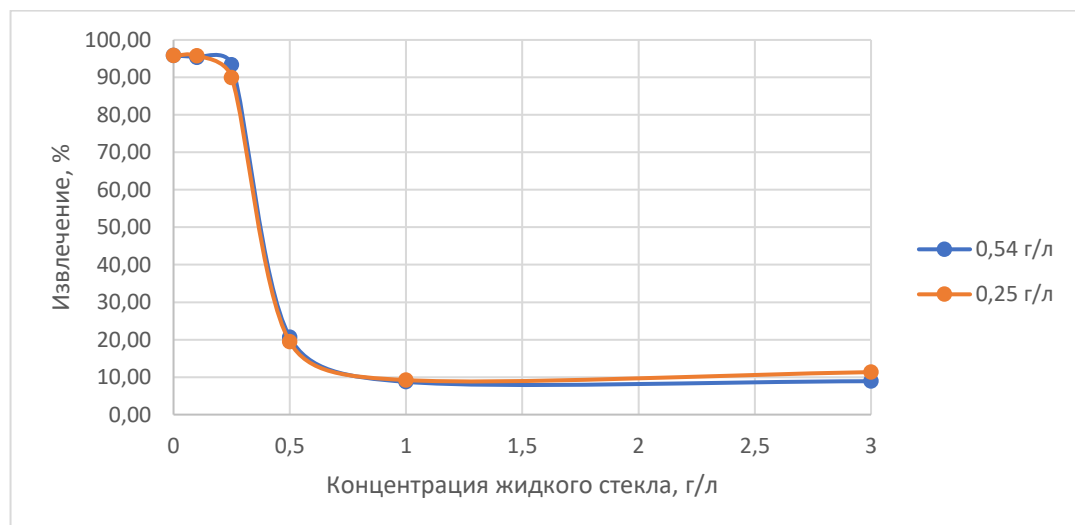


Рисунок 4.11 – Влияние содержания солей в модельных водах на извлечение триоксида вольфрама

Тренд области снижения извлечения имеет вид:

для концентрации $\text{NaHCO}_3 - 0,54 \text{ г/л}$

$$\text{WO}_3 = -1330,9 \cdot \text{Ж.С.}^3 + 436,02 \cdot \text{Ж.С.}^2 - 35,729 \cdot \text{Ж.С.} + 95,864 \quad (4)$$

для концентрации $\text{NaHCO}_3 - 0,25 \text{ г/л}$

$$\text{WO}_{3, \%} = -923,29 \cdot \text{Ж.С.}^3 + 174,64 \cdot \text{Ж.С.}^2 - 9,3009 \cdot \text{Ж.С.} + 95,817 \quad (5)$$

Результат определения пороговой концентрации силикатов при эффективном извлечении WO_3 представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Изучение влияния содержания гидрокарбоната натрия на пороговые концентрации силикатов

Показатель	Значение	
Гидрокарбонат натрия, г/л	0,54	0,25
Жидкое стекло, г/л	0,28	0,23
Кремний, мг/л	94,88	76,93

При увеличении концентрации гидрокарбоната натрия, предельная концентрация силикатов увеличивается. Зависимость представлена на рисунке 4.12.



Рисунок 4.12 – Влияние содержания гидрокарбоната натрия на пороговые концентрации силикатов

Увеличение концентрации гидрокарбоната натрия в водной среде может способствовать повышению растворимости за счет изменения рН и ионной силы раствора. Основные факторы:

- гидрокарбонат натрия является слабым основанием и при диссоциации может повышать рН раствора. При более высоком рН растворимость кремнекислоты и ее ионных форм возрастает, что способствует удержанию силикатов в растворе;

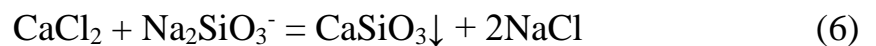
- ионы натрия и гидрокарбоната могут участвовать в образовании слабых комплексов с кремнекислотой, стабилизируя ее растворенные формы и препятствуя их полимеризации и выпаданию в осадок;

- с увеличением концентрации соды, возрастает общая ионная сила раствора, что может снижать активность отдельных ионов и тем самым увеличивать предельную концентрацию растворенных силикатов;

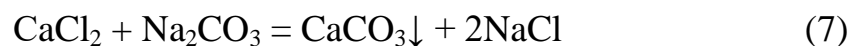
- при определенных условиях гидрокарбонат может препятствовать образованию полимерных форм кремнекислоты, которые обычно выпадают в осадок. Это способствует сохранению силикатов в мономерной растворенной форме.

4.2.3 Разработка метода кондиционирования оборотных вод

Для подготовки оборотных вод предлагается метод удаления кремния хлоридом кальция:



При кальций-хлоридной обработке растворы содержат значительное количество кальция, негативно влияющего на процесс флотации. Его удаление рекомендуется проводить с использованием щелочно-содового процесса:



Таким образом, при кондиционировании оборотных вод силикаты фактически заменяются на хлорид натрия.

Лабораторные исследования предлагаемого процесса проводились в два этапа:

- исследования эффективности удаления силикатов;
- исследования по удалению остаточной концентрации кальция.

Для изучения влияния регулирования содержания силикатов на качество оборотной воды проведено следующее. На первом этапе было изучено влияние pH на полноту осаждения кремния. Растворы, содержащие: 3,5, 5,2 и 10,3 г/л жидкого стекла, добавляли хлорид кальция с расходом по 100 % веществу: 4,2, 6,66 и 12,4 г/л соответственно. Выбранный расход соответствовал стехиометрическому соотношению: хлорид кальция/силикат ~ 100 %. Затем корректировался pH с помощью NaOH до заданного значения. Результаты представлены на рисунках 4.13 и 4.14.

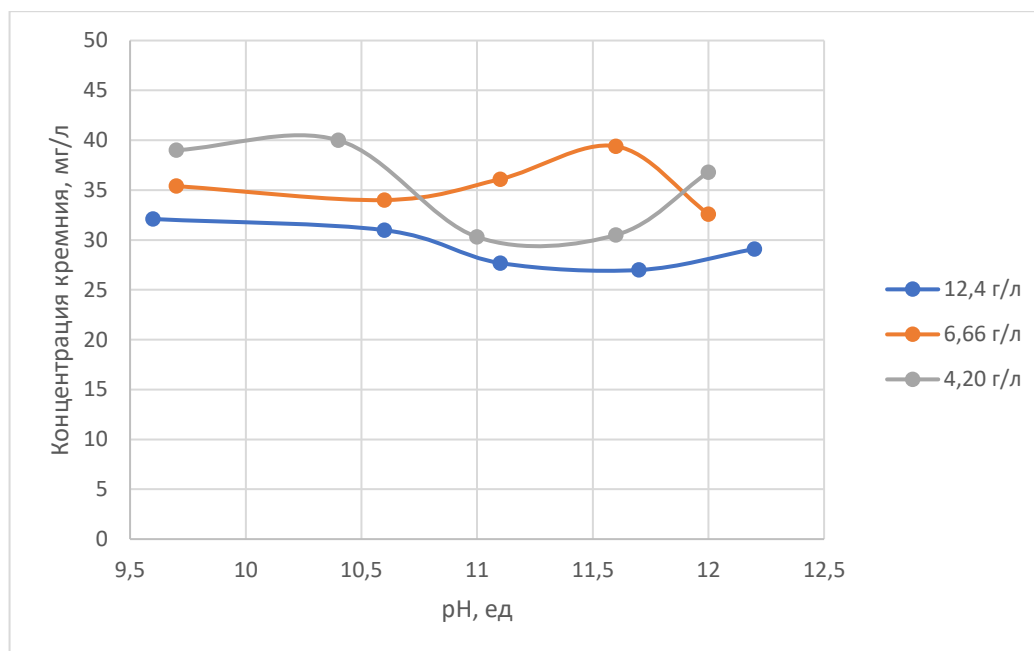


Рисунок 4.13 – Влияние pH среды при обработке хлоридом кальция на остаточную концентрацию кремния

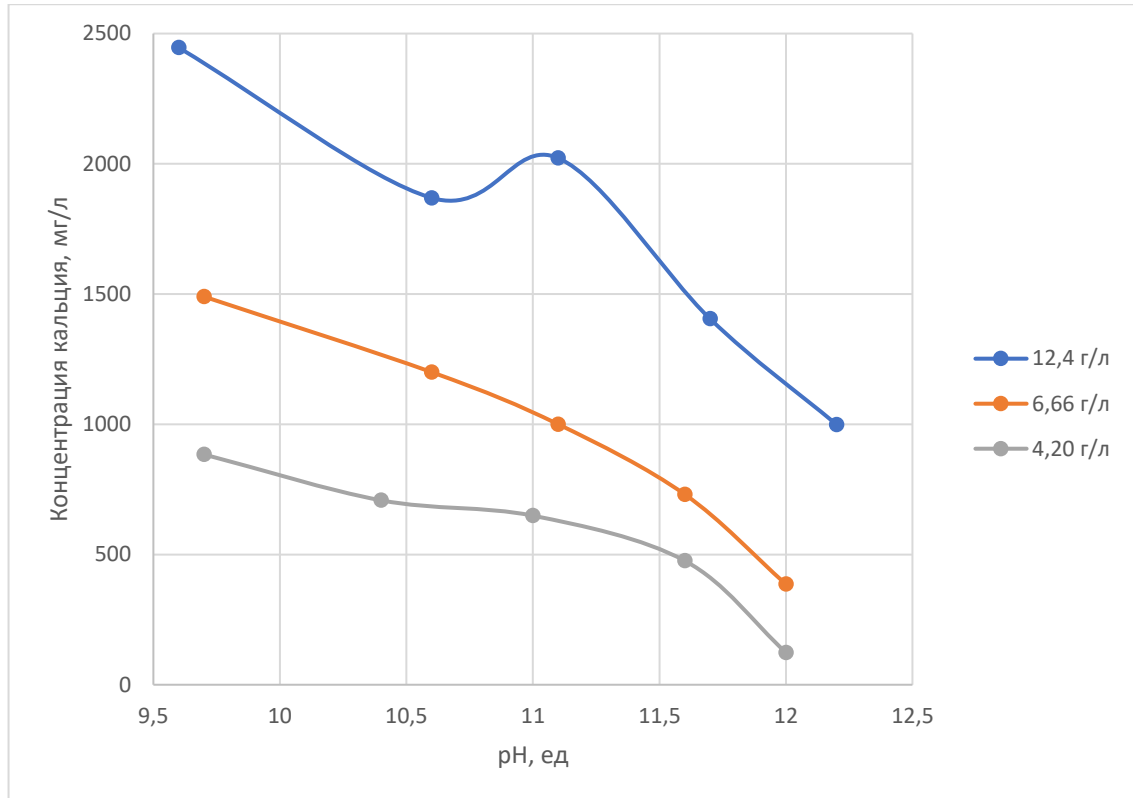


Рисунок 4.14 – Влияние pH среды при обработке хлоридом кальция на остаточную концентрацию кальция

Увеличение щелочности не позволяет значительно увеличить степень удаления кремния. «Естественного» pH вполне достаточно для успешного протекания процесса.

При кальций-хлоридной обработке остается значительное количество кальция. При увеличении pH часть его выводится в виде гидроксида, но в степени недостаточной для использования вод на основной флотации. Фактор защелачивания также не имеет решающего значения.

На втором этапе был определен оптимальный расход CaCl_2 . Для определения этого параметра был использован наиболее «экстремально» возможный режим, на полное соленакопление при степени водооборота 70 %. Раствор для проведения эксперимента имел концентрацию жидкого стекла 10,3 г/л. Хлорид кальция вводился в мольном соотношении – 1,0; 0,75; 0,5 и 0,25. pH раствора не корректировалась. Результаты представлены на рисунках 4.15 и 4.16.

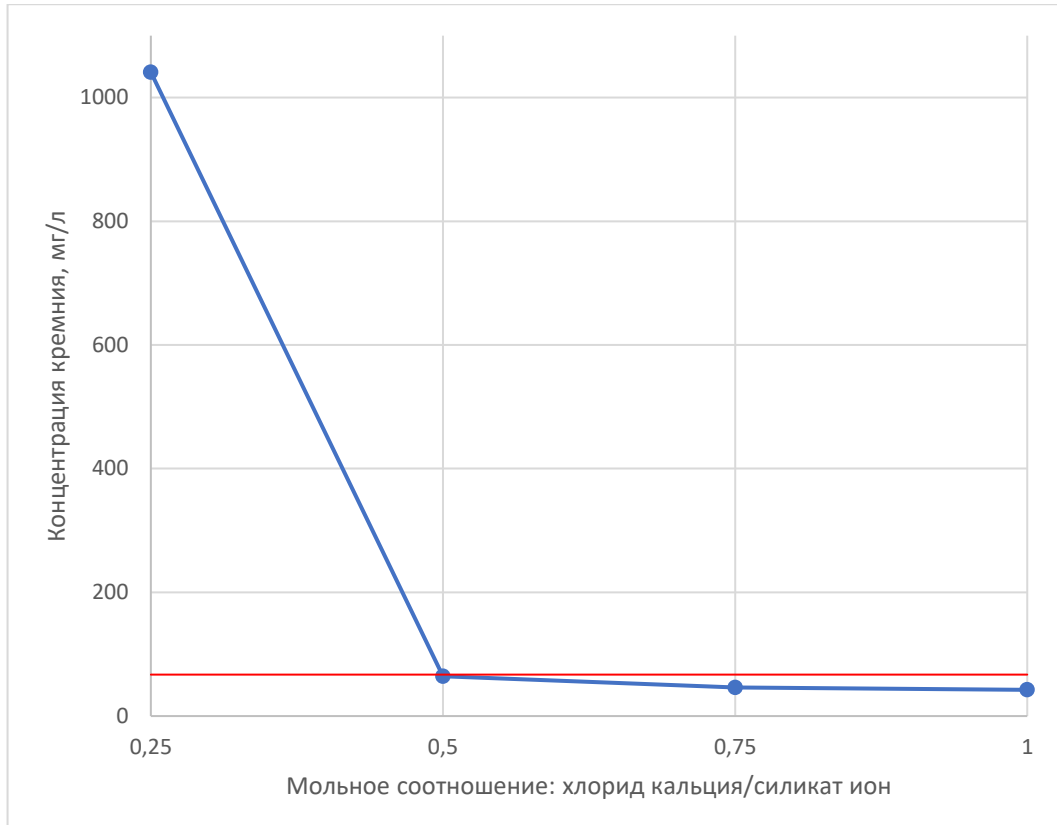


Рисунок 4.15 – Влияние расхода хлорида кальция на остаточную концентрацию кремния (красная линия – предельная концентрация)

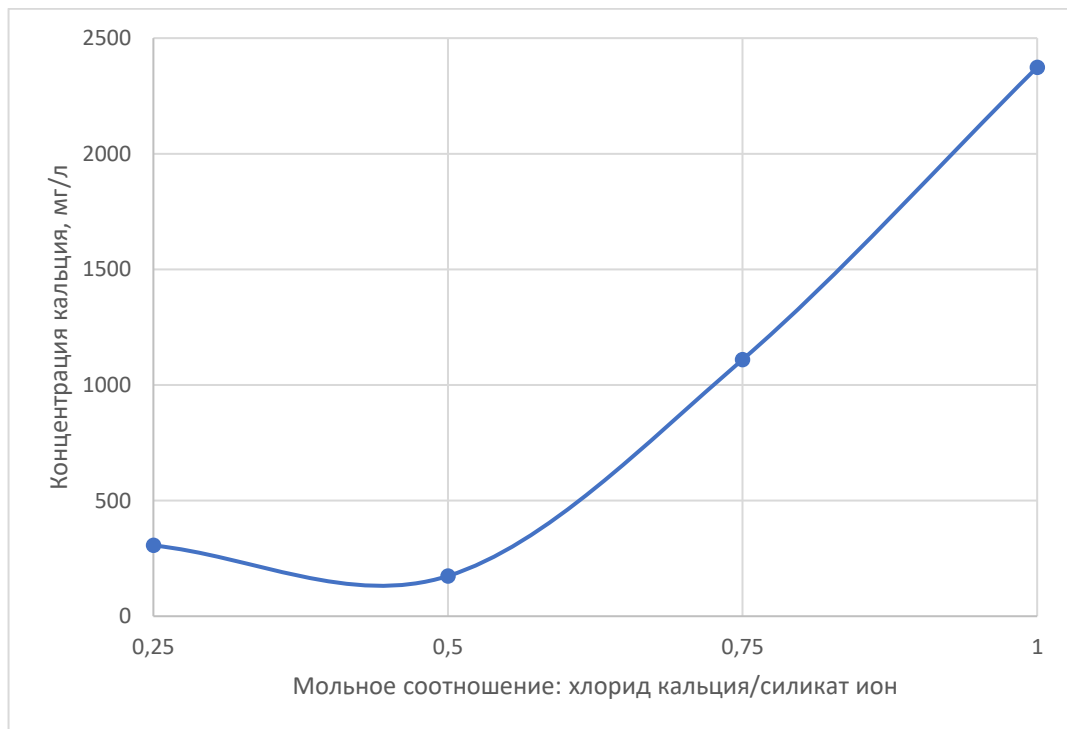


Рисунок 4.16 – Влияние расхода хлорида кальция на остаточную концентрацию кальция

Для удаления кремния следует подавать хлорид кальция в мольном соотношении 0,6-0,75. При этом гарантировано достигается предельная концентрация Si в оборотных водах.

Ранее на этапе изучения соленакопления было установлено, что для использования вод в обороте необходимо обеспечить содержание Ca в них на уровне 20 мг/л. Соответственно, растворы после удаления кремния нуждаются в умягчении. В связи с чем изучено влияние регулирования содержания кальция на качество оборотной воды. Эту операцию предлагается проводить с использованием содово-щелочной технологии (рис.4.14).

Предполагается, что на кондиционирование будет каждый раз поступать весь объем вод, соответственно содержание жидкого стекла в них ожидается на уровне 3,0 г/л. По этой причине тестовые опыты проводили на этой концентрации.

В раствор жидкого стекла (3,0 г/л) подавали хлорид кальция с расходом 2,48 г/л (стехиометрия ~ 0,6). После образования осадка раствор подщелачивали NaOH до pH – 11,48. Расход NaOH составил 0,36 г/л. Подготовленные таким образом воды обрабатывались различным количеством гидрокарбоната натрия. Расходы реагента, представлены в таблице 4.6. Далее раствор фильтровали и анализировали на кальций. Результаты представлены на рисунке 4.17.

Таблица 4.6 – Расходы гидрокарбоната кальция

NaHCO ₃ , г/л	3,2	2,8	2,3	1,8	1,4	0,9
Стехиометрия на введенный хлорид кальция, %	175	150	125	100	75	50

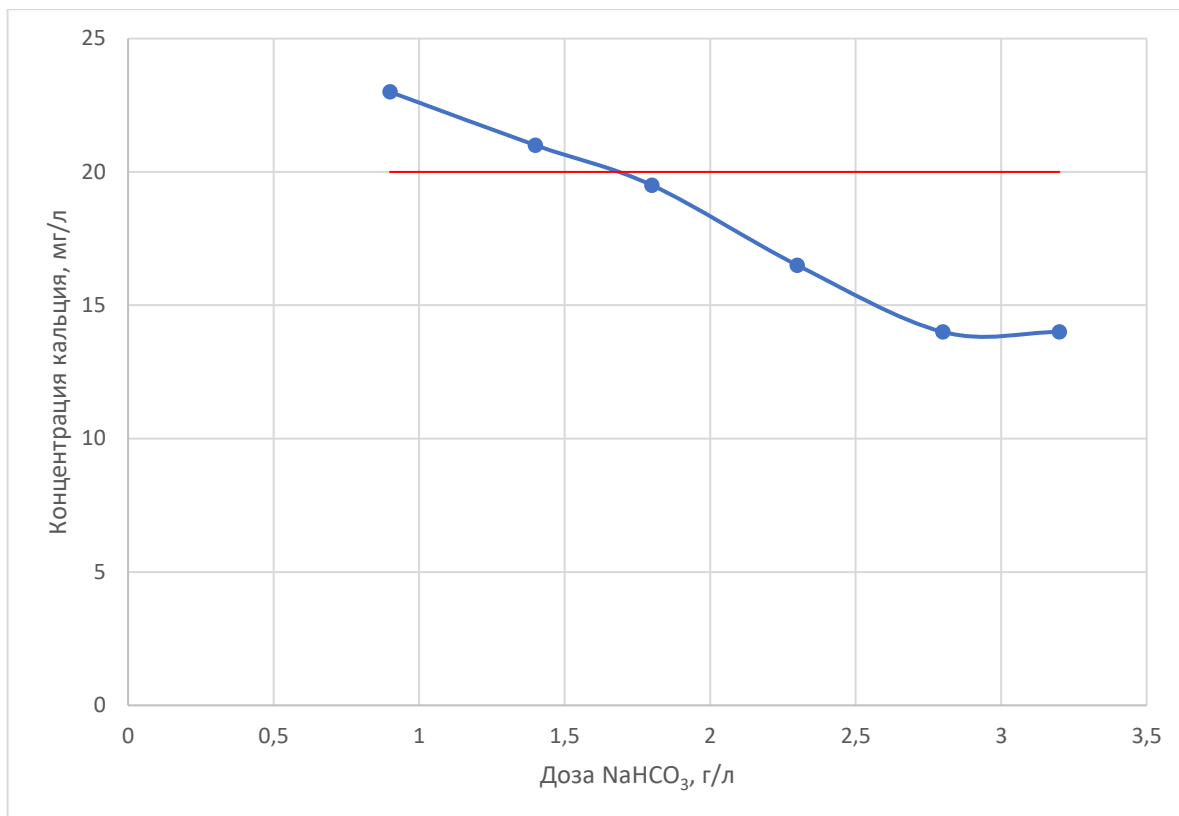


Рисунок 4.17 – Влияние расхода NaHCO₃ на остаточную концентрацию кальция (красная линия – предельная концентрация)

Требуемая глубина удаления кальция достигается при расходе NaHCO₃ 1,8 г/л (стехиометрическое соотношение NaHCO₃/CaCl₂ – 1,0).

Лабораторные тесты по определению пригодности вод после их кондиционирования для вторичного использования

Для проверки возможности практического применения процесса были подготовлены модельные растворы, имеющие следующий состав:

1. Жидкое стекло – 3,0 г/л. Раствор моделирует концентрацию силикатов в «прямоточном режиме».
2. Жидкое стекло – 10,3 г/л. Раствор моделирует накопление кремния в режиме замкнутого водооборота (степень водооборота 70 %).

Обработку воды проводили по схеме, представленной на рисунке 4.18. Для увеличения достоверности пробы были продублированы.

Расходы реагентов, использованных при приготовлении модельных вод, используемых при флотационном обогащении приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Расход реагентов для приготовления модельных вод

Концентрация жидкого стекла, г/л	CaCl ₂ (100 %)	NaHCO ₃ (100 %)
кг/м ³ оборотных вод		
3,0	2,5	1,9
10,3	8,5	6,4
кг/т руды (при Ж:Т в хвостах 2,15)		
3,0	5,4	4,1
10,3	18,3	13,8

Полученные результаты представлены в таблице 4.8.

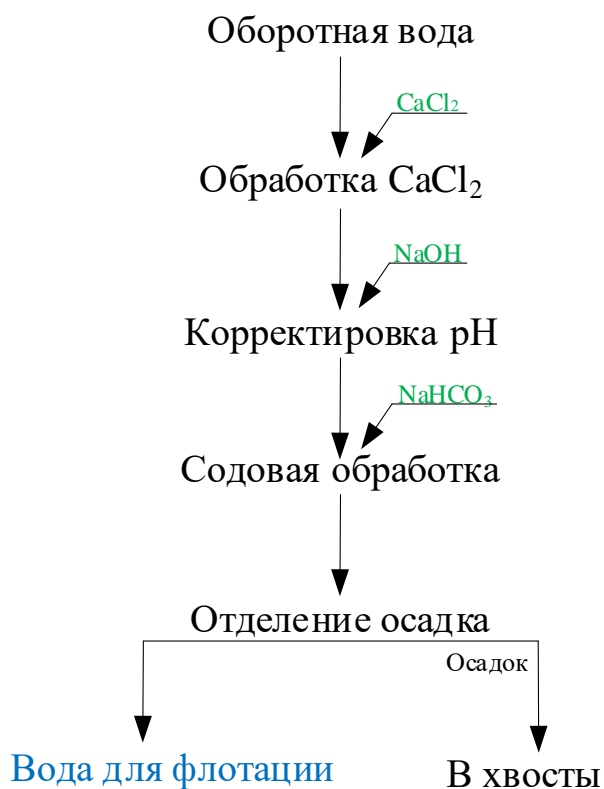


Рисунок 4.18 – Схема подготовки модельных вод для проведения флотации

Таблица 4.8 – Результаты флотации на модельных водах, подготовленных по схеме, представленной на рисунке 4.18

№	Исходная концентрация жидкого стекла, г/л	После обработки, мг/л		Извлечение, WO ₃ , %	Примечание
		Si	Ca		
1	3,0	106,0	21,00	90,19	Отделение осадка отстаиванием
2	10,3	105,0	24,00	90,22	Отделение осадка отстаиванием
3	3,0	106,0	21,00	89,99	Отделение осадка отстаиванием
4	10,3	232,0	4,29	47,89	Отделение осадка фильтрацией

При увеличении исходной концентрации жидкого стекла, а соответственно и возрастании содержания в водах хлоридов и натрия, существенного падения извлечения ценных компонентов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии негативного влияния этих ионов на процесс.

Примененная схема подготовки вод не позволяет удалить кремний до требуемого уровня, что приводит к снижению извлечения WO₃.

Остаточная концентрация кремния – извлечение, соответствует полученному ранее уравнению 3, что является дополнительным подтверждением корректности разработанной математической модели.

Примененная схема подготовки вод обеспечивает требуемую глубину удаления кальция (~ 20 мг/л).

Недостаточная глубина удаления кремния может быть связана с его вторичным растворением при проведении содово-щелочной обработки. Для проверки этого предположения, без изменения расходных коэффициентов реагентов, были подготовлены пробы вод по схеме, включающей отделение осадка после кальций-хлоридной обработки (рисунок 4.19).

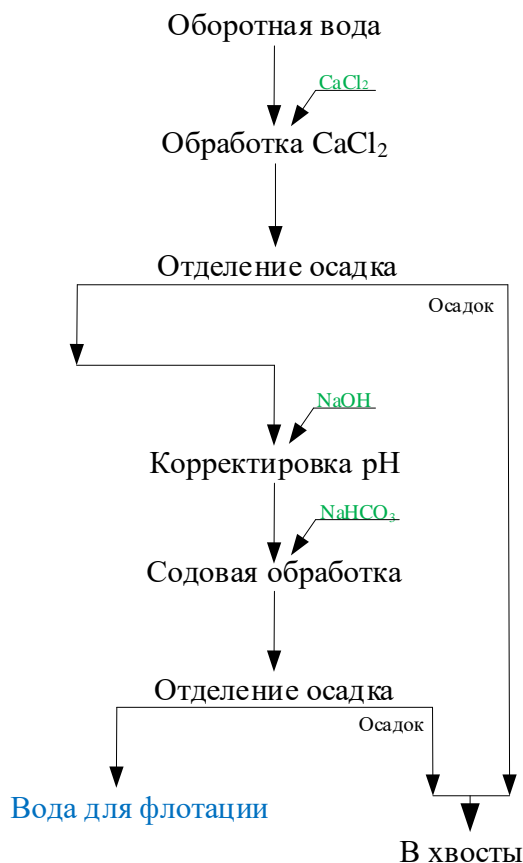


Рисунок 4.19 – Модернизированная схема подготовки вод для проведения флотации

Результаты флотационного обогащения с отделением осадка после кальций-хлоридной обработки, представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты флотации на модельных водах, по схеме, включающей отделение осадка после кальций-хлоридной обработки

№	Исходная концентрация жидкого стекла, г/л	После обработки, мг/л		Извлечение, WO ₃ %
		Si	Ca	
5	3,0	55,8	9,70	96,47
6	10,3	44,3	5,80	96,11

Введение операции отделения осадка после осаждения кремния позволило значительно снизить его концентрацию. При этом извлечение ценных компонентов при открытом режиме составило 96,47 % при моделировании накопления кремния в замкнутом цикле 96,11 %. Полученные показатели указывают на эффективность операции отделения осадка после кальций-хлоридной обработки.

4.3 Изучение влияния условий флотационного процесса на краевой угол смачивания минеральной поверхности

В условиях применения пропарки по методу Петрова следует обратить внимание на возможность осуществления замкнутого водооборота так как данный процесс подразумевает применение большого количества депрессора жидкое стекло, который может негативно влиять на процесс флотационного обогащения.

С целью определения влияния ионного состава оборотных вод на процесс флотационного обогащения проведены исследования по определению краевого угла смачивания.

Величина краевого угла в значительной степени зависит от способа подготовки рабочей поверхности исследуемого материала для измерения θ . В литературе известно два способа подготовки рабочей поверхности исследуемого материала: шлифование с тщательным промыванием образца водой [86, 87] и прессование предварительно измельченного в порошок монолита [88, 89, 90].

Рассмотрен экспериментальный метод оценки смачиваемости шеелитовой поверхности, приготовленной путем полировки поверхности монолита с тщательным промыванием образца дистиллированной водой с последующей обработкой минеральной поверхности омыленными растворами реагента-собирающего талловое масло различной концентрации, так как второй метод приготовления опытного образца оказался проблематичным для исследуемой руды ввиду просачивания жидкости через поры прессованного образца шеелитовой фракции. Рабочая поверхность исследуемого образца имеет редкие техногенные бороздки размером менее 0,05-0,1 мм, которые визуально не влияют на изменение исследуемого параметра, поэтому считаем поверхность гладкой. Имитация условий флотации заключается в составе капли, наносимой на минеральную поверхность.

Результаты величины краевого угла получены с помощью экспериментальной установки ОСА 15ЕС. Значения краевого угла определяли по

наклону касательной, проведенной в точке контакта трех фаз, при помощи программы SCA20 Software for OCA and PCA.

Размерный эффект смачивания определяли при обработке образца дистиллированной водой, 0,002, 0,004, 0,006 и 0,008% омыленными растворами таллового масла в условиях открытого цикла, замкнутого цикла водооборота.

Изучение влияния условий открытого цикла на смачиваемость минеральной поверхности

Для исследований в открытом цикле размерный эффект смачивания оценивали по капле дистиллированной воды, нанесенной в соответствии с методикой проведения исследования. Полученные данные в условиях открытого цикла представлены в таблице 4.10 и на рисунке 4.20.

Таблица 4.10 – Изменение краевого угла смачивания минеральной поверхности, обработанной реагентом собирателем, от времени контакта в открытом цикле с использованием дистиллированной воды

		Краевой угол смачивания θ , град										
Время контакта, мин		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Без реагента-собираателя												
Фиксация 1	Левый	89,3	81,2	79,1	76,8	74,5	71,9	69,3	66,2	63,5	60,8	57,8
	Правый	88,1	78,2	75,9	73,7	71,2	68,5	65,8	62,7	59,9	57,2	54,1
Фиксация 2	Левый	89,6	84,9	82,5	80,3	78,1	75,8	73,5	70,9	68,2	65,7	62,9
	Правый	90,7	84,6	81,9	79,6	77,3	74,9	72,5	69,8	67	64,3	61,3
Фиксация 3	Левый	86,8	76,4	73,4	71,2	68,8	66,4	63,8	61,1	58,3	55,4	52,4
	Правый	87,4	79,1	76,4	74,3	72,1	69,8	67,4	64,8	62,1	59,3	56,3
Среднее значение		88,65	80,73	78,20	75,98	73,67	71,22	68,72	65,92	63,17	60,45	57,47
Обработка 0,002 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	95,8	93,9	91,9	89,5	87,4	85,1	83,1	80,1	77	73,5	70,8
	Правый	95,8	94	92,1	89,7	87,6	85,3	83,3	80,4	77,4	73,9	71,2
Фиксация 2	Левый	98,2	96	94	91,9	89,8	87,3	84,9	82,4	79,4	76,2	73,5
	Правый	98,5	96,2	94,1	92,1	90	87,5	85,1	82,6	79,6	76,5	73,8
Фиксация 3	Левый	96,8	95,1	93,2	91	88,7	86,5	84	81,5	78,5	75,8	72,6
	Правый	96,6	94,8	92,9	90,7	88,5	86,3	83,6	81,1	78,1	75,5	72,3
Среднее значение		96,95	95,00	93,03	90,82	88,67	86,33	84,00	81,35	78,33	75,23	72,37
Обработка 0,004 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	93,6	92	90,5	88,4	86,4	84,4	82,3	79,8	77,5	75	72,6
	Правый	93,6	92,1	90,6	88,6	86,6	84,7	82,5	80	77,7	75,3	72,9
Фиксация 2	Левый	95,9	94,4	92,8	91,1	89,4	87,5	85,6	83,6	81,4	79	76,6
	Правый	96,2	94,6	93,1	91,4	89,7	87,9	86,1	84	81,9	79,5	77,1
Фиксация 3	Левый	96,8	94,9	93,3	91,4	89,5	87,5	86	83	80,4	77,6	74,9
	Правый	96,8	95	93,3	91,5	89,6	87,6	86,1	83	80,5	77,8	75,1
Среднее значение		95,48	93,83	92,27	90,40	88,53	86,60	84,77	82,23	79,90	77,37	74,87
Обработка 0,006 % раствором таллового масла												

		Краевой угол смачивания θ , град										
Время контакта, мин		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Фиксация 1	Левый	92,3	91,2	90	88	86,6	85,3	83,6	81,8	79,8	77,8	75,7
	Правый	92,8	91,8	90,5	88,5	87,2	86	84,3	82,5	80,5	78,5	76,5
Фиксация 2	Левый	93	91,6	90,2	88,5	86,9	85,3	83,3	81,4	79,5	77,4	75,1
	Правый	93,1	91,8	90,3	88,7	87,1	85,5	83,5	81,6	79,7	77,6	75,4
Фиксация 3	Левый	93,3	91,9	90,6	88,9	87,2	83,6	81,5	80,4	79,4	77,3	75
	Правый	93,4	92,1	90,7	89,1	87,4	83,8	81,7	80,7	79,6	77,5	75,2
Среднее значение		92,98	91,73	90,38	88,62	87,07	84,92	82,98	81,40	79,75	77,68	75,48
		Обработка 0,008 % раствором таллового масла										
Фиксация 1	Левый	91,1	90,3	89,5	87,9	86,4	84,7	83	82	81	76,8	74,5
	Правый	91,2	90,4	89,6	88,1	86,6	84,9	83,1	82,1	81,1	77	74,4
Фиксация 2	Левый	91,4	90,3	88,8	87,2	85,5	83,2	81,6	79,4	77,4	74,7	72,6
	Правый	91,2	90,1	88,6	87	85,3	83	81,3	79,2	77,2	74,6	72,5
Фиксация 3	Левый	90,4	89,5	87,9	86,4	84,6	82,9	80,3	78,6	76,5	74,2	71,7
	Правый	90,3	89,3	87,8	86,2	84,5	82,7	80,1	78,5	76,3	74	71,6
Среднее значение		90,93	89,98	88,70	87,13	85,48	83,57	81,57	79,97	78,25	75,22	72,88

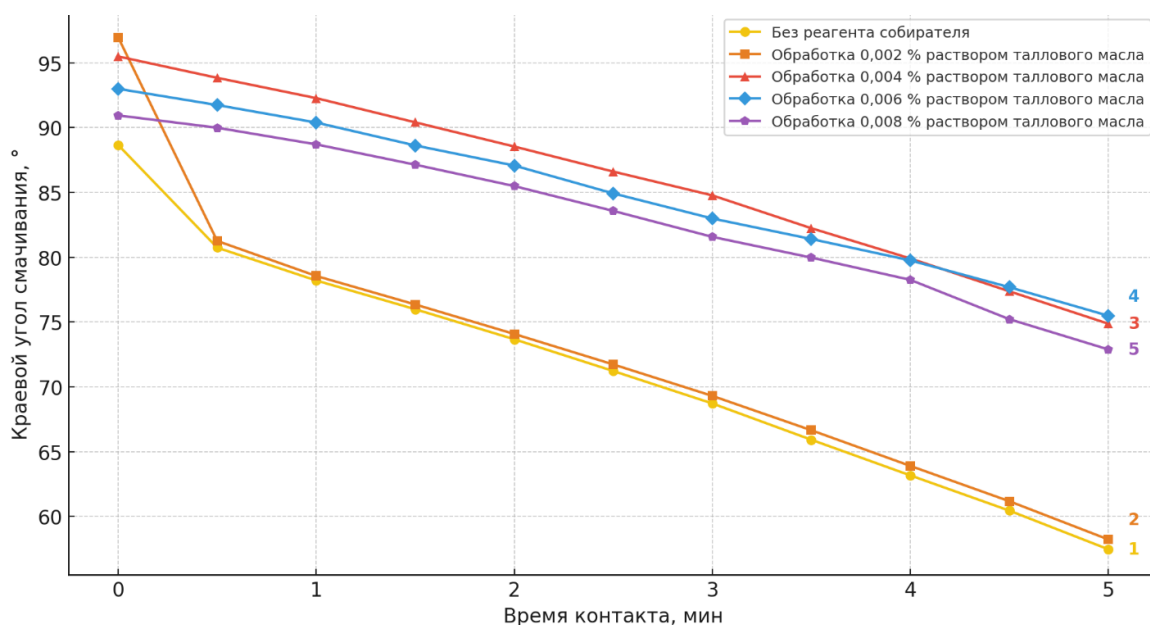


Рисунок 4.20 – Изменение краевого угла смачивания минеральной поверхности, обработанной раствором собирателя, от времени контакта для открытого цикла с использованием дистиллированной воды

Из полученных данных следует, что при контакте необработанной реагентом-собирателем минеральной поверхности с дистиллированной водой значения краевого угла смачивания с течением времени стремительно уменьшаются с 88,65 до 57,47 градусов (рисунок 4.20, кривая 1), что указывает на хорошее смачивание минерала дистиллированной водой и незначительную

возможность прилипания минерала к пузырьку воздуха в процессе флотационного обогащения.

Остальные кривые (рисунок 4.20, кривые 2-5) показывают более плавное снижение краевого угла смачивания с увеличением времени. В начальный момент времени краевой угол при обработке растворами таллового масла составляет от 90,93 до 96,95 градусов, по мере увеличения времени до 5 минут, краевой угол постепенно снижается от 75,48 до 72,37 градусов. С увеличением концентрации таллового масла краевой угол смачивания снижается быстрее, это указывает на менее эффективную работу собирателя при высоких концентрациях.

Изучение влияния условий замкнутого водооборота на смачиваемость минеральной поверхности

Краевой угол смачивания в условиях замкнутого цикла водооборота оценивали с помощью капли, искусственно обогащенной карбонатами и силикатами. Это обусловлено тем, что в замкнутом цикле водооборота карбонатные и силикатные анионы соды и жидкого стекла накапливаются и могут влиять на процесс обогащения.

Полученные данные в условиях замкнутого водооборота с наличием карбонатов и силикатов в капле, наносимой на минеральную поверхность представлены в таблице 4.11 и на рисунке 4.21.

Таблица 4.11 – Изменение краевого угла смачивания минеральной поверхности, обработанной раствором собирателя, с каплей, искусственно обогащенной карбонатами и силикатами от времени контакта

		Краевой угол смачивания θ , град										
Время контакта, мин		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Без реагента-собирателя												
Фиксация 1	Левый	50,7	43,3	38	33,6	29,8	26,8	24,4	21,9	19,4	16,9	14,4
	Правый	41	37,4	33,3	29,9	27,2	24,3	21,8	19,4	17	14,5	12,2
Фиксация 2	Левый	34,7	30,7	28,1	25,8	23,5	21,5	19,3	17,3	15,2	13,3	12,1
	Правый	32,8	29	26,4	23,9	21,7	19,6	17,6	15,5	13,4	11,5	9,8
Фиксация 3	Левый	31,5	28	25,8	23,9	21,9	19,8	17,7	15,5	13,4	11,5	10,3
	Правый	29,5	26,1	23,8	21,8	19,9	17,9	15,9	13,9	11,8	9,8	7,6
Среднее значение		36,70	32,42	29,23	26,48	24,00	21,65	19,45	17,25	15,03	12,92	11,07
Обработка 0,002 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	29,4	27,7	25,6	23,7	21,7	19,8	17,8	15,8	13,9	11,9	10,3
	Правый	25,3	24,9	23,1	21,4	19,6	17,8	16	14,2	12,4	10,7	8,9
Фиксация 2	Левый	26,8	25,3	23,3	21,6	19,6	17,6	15,5	13,5	11,5	9,9	7,5
	Правый	24,3	22,8	21	19,4	17,6	15,7	13,9	12	10,2	8,5	7,5
Фиксация 3	Левый	28,7	26,8	25	23,1	21	19,1	17,1	15,1	13,1	11,4	9,8
	Правый	26,2	24,5	22,7	20,9	19,1	17,3	15,4	13,6	11,7	10	8,2
Среднее значение		26,78	25,33	23,45	21,68	19,77	17,88	15,95	14,03	12,13	10,40	8,70
Обработка 0,004 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	59,4	45,4	38,3	35,3	33	30,7	28,2	25,8	23,1	20,7	18,5
	Правый	62,2	43,7	35,7	33,4	31,4	29,2	26,9	24,8	22,4	20,1	18,2
Фиксация 2	Левый	51,8	42,4	39,6	37,1	34,9	32,2	29,7	26,9	24,5	22	19,7
	Правый	51,7	38,4	36	33,5	31,5	29,2	27	24,6	22,5	20,4	18,4
Фиксация 3	Левый	61,5	52,9	45,2	41	38,2	35,1	32,3	29,7	26,9	25,3	22,8
	Правый	63,8	55	44,9	40,3	37,9	34,5	32	29,6	27	25,3	22,8
Среднее значение		58,40	46,30	39,95	36,77	34,48	31,82	29,35	26,90	24,40	22,30	20,07
Обработка 0,006 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	82,1	68,6	66	63,2	60,2	56,4	52,7	49,5	46,8	44	41,4
	Правый	81,4	66,9	64,6	61,7	59,1	56,3	51,9	48,6	45,8	43,1	40,4
Фиксация 2	Левый	79,6	75,7	71,7	65,8	63,8	61	58,5	55,9	53,1	49,9	46,7
	Правый	78,8	75,3	71,5	66,6	63,8	61	58,4	55,8	52,7	49,6	46,8
Фиксация 3	Левый	68,4	66	63,8	61,6	59,2	56,5	53,6	50,4	47,4	44,2	41
	Правый	66,4	63,9	61,7	59,4	57	54,3	51,3	48,2	45,3	42,2	39,1
Среднее значение		76,12	69,40	66,55	63,05	60,52	57,58	54,40	51,40	48,52	45,50	42,57
Обработка 0,008 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	73,4	68,6	64,7	61,2	59	56,8	54,5	51,5	48,9	46,3	43,6
	Правый	69,4	67,4	64,4	61,4	59	56,7	54,4	51,4	48,8	46,1	43,4
Фиксация 2	Левый	72,6	70,2	68,2	66	63,8	61,4	59	56,1	53,4	50,3	47
	Правый	72	70,1	68	65,8	63,5	61,1	58,6	55,7	53	49,9	46,7
Фиксация 3	Левый	70,9	68,7	66,6	64,4	62,1	59,7	57,1	54,5	51,3	48,2	45
	Правый	71	68,9	67	64,8	62,5	60	57,4	54,7	51,5	48,5	45,3
Среднее значение		71,55	68,98	66,48	63,93	61,65	59,28	56,83	53,98	51,15	48,22	45,17

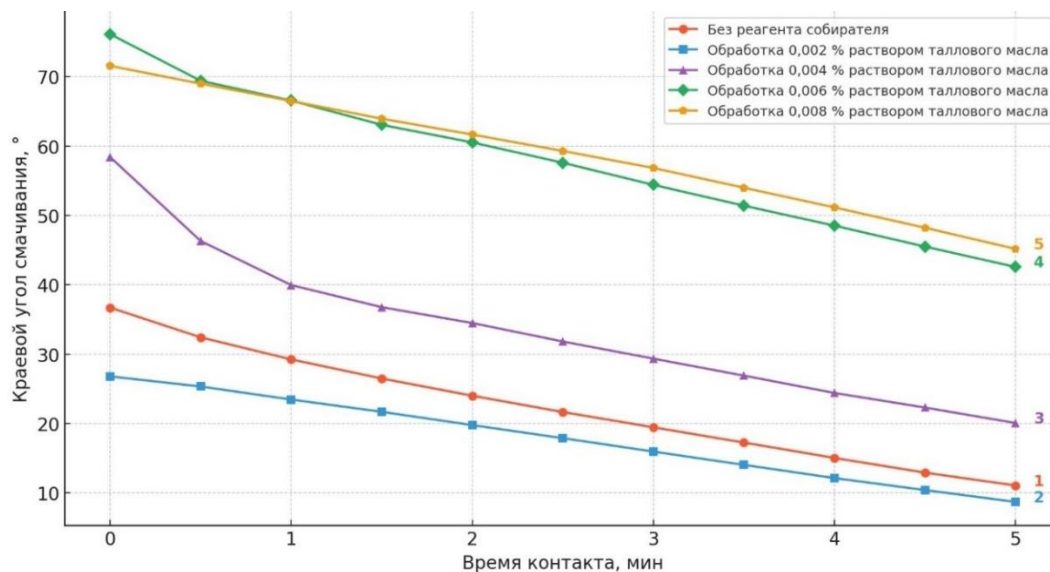


Рисунок 4.21 – Изменение краевого угла смачивания минеральной поверхности, обработанной раствором собирателя, с каплей, искусственно обогащенной карбонатами и силикатами от времени контакта

При контакте необработанной минеральной поверхности с каплей, искусственно обогащенной карбонатами и силикатами, видно, что величина краевого угла смачивания с течением времени стремительно снижается с 36,7 до 11,07, это указывает на полное смачивание минеральной поверхности (рисунок 4.21, кривая 1).

Обработанная реагентом-собирателем минеральная поверхность ведет себя схоже с необработанной при низких концентрациях реагента-собирателя. При более высоких концентрация реагента-собирателя значения размерного эффекта смачивания с течением времени изменяется от 73,83 до 43,87 градуса (рисунок 4.21, кривые 4-5 по среднему значению).

В условиях открытого цикла при использовании дистиллированной воды и обработке минеральной поверхности реагентом-собирателем, наблюдался стабильный краевой угол смачивания, обеспечивающий эффективное всплывание частиц. Стабильность процесса объясняется отсутствием конкурентных ионов, которые могли бы влиять на адсорбцию собирателя на поверхности минерала.

В условиях замкнутого водооборота с каплей, искусственно обогащенной карбонатами и силикатами, размерный эффект смачивания проявляется нестабильно, что приводит к снижению эффективности образования флотокомплекса и, как следствие, к уменьшению выхода полезного компонента в концентрат. Присутствие карбонатов и силикатов приводит к конкуренции за места адсорбции на поверхности минерала [91, 92, 93], снижая эффективность действия собирателя и препятствуя образованию устойчивых минерал-пузырьковых агрегатов.

Изучение влияния условий кондиционирования оборотной воды на смачиваемость минеральной поверхности

Для подтверждения полученных данных оцениваем смачиваемость шеелитовой поверхности при кондиционировании капли, искусственно обогащенной основными препятствующими примесями. Метод кондиционирования включает кальций-хлоридную обработку воды искусственно обогащенной воды и последующую ее щелочно-содовую обработку.

Данные изменения краевого угла смачивания капли кондиционированной оборотной воды представлены в таблице 4.12 и на рисунке 4.22.

Таблица 4.12 – Изменение краевого угла смачивания минеральной поверхности от времени контакта с раствором реагента-собирателя в условиях замкнутого цикла с кондиционированием оборотной воды.

		Краевой угол смачивания θ , град										
Время контакта, мин		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Без реагента-собирателя												
Фиксация 1	Левый	82,3	80,3	78,2	76	73,7	71,3	68,7	66	63,2	60,4	57,3
	Правый	84,4	82,1	80	77,8	75,5	73,1	70,5	67,9	65,2	62,3	59,3
Фиксация 2	Левый	81,1	79,5	77,5	75,1	72,7	70,3	67,8	65,1	62,3	59,5	56,3
	Правый	83,5	81,8	79,9	77,6	75,2	72,9	70,3	67,7	65	62,1	59
Фиксация 3	Левый	79,8	78,1	76,1	74	71,7	69,4	66,9	64,2	61,5	58,7	55,8
	Правый	81,6	80	78	75,9	73,7	71,4	69	66,3	63,6	60,9	58
Среднее значение		82,12	80,30	78,28	76,07	73,75	71,40	68,87	66,20	63,47	60,65	57,62
Обработка 0,002 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	84,5	81	79	77	74,8	72,5	70,3	67,9	65,3	62,5	59,6
	Правый	85,3	82,8	81	79	76,9	74,7	72,5	70,1	67,6	64,9	62
Фиксация 2	Левый	80,7	79,1	77,1	75	72,7	70,4	68	65,3	62,6	59,8	56,8
	Правый	81,2	79,7	77,7	75,6	73,3	71	68,1	66,1	63,3	60,5	57,6
	Левый	85,5	84	82,2	80,1	78,1	76,1	73,9	71,6	68,9	66,5	64

Краевой угол смачивания θ , град												
Время контакта, мин		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Фиксация 3	Правый	86,5	85	83,3	81,3	79,3	77,3	75,1	72,9	70,3	67,9	65,4
	Среднее значение	83,95	81,93	80,05	78,00	75,85	73,67	71,32	68,98	66,33	63,68	60,90
Обработка 0,004 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	87,5	85	83,5	81,9	80,1	78,1	76,5	74,6	72,5	70,3	67,9
	Правый	87,8	85,5	84	82,4	80,7	78,7	77	75,2	73,1	70,9	68,6
Фиксация 2	Левый	85,9	84,5	82,8	81	79,3	77,5	75,4	73,2	71,2	68,7	66,3
	Правый	86,4	84,9	83,2	81,4	79,8	78	75,9	73,8	71,7	69,3	66,9
Фиксация 3	Левый	87,2	85,7	84	82,2	80,3	78,4	76,3	74,3	72,1	69,6	67,3
	Правый	87,5	86,1	84,4	82,6	80,7	78,8	76,8	74,7	72,5	70,1	67,8
Среднее значение		87,05	85,28	83,65	81,92	80,15	78,25	76,32	74,30	72,18	69,82	67,47
Обработка 0,006% раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	89,5	87,9	86,5	84,9	83,1	81,3	79,5	77,6	75,5	73,2	70,9
	Правый	89,9	87,9	86,4	84,9	83	81,2	79,4	77,5	75,4	73,1	70,9
Фиксация 2	Левый	89,7	88,2	86,5	84,6	82,8	80,9	79	76,8	74,6	72,3	69,8
	Правый	89,3	87,8	86,1	84,2	82,5	80,5	78,6	76,4	74,3	71,9	69,5
Фиксация 3	Левый	89	87,5	85,8	83,9	82,1	80	77,8	75,7	73,3	70,8	68,2
	Правый	88,7	87,3	85,5	83,6	81,7	79,7	77,5	75,4	73	70,6	68
Среднее значение		89,35	87,77	86,13	84,35	82,53	80,60	78,63	76,57	74,35	71,98	69,55
Обработка 0,008 % раствором таллового масла												
Фиксация 1	Левый	88,2	86,6	85	83,1	81,1	79,1	77,1	74,8	72,5	70	67,4
	Правый	88	86,5	84,8	82,9	81	79	76,9	74,7	72,4	70	67,4
Фиксация 2	Левый	87,3	85,8	84	82,2	80,2	78,2	76,2	74,1	71,7	69,2	66,7
	Правый	87,2	85,8	84	82,2	80,2	78,2	76,2	74	71,7	69,2	66,8
Фиксация 3	Левый	86,8	85,2	83,4	81,6	79,7	77,3	75,5	73,3	70,8	68,2	65,7
	Правый	86,8	85,2	83,4	81,6	79,6	77,3	75,5	73,3	70,9	68,3	65,8
Среднее значение		87,38	85,85	84,10	82,27	80,30	78,18	76,23	74,03	71,67	69,15	66,63

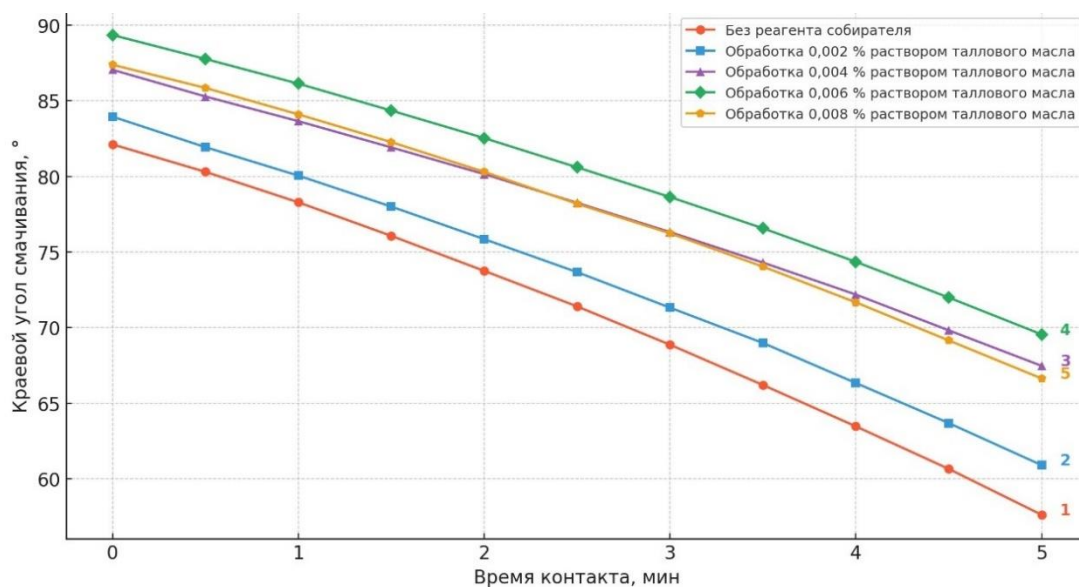


Рисунок 4.22 – Изменение краевого угла смачивания минеральной поверхности, обработанной раствором собирателя с кондиционированной каплей воды, от времени контакта

Из зависимостей, представленных на рисунке 4.22, видно, что при контакте не обработанной минеральной поверхности с кондиционированной каплей воды величина краевого угла смачивания ниже, чем у обработанной минеральной поверхностью реагентами собирателями различной концентрацией.

Скорость уменьшения краевого угла выше при более низких концентрациях таллового масла. Это говорит о том, что талловое масло при большей концентрации очевидно замедляет процесс взаимодействия с минеральной поверхностью.

Существует некоторое расхождение во мнениях относительно определения гидрофобности [94, 95]. Одни исследователи считают поверхность гидрофобной при любом, даже минимальном краевом угле смачивания, другие же настаивают на значении 90° как признаке равновесия между жидкой и газообразной фазами на границе раздела с твердым телом. Эта неоднозначность подчеркивает сложность описания поверхностных явлений на молекулярном уровне и необходимость учитывать специфику изучаемых материалов.

Проведенные исследования показали зависимость эффективности флотации от условий проведения процесса. Краевой угол смачивания в открытом цикле составляет $72-96^\circ$, в замкнутом цикле с кондиционированием капли, искусственно обогащенной основными препятствующими примесями $60-89^\circ$.

Учитывая расход реагента-собирателя при флотации кальцийсодержащей вольфрамовой руды, концентрация реагента в процессе флотации составляет 0,004 %. Из ранее представленных результатов и в соответствии с литературными данными убыль свободной поверхностной энергии системы после прилипания пузырька к твердой поверхности на единицу вновь образованной поверхности раздела твердое тело-газ (пузырек) (таблица 4.13) [96, 97] по среднему значению в открытом цикле при краевом угле смачивания $74,87-95,48^\circ$ равна $23,93-36,38$ эрг/см². В замкнутом цикле данная величина существенно снижается из-за влияния примесей, снижающих гидрофобность поверхности и уменьшающих силу адгезии между пузырьком и частицей минерала при краевом угле смачивания в среднем $20,7-58,4^\circ$ и составляет $2,19-18,19$ эрг/см². В замкнутом цикле с

кондиционированием оборотной воды флотационная активность при краевом угле смачивания 67,47-87,05° составила 23,93-30,64 эрг/см².

Таблица 4.13 – Зависимости флотационной активности $\Delta F'$ от краевого угла смачивания θ°

Краевой угол смачивания θ , град	0,5	1	2	3	4	5	10	20	30
$\Delta F' = \frac{\sigma_{г-ж}}{2}(1 - \cos\theta)$	0,0014	0,007	0,022	0,051	0,087	0,138	0,553	2,19	4,88
Краевой угол смачивания θ , град	40	50	60	70	80	90	100	105	
$\Delta F' = \frac{\sigma_{г-ж}}{2}(1 - \cos\theta)$	8,51	12,96	18,19	23,93	30,64	36,38	42,69	45,8	

Проведенные экспериментальные исследования показали, что характер изменения краевого угла смачивания минеральной поверхности существенно зависит от условий водооборота и концентрации используемого реагента-собираателя (таллового масла). Введение кондиционирования оборотной воды перед взаимодействием с минеральной поверхностью показало высокую эффективность [98, 99], что выражается в практически полном восстановлении гидрофобных свойств поверхности шеелитового минерала до уровня, сопоставимого с результатами, полученными в открытом цикле. Это позволяет предположить возможность применения математических моделей для прогнозирования и оптимизации условий флотационного процесса.

4.4 Математический анализ данных, полученных при изменении краевого угла смачивания минеральной поверхности

Для математического описания зависимости краевого угла смачивания от времени контакта был выбран метод полиномиальной регрессии второй степени.

$$y = a + bx + cx^2 \quad (7)$$

где y – зависимая переменная (в данном случае – краевой угол смачивания, град);
 x – независимая переменная (в данном случае – время контакта, мин);

a,b,c – коэффициенты регрессии, рассчитываемые на основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов и отражающие влияние времени на величину краевого угла.

Выбор данного метода обусловлен характером изменения экспериментальных данных, имеющих явно выраженный нелинейный характер с постепенным замедлением динамики снижения краевого угла во времени. Полиномиальная модель второй степени обеспечивает оптимальный баланс между простотой интерпретации получаемых коэффициентов и высоким качеством аппроксимации данных, подтвержденным значениями коэффициента детерминации (R^2) [100].

Далее приведены результаты расчета регрессионных коэффициентов, которые могут быть подставлены в уравнение б для прогнозирования и управления параметрами флотационного процесса в зависимости от выбранных условий водооборота и концентрации реагента [101].

Для каждого условия настоящего исследования и концентрации реагента-собираателя талловое масло сформирована таблица 4.14, в которой указаны значения коэффициентов регрессионной модели и коэффициенты детерминации каждой модели.

Таблица 4.14 – Сводная таблица регрессионных коэффициентов влияния времени контакта на величину краевого угла смачивания в различных условиях флотации

Условия водооборота	Концентрация реагента	Коэффициенты регрессии			R^2
		a	b	c	
Открытый цикл с использованием дистиллированной воды	Без реагента-собираателя	86,170	-6,809	0,245	0,983
	Обработка 0,002 % раствором таллового масла	91,151	-10,277	0,812	0,932
	Обработка 0,004 % раствором таллового масла	95,407	-2,918	-0,239	1,000
	Обработка 0,006 % раствором таллового масла	93,181	-2,915	-0,123	0,999
	Обработка 0,008 % раствором таллового масла	91,051	-2,213	-0,280	0,998
	Без реагента-собираателя	36,034	-6,673	0,346	0,998

Условия водооборота	Концентрация реагента	Коэффициенты регрессии			R ²
		a	b	c	
Замкнутый цикл с примесями	Обработка 0,002 % раствором таллового масла	27,004	-3,613	-0,016	1,000
	Обработка 0,004 % раствором таллового масла	54,393	-12,348	1,164	0,966
	Обработка 0,006 % раствором таллового масла	74,559	-7,654	0,269	0,995
	Обработка 0,008 % раствором таллового масла	71,295	-4,487	-0,142	1,000
Замкнутый цикл с кондиционированием искусственно обогащенной воды	Без реагента-собирателя	82,178	-3,719	-0,239	1,000
	Обработка 0,002 % раствором таллового масла	83,853	-3,579	-0,200	1,000
	Обработка 0,004 % раствором таллового масла	86,926	-3,050	-0,165	1,000
	Обработка 0,006 % раствором таллового масла	89,319	-3,001	-0,189	1,000
	Обработка 0,008 % раствором таллового масла	87,413	-3,128	-0,205	1,000

Установлено, что выбранная математическая модель адекватно описывает экспериментальные зависимости, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов детерминации R² (от 0,98 до 1,0). Наиболее точное описание экспериментальных данных было достигнуто в условиях открытого цикла и замкнутого цикла с кондиционированием искусственно обогащенной воды. Это подтверждает воспроизводимость и стабильность полученных результатов, а также возможность использования разработанных моделей в целях прогнозирования и оптимизации технологических параметров флотации.

Выводы по главе 4

1. Детальный анализ результатов ЯМР-спектроскопии позволяет сделать заключение о том, что в ходе модельного эксперимента, при котором черновой шеелитовый концентрат обрабатывается в среде жидкого стекла при температуре 80 °С с использованием классического процесса Петрова, активными компонентами таллового масла являются ненасыщенные жирные кислоты (полиненасыщенные).

Смоляные кислоты практически не участвуют в процессе сорбции, поскольку в спектрах обнаруживаются лишь их следовые количества (5%).

Данные ЯМР-спектроскопии и электронной микроскопии указывают на то, что полиненасыщенные кислоты таллового масла, вероятно, связываются с минеральной поверхностью, образуя химические связи и формируя труднорастворимые комплексные соединения.

2. В условиях необходимости применения значительного количества жидкого стекла в операциях доводки замкнутый водооборот становится невозможным. Это обусловлено накоплением основных препятствующих примесей – карбонатов и силикатов. Для поиска пути решения проблемы был применен трехэтапный эксперимент, включающий на первом и втором этапах поиск оптимальной области концентраций методом математического планирования и третий этап, который включал определение предельных концентраций примесей.

3. По результатам исследования было выявлено, что предельная концентрация силикатов, при которой обеспечивается эффективное извлечение ценных компонентов в оборотных водах на основных флотациях, составляет:

Показатель	Значение	
Гидрокарбонат натрия, г/л	0,54	0,25
Жидкое стекло, г/л	0,28	0,23
Кремний, мг/л	94,88	76,93

Для обеспечения флотации шеелитовых минералов при кондиционировании необходимо удалять кремний из оборотных вод. В качестве целевой концентрации Si следует принимать экспериментально определенные значения.

Предельная концентрация силикатов зависит от карбонатного фона вод. При его увеличении стабильность работы флотации сохраняется при более высоком содержании Si. Наличие этого явления было установлено ранее при проведении поиска экстремальной области методов планирования эксперимента.

Наличие положительного влияния добавки карбонатов создает предпосылки для обеспечения работоспособности технологии обогащения в режиме водооборотного водоснабжения.

Благоприятное влияние карбонатов очевидно связано с подавлением растворимости кальция из рудного материала, что обеспечивает активность флотореагентов на требуемом уровне.

4. Для определения влияния ионного состава оборотной воды проведены исследования по определению смачиваемости минеральной поверхности, при наличии реагента-собираателя и без него, в условиях открытого цикла, замкнутого водооборота.

В условиях открытого цикла при использовании дистиллированной воды и обработке минеральной поверхности реагентом-собираателем, наблюдался стабильный краевой угол смачивания, обеспечивающий эффективное всплывание частиц. Стабильность процесса объясняется отсутствием конкурентных ионов, которые могли бы влиять на адсорбцию собирателя на поверхности минерала.

В условиях замкнутого водооборота с каплей, искусственно обогащенной основными накапливающимися примесями – карбонатами и силикатами, размерный эффект смачивания проявляется нестабильно, что приводит к снижению эффективности образования флотокомплекса и, как следствие, к уменьшению выхода полезного компонента в концентрат. Присутствие карбонатов и силикатов приводит к конкуренции за места адсорбции на поверхности минерала [91, 92, 93], снижая эффективность действия собирателя и препятствуя образованию устойчивых минерал-пузырьковых агрегатов.

5. Результаты исследования при кондиционировании оборотной воды, искусственно обогащенной основными препятствующими примесями, достаточно приближены к результатам в открытом цикле, что указывает на эффективность применяемого процесса кондиционирования.

6. Ионный состав пульпы оказывает существенное влияние на свойства поверхности минералов и их флотируемость, что подтверждают полученные

данные исследования. Результаты исследований демонстрируют, что присутствие в пульпе конкурентных ионов существенно снижает эффективность работы собирателя при флотации полезных ископаемых, что вероятно происходит из-за конкуренции за активные центры на поверхности минеральных частиц. В результате образуется менее прочный и менее устойчивый флотокомплекс. Слабый флотокомплекс легко разрушается, что приводит к снижению эффективности флотации и, как следствие, к уменьшению извлечения полезного компонента в концентрат. Снижается качество концентрата при снижении содержания целевого минерала и увеличиваются потери ценного компонента в хвостах.

7. Исследование показало, что предварительное кондиционирование оборотной воды эффективно решает проблему накопления мешающих примесей. Кондиционирование включает в себя комплекс мер, направленных на удаление или нейтрализацию конкурентных ионов. После предварительной обработки оборотной воды эффективность собирателя восстанавливается, обеспечивая образование устойчивых флотокомплексов и, следовательно, увеличивается выхода целевого компонента в концентрат, улучшается его качество и снижаются потери.

8. Результаты математического анализа подтверждают, что выбранная математическая модель адекватно описывает экспериментальные зависимости, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов детерминации R^2 (от 0,98 до 1,0). Наиболее точное описание экспериментальных данных было достигнуто в условиях открытого цикла и замкнутого цикла с кондиционированием искусственно обогащенной воды.

5 ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ НА ПРОБЕ СКАРНОВЫХ РУД В ОТКРЫТОМ И ЗАМКНУТОМ ЦИКЛАХ

По результатам лабораторных исследований замкнутого цикла в оптимальных условиях выявлено, что на замкнутый водооборот негативно влияет накопление основных препятствующих примесей карбонатов и силикатов. На основании собранных данных по соленакплению определены предельные концентрации препятствующих примесей и разработан способ кондиционирования оборотной воды для замкнутого цикла. Данный способ опробован в лабораторных условиях с имитацией замкнутого цикла.

В результате флотационного обогащения пробы скарновой руды Тырнаузского месторождения с имитацией замкнутого цикла при лабораторных исследованиях извлечение триоксида вольфрама составило 82,2 % и при выходе концентрата 0,902 % и содержании в нем 39,6 %. Достигнутый уровень извлечения соотносится с ранее изученными технологическими решениями. Полученные результаты подтверждают ранее проведенные лабораторные исследования, направленные на оптимизацию режима флотационного обогащения.

В связи с полученным положительным результатом разработанная схема флотационного обогащения опробована в полупромышленных масштабах на пробе скарновой руды. В настоящей главе представлены результаты полупромышленных испытаний в открытом и замкнутом циклах, а также произведен технико-экономический расчет разработанной технологии флотации.

5.1 Результаты испытаний технологии обогащения в открытом цикле

После проведения лабораторных исследований и оптимизации технологии обогащения, были проведены испытания на полупромышленной установке АО «Иргиредмет» на пробе скарновых руд «Слепой залежи» массой 10 тонн

(Скарны-1) с содержанием Mo 0,064 % и WO₃ 0,38 % в исходной руде, с целью определения (подтверждения) качественно-количественных показателей обогащения на оптимизированном режиме переработки.

Схема переработки и режим флотации отличаются от технологических решений 1986 и 2019 годов. Откорректированная схема переработки имеет следующие изменения:

- включено гравитационное обогащение на винтовых сепараторах с доводкой на концентрационных столах;
- классификация в гидроциклонах изменена на классификацию с использованием грохотов;
- в схему обогащения включена сульфидная флотация гравитационного концентрата, с целью получения кондиционного гравитационного шеелитового концентрата;
- пересмотрены расходы реагентов и их наименования.

Откорректированная схема обогащения приведена на рисунке 5.1. схема цепи аппаратов приведена на рисунке 5.2, спецификация к ней в таблице 5.1. Расходы реагентов и режимные параметры приведены в таблице 5.2.

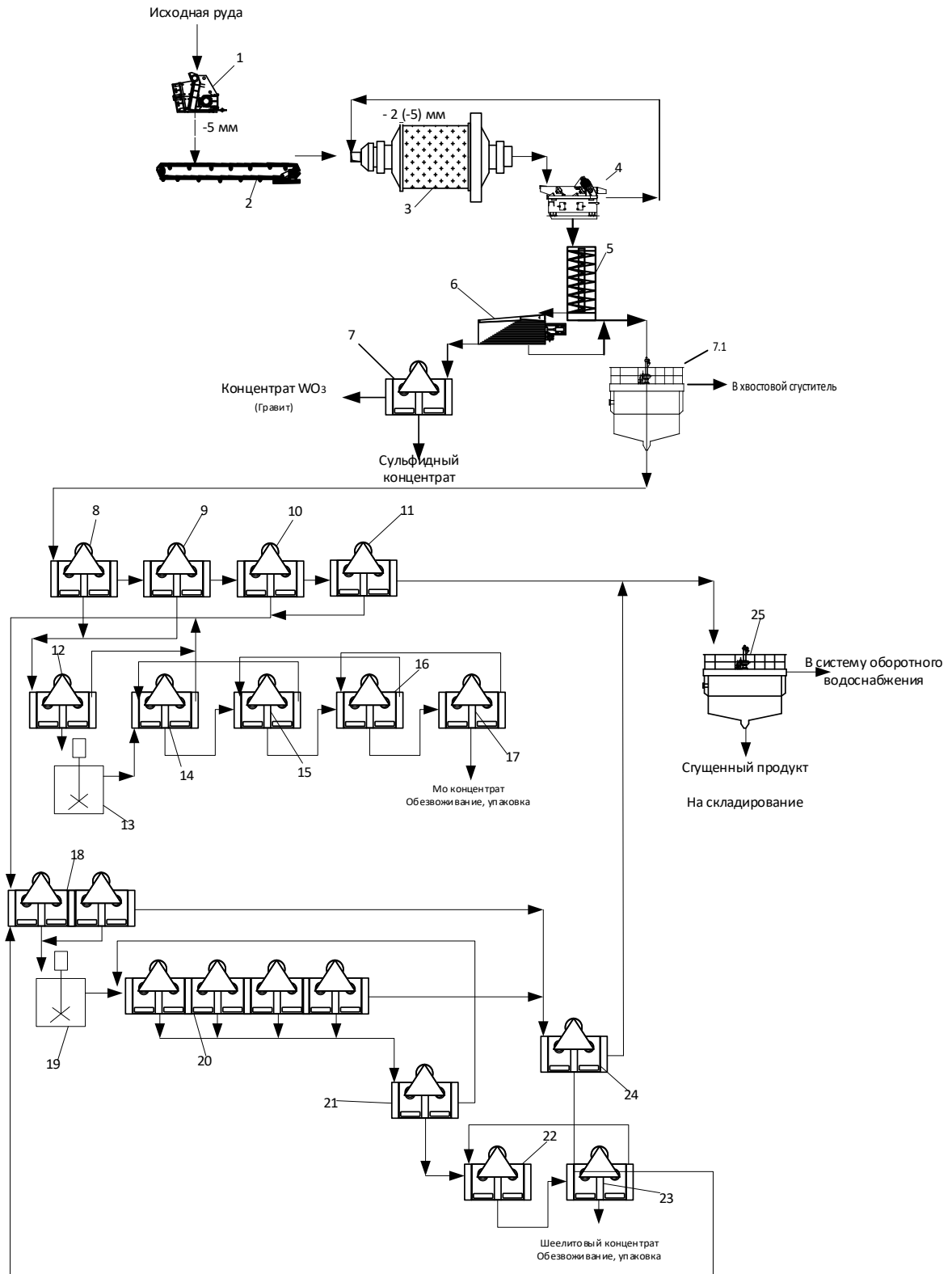


Рисунок 5.2 – Схема цепи аппаратов обогащения руды Тырныаузского месторождения

Таблица 5.1 – Спецификация оборудования

№ п/п	Наименование	Оборудование
1	Дробление	
2	Питатель	
3	1я стадия измельчения	МШР 400×450
4	Классификация	Грохот
5	Гравитационное обогащение	Винтовой сепаратор
6	Доводка гравитационного концентрата	Концентрационный стол
7	Сульфидная флотация	3 л
7.1	Сгущение питания флотации	
8	Основная Мо флотация	ФМЛ12
9	Контрольная Мо флотация	ФМЛ12
10	Основная WO ₃ флотация	ФМЛ12
11	Контрольная WO ₃ флотация	ФМЛ12
12	1я перечистная флотация (Мо)	1,5 л
13	Нагрев, пропарка, охлаждение	Набор чанов с мешалками, пропарочный чан с мешалкой
14	2я перечистная флотация (Мо)	1,5 л
15	3я перечистная флотация (Мо)	1,5 л
16	4я перечистная флотация (Мо)	1,5 л
17	5я перечистная флотация (Мо)	1,5 л
18	1я перечистная флотация (WO ₃)	1,5 л
19	Набор чанов с мешалками, пропарочный чан с мешалкой	Набор чанов с мешалками, пропарочный чан с мешалкой
20	2я перечистная флотация (WO ₃)	1,5 л
21	3я перечистная флотация (WO ₃)	1,5 л
22	4я перечистная флотация (WO ₃)	1,5 л
23	5я перечистная флотация (WO ₃)	1,5 л
24	Дофлотация (WO ₃)	ФМЛ12
	Сгущение хвостовой пульпы	Сгуститель радиальный

Таблица 5.2 – Реагентный режим флотационного обогащения руды

Точки подачи	Расход, г/т						Температура, °С
	NaHCO ₃	Жидкое стекло	Керосин	Сосновое масло	NaOH	ТМ	
Основная Мо флотация	350	200	40	50			
1 Мо перечистка		100					
Пропарка черного Мо концентрата		30					80
2 Мо перечистка			5	1,25			
3 Мо перечистка			5	1,25			
Основная WO ₃ флотация	1200	400			200	75	
Контрольная WO ₃ флотация						25	
1 WO ₃ перечистка		100					

Точки подачи	Расход, г/т						Температура, °С
	NaHCO ₃	Жидкое стекло	Керосин	Сосновое масло	NaOH	ТМ	
Пропарка черного WO ₃ концентрата		4000					80
Дофлотация	500					5	
Сгущение хвостов							
Итого	2050	4830	50	52,5	200	105	

В соответствии с принятыми технологическими решениями к испытаниям принята схема с одностадийным шаровым измельчением. Исходная руда, дробленая до крупности минус 5,0 мм, автоматическим ленточным питателем подается в шаровую мельницу (МШР 400×450), работающую в замкнутом цикле с грохотом. Надрешетный продукт (+0,25 мм) возвращается на доизмельчение в мельницу, подрешетный продукт направляется на винтовую сепарацию, с последующей доводкой черного концентрата на концентрационном столе. Концентрат гравитации направляется на сульфидную флотацию. Сульфидный концентрат направляется на сушку. Камерный продукт – вольфрамовый концентрат, обезвоживается и сушится. Хвосты обоих гравитационных аппаратов направляются на сгущение и далее на Мо флотацию. Слив сгустителя участвует в замкнутом водообороте. Сгущенный продукт с массовой долей 35 % твердого, направляется в агитационный чан для перемешивания с реагентами. После агитации с реагентами пульпа направляется в основную и контрольную операцию молибденовой флотации. Концентрат основной и контрольной флотаций направляется на первую перечистную флотацию, концентрат перечистки пропаривается с жидким стеклом в течение 70 минут при температуре 80 °С. Пульпа после пропарки направляется на 2 перечистную флотацию. Пенный продукт направляется на 4 и 5 перечистную флотацию. Камерный продукт направляется в первую перечистную флотацию вольфрамового цикла. Концентрат

пятой перечистки является товарной продукцией. Хвосты контрольной молибденовой флотации направляются на основную вольфрамовую флотацию.

Концентрат основной и контрольной вольфрамовой флотации объединяется с хвостами первой и второй перечистных флотаций молибденового концентрата на направляются на первую перечистную вольфрамовую флотацию. Концентрат первой перечистной флотации пропаривается с жидким стеклом в течение 60 минут при температуре 80 °С. Пропаренная пульпа поступает на вторую перечистную флотацию, концентрат которой направляется на третью перечистную операцию. Концентрат третьей перечистки направляется на 4 и 5 перечистные флотации. Концентрат пятой перечистной флотации является товарным концентратом. Промпродукты четвертой и пятой перечисток возвращаются на предыдущие операции. Промпродукт третьей перечистной флотации возвращается совместно с концентратом первой перечистной флотации на пропарку. Хвосты первой и второй перечистных операций направляются на дофлотацию. Концентрат дофлотации направляется на первую вольфрамовую перечистную флотацию.

Хвосты контрольной флотации и дофлотации являются отвальными продуктами.

Анализ сменных и экспресс проб на определение содержания молибдена и триоксида вольфрама и других попутных металлов выполнялся в аналитическом центре АО «Иргиредмет».

5.2 Кондиционирование оборотной воды для флотационного обогащения

На модельных водах разработан процесс кондиционирования. Рекомендована двухстадиальная технология, включающая кальций-хлоридную обработку с отделением осадка и щелочно-содовую обработку на финальной стадии.

Проведенные тесты по основной флотации молибдена и вольфрама на модельных водах, позволили получить извлечение близкое к ранее разработанным технологическим решениям.

Основные параметры технологии водоподготовки представлены в таблице 5.3, усредненный состав воды после очистки и жидкой фазы хвостовой пульпы, направляемой на фильтрацию представлен в Приложении Г.

Таблица 5.3 – Основные параметры технологии водоподготовки

Параметр	Значение
	Скарновые руды
Реагентная обработка для удаления кремния	
Расход хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 - 100\%$), кг/т руды	5,4
Продолжительность смешивания раствора хлорида кальция с пульпой (рекомендуется размещение перемешивающего устройства максимально близко к сливу в сгуститель для минимизации зарастания трубопроводов осадками), час	0,05
Удаление остаточного кальция	
Расход едкого натра ($\text{NaOH} - 100\%$), кг/т руды	0,9
Расход гидрокарбоната натрия ($\text{NaHCO}_3 - 100\%$), кг/т руды	4,1
Значение pH на операции, ед	8,5-9,0
Продолжительность смешивания растворов едкого натра и гидрокарбоната натрия с водами (рекомендуется размещение перемешивающего устройства максимально близко к сливу в сгуститель (отстойник) для минимизации зарастания трубопроводов осадками), час	0,05
Количество образующегося осадка, кг/т руды	4,0
Содержание твердого (осадка) в сгущенном продукте, %	8,0
Производительность радиального сгустителя (сгущение осадка), $\text{т/м}^2 \cdot \text{сут}$	0,1

Для испытаний в условиях полупромышленных испытаний принята технология, включающая:

1. Обработку всего потока хвостовой пульпы хлоридом кальция.
2. Обработку осветленного слива хвостового сгустителя гидрокарбонатом натрия и едким натром.
3. Удаление осадка карбоната кальция методом сгущения, осветленный слив используется в качестве оборотной воды на основных флотациях молибдена и вольфрама.

5.3 Результаты испытаний технологии обогащения в замкнутом цикле на кондиционированной воде

Разработанная технология водоподготовки принята к испытаниям в непрерывном режиме, для обеспечения водооборота при полупромышленных испытаниях технологии обогащения руд Тырныаузского месторождения [102].

Принятые решения по внесению изменений в технологию обогащения и обеспечению водооборота позволили стабилизировать процесс флотации. Качественно-количественные и водношламовые показатели переработки пробы скарновой руды приведены на рисунке 5.3. Баланс металла и баланс воды приведены в таблицах 5.4 и 5.5 соответственно. Параметры, контролируемые при ведении процесса флотации, представлены в таблице 5.6.

В процессе проведения полупромышленных испытаний гравитационно-флотационной технологии обогащения вольфрам-молибденовой руды Тырныаузского месторождения произведены гравитационный и флотационный вольфрамовый концентраты, молибденовый концентрат. Попутно произведен сульфидный продукт, получение которого обусловлено необходимостью обеспечения качества вольфрамовых концентратов. Выход концентратов и содержанием в них основных целевых элементов приведено в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Содержание и выход полученных концентратов

Наименование пробы	Содержание, % /Выход, %			
	Сульфидный концентрат	WO ₃ гравитационный концентрат	WO ₃ флотационный концентрат	Mo концентрат
Скарновая руда	35/0,07	53,8/0,13	32,4/0,73	34,9/0,042

Достигнутый уровень извлечения триоксида вольфрама 80,65 % (операционный вольфрамовый флотационный концентрат 76,82 %) и качество полученных концентратов при проведении ППИ подтверждают результаты лабораторных испытаний технологии обогащения вольфрам-молибденовых руд Тырныаузского месторождения.

Таблица 5.4 – Баланс металла при переработке пробы скарновой руды

Наименование	Выход, %	Содержание						Количество, т/ч						Извлечение, %					
		Mo, %	WO ₃ , %	Au, г/т	Ag, г/т	Cu, %	Bi, %	Mo	WO ₃	Au	Ag	Cu	Bi	Mo	WO ₃	Au	Ag	Cu	Bi
Поступает																			
Исходное питание	100	0,064	0,38	0,108	0,61	0,0021	0,0015	2,56	15,2	0,00432	0,0244	0,084	0,06	100	100	100	100	100	100
Выходит																			
Сульфидный концентрат	0,07	4,5	1,5	35	245	0,087	0,112	0,07	0,042	0,00098	0,00686	0,0024	0,00314	4,92	0,28	22,71	27,90	2,92	5,33
Гравитационный концентрат	0,13	3,17	53,8	0,6	2,94	0,009	0,012	0,165	2,798	0,00003	0,00015	0,00047	0,00062	6,44	18,41	0,72	0,62	0,56	1,06
Mo концентрат (КМФ)	0,042	34,9	2,6	11	395	1,14	0,52	0,586	0,044	0,00018	0,00664	0,0191	0,00874	22,87	0,29	4,28	26,94	22,91	14,82
WO ₃ концентрат (КМШП)	0,73	4,1	32,4	0,51	4,95	0,034	0,01	1,197	9,461	0,00015	0,00145	0,0099	0,00292	46,77	62,24	3,45	5,88	11,90	4,76
Хвосты	99,028	0,0123	0,072	0,075	0,24	0,0013	0,0011	0,487	2,852	0,00297	0,00951	0,0515	0,0436	19,01	18,79	68,84	38,66	61,71	74,03

Таблица 5.5 – Баланс воды при переработке пробы скарновой руды

Наименование	Входит, л/ч	Наименование	Выходит, л/ч
С рудой	1,24	С сульфидным концентратом	0,06
На бутару	16,0	С гравитационным концентратом	0,67
В мельницу	28,6	С Mo концентратом	0,0682
На орошение	20,00	С WO ₃ концентратом	1,20
На орошение	30,00	С хвостами контрольной флотации	78,66
На смыв концентрата	0,5	С хвостами дофлотации	16,88
На смыв концентрата	0,03		
На смыв концентрата	0,02		
На смыв концентрата	0,02		
На смыв концентрата	0,02		
На смыв концентрата	0,5		
На смыв концентрата	0,2		
На смыв концентрата	0,2		
На смыв концентрата	0,2		
Итого:	97,53	Итого:	97,53

Таблица 5.6 – Параметры, контролируемые при ведении процесса флотации

Параметр	Наименование продукта			
	Питание Mo флотации	WO ₃ флотация	Mo пропарка	WO ₃ пропарка
pH	9,5	9,92	9,81	10,52
Температура, °C		25-30	80-82	90-92

Минералогический состав шеелитового концентрата представлен в таблице 5.8. Суммарная доля молибдошеелита и шеелита составляет 41,0 %. На долю молибденита приходится 0,5 %, повеллита 1,0 %. Халькопирит, сфалерит, пирит, арсенопирит, галенит по 0,1 %. Нерудные минералы представлены главным образом флюоритом (19,0 %) и карбонатами (30,9 %).

Таблица 5.8 – Минералогический состав шеелитового концентрата

Минералы, их группы	Шеелитовый флотоконцентрат
Рудные минералы	
Молибдошеелит, шеелит (Ca(W, Mo)O ₄)	41
Тунгстит WO ₃ H ₂ O	Редкие и единичные зерна
Молибденит MoS ₂	0,5
Повеллит CaMoO ₄	1
Молибдит MoO ₃	Редкие и единичные зерна
Халькопирит CuFeS ₂	0,1
Висмутин Bi ₂ S ₃	Редкие зерна
Сфалерит ZnS	0,1
Пирит FeS ₂	0,1
Арсенопирит FeAsS	0,1
Галенит PbS	0,1
Блеклая руда (тетраэдрит)	Единичные зерна
Гидроксиды железа FeOОН	0,5
Пирротин Fe 1-х S	Редкие зерна
Итого	43,5
Нерудные минералы	
Флюорит CaF ₂	19
Карбонаты: кальцит, доломит, анкерит	30,9
Углеродистое вещество	0,9
Апатит	0,6
Кварц	1
Пироксены	2
Гранаты	1
Прочие	1,1
Итого	56,5
Всего	100

Примечание: редкие зерна – сотые доли процента; единичные зерна – тысячные доли процента и менее

5.4 Расчет технико-экономических показателей

Рациональная организация водооборотного цикла является ключевым условием устойчивой работы обогатительного производства, поэтому выбор

оптимального способа подготовки оборотной воды требует не только технологического, но и экономического обоснования. В 2019 году был предложен вариант сгущения хвостовой пульпы известью с последующей нейтрализацией слива серной кислотой и возвратом его в процесс. Данная схема опробована в лабораторных исследованиях флотационного обогащения в замкнутом цикле. Однако результаты исследований показали, что предложенный метод не подходит в качестве кондиционирования оборотной воды, что отражается в снижении показателей извлечения ценного компонента. Вследствие этого сопоставить экономические показатели двух вариантов подготовки оборотной воды в равных условиях невозможно. Для получения корректной и объективной оценки технико-экономические расчеты выполняются для шеелитового цикла.

По результатам полупромышленных испытаний разработан технологический регламент Тырнаузского месторождения (Приложение Д), включающий расчет технологии при исходном содержании триоксида вольфрама (WO_3) – 0,38 % и производительности ОФ по исходной руде 1500 тыс. т/год (186,12 т/ч). Стоимость переработки 1 тонны концентрата составляет 25000 рублей. Выход флотационного шеелитового концентрата составит 10950 т/год с содержанием 32,4 % WO_3 , объем товарного вольфрамового концентрата составил 3547,8 т/год. Налог на прибыль на 2025 год составил 25 %.

Для расчета вспомогательных материалов учитывались реагенты, используемые в рассматриваемом цикле: сода – 5,8 кг/т, жидкое стекло – 4,5 кг/т, талловое масло – 0,105 кг/т, хлорид кальция – 5,4 кг/т, гидроксид натрия – 1,1 кг/т.

Расчет технико-экономических показателей представлен в Приложениях Е-3, основные сводные показатели экономического эффекта разработанной технологии представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Основные сводные технико-экономические показатели

Показатель	Значение	
Производительность ОФ, т/год	1500000	
Содержание в исходной руде		
- триоксид вольфрама, %	0,4153	
Извлечение в товарную продукцию (концентрат), %;		
- флотационный шеелитовый концентрат	%	62,24
	т/год	3547,80
Цена металлов в концентрате, руб		
- триоксид вольфрама 1 кг	1799,29	
Доход от реализации товарной продукции, млн. руб/год, в т.ч.:	6384	
Эксплуатационные расходы, в т.в. амортизация, млн.руб/год	4996	
Условная прибыль, млн.руб/год	1387	
Налог на прибыль (25 %), млн.руб/год	347	
Условная чистая прибыль, млн.руб/год	1040	
Условный чистый денежный поток от операционной деятельности, млн.руб/год	1170	
Капитальные вложения, млн.руб	2364	
Условный NPV (25 %, 4 года), млн. руб.	1090	
Себестоимость 1 т концентратов, руб./т	315050,0	
Условный срок окупаемости, лет	2,02	
Рентабельность производства (отношение чистой прибыли к эксплуатационным затратам), %	20,82	

Проведенный технико-экономический анализ показал, что рассматриваемый проект обладает высокой степенью инвестиционной привлекательности и экономической эффективности. Годовой доход от реализации продукции составляет 6384 млн руб. при эксплуатационных расходах 4996 млн руб., что обеспечивает положительный условный чистый денежный поток в размере 1170 млн руб./год. Чистая приведенная стоимость (NPV) при ставке дисконтирования 25 % за 4 года составила 1090 млн руб., что свидетельствует о целесообразности вложений.

Условный срок окупаемости проекта составляет 2,02 года, что характеризует его как быстроокупаемый. Рентабельность производства достигает 20,82 %, что превышает пороговые значения для аналогичных объектов. Себестоимость получения 1 тонны концентратов составляет 315050 руб., что соответствует допустимому уровню в рамках заданных технологических и рыночных условий.

Таким образом, полученные технико-экономические показатели подтверждают рациональность реализации проекта и его соответствие критериям эффективности.

Выводы по главе 5

1. В ходе полупромышленных испытаний в замкнутом цикле с использованием разработанного метода кондиционирования оборотной воды успешно получены шеелитовый гравитационный и флотационный концентраты, молибденовый и сульфидный концентраты. Сульфидный продукт получен как сопутствующий, с целью повышения качества шеелитового концентрата, выход которого составил 0,07 % с содержанием золота 35 г/т.

Выход флотационного шеелитового концентрата составил 0,73 % при содержании целевого элемента 32,4 %. Гравитационный шеелитовый концентрат имеет наибольшее содержание целевого компонента 53,8 % при выходе 0,13 %. Извлечение триоксида вольфрама в оба концентрата составило 80,65 %. Выход молибденового концентрата составил 0,042 % с содержанием ценного компонента 34,9 %. Полученные результаты подтверждают эффективность разработанного метода кондиционирования оборотной воды.

2. Проведенный технико-экономический анализ показал, что рассматриваемый проект обладает высокой степенью инвестиционной привлекательности и экономической эффективности. Годовой доход от реализации продукции составляет 6384 млн руб. при эксплуатационных расходах 4996 млн руб., что обеспечивает положительный условный чистый денежный поток в размере 1170 млн руб./год. Чистая приведенная стоимость (NPV) при ставке дисконтирования 25 % за 4 года составила 1090 млн руб., что свидетельствует о целесообразности вложений.

Условный срок окупаемости проекта составляет 2,02 года, что характеризует его как быстроокупаемый. Рентабельность производства достигает 20,82 %, что превышает пороговые значения для аналогичных объектов. Себестоимость 1 тонны концентратов составляет 315050 руб., что соответствует допустимому уровню в рамках заданных технологических и рыночных условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предложено решение актуальной научно-практической задачи, имеющей важное значение для горноперерабатывающей отрасли – оптимизация технологии флотации кальцийсодержащих вольфрамовых руд с использованием кондиционированной воды в условиях замкнутого водооборота.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработана оптимальная технология обогащения кальцийсодержащей вольфрамовой руды в открытом цикле с использованием предложенного реагента-собирателя таллового масла (производства Селенгинского СЦКК), обеспечивающая эффективные показатели содержания и извлечения ценных компонентов.

2. Экспериментально установлено, что применение пропарки по методу Петрова с использованием значительного количества жидкого стекла в процессе флотации оказывает отрицательное влияние на качество оборотной воды и приводит к снижению содержания и извлечения ценных компонентов за счет накопления ионов депрессора, способствующих стабилизации коллоидной взвеси и нарушению реагентного режима флотации.

3. Определен состав реагента-собирателя таллового масла, выявлены его активные компоненты и установлен механизм взаимодействия собирателя с минеральной поверхностью. Полученные данные показали, что наличие полиненасыщенных жирных кислот способствует образованию труднорастворимых комплексных соединений, повышающих селективность флотации.

4. Установлено снижение эффективности флотации при работе в замкнутом цикле, вследствие соленакопления в оборотной воде, а также обоснована необходимость ее кондиционирования.

5. Определены критические концентрации основных мешающих примесей – карбонатов и силикатов (значения концентраций силикатов и

кальция составляют 60 и 20 мг/л, соответственно), обеспечивающие сохранение эффективности разработанной схемы.

6. Разработан и обоснован метод кондиционирования оборотной воды с последовательным введением комплекса реагентов, который включает в себя предварительную кальций-хлоридную обработку оборотной воды с отделением осадка, и щелочно-содовую обработку на финальной стадии, что обеспечивает необходимый уровень концентраций карбонатов и силикатов.

7. Подтверждена эффективность метода кондиционирования при исследовании с помощью метода измерения угла контакта (краевой угол смачивания) в открытом цикле, в замкнутом цикле с накоплением солей и в замкнутом цикле на кондиционированной воде.

8. Разработанный метод кондиционирования оборотной воды опробован в лабораторных исследованиях и полупромышленных испытаниях в условиях замкнутого водооборота. Метод обеспечивает извлечение триоксида вольфрама 82,2 %, что практически в 5 раз больше результатов, полученных в замкнутом цикле без кондиционирования оборотной воды. Выход концентрата составил 0,902 % и содержание целевого элемента в нем 39,6 % в лабораторных исследованиях, и 0,73 % при содержании 32,4 % в условиях полупромышленных испытаний. Извлечение же в шеелитовый концентрат составило 80,65 %.

9. Сформирован технологический регламент внедрения и выполнен технико-экономический расчет, подтверждающий рентабельность предлагаемой технологии. Годовой доход от реализации товарной продукции составил 6384 млн. руб., чистая приведенная стоимость при ставке дисконтирования 25 % за 4 года составит 1090 млн. руб., условный срок окупаемости – 2,02 года.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Дмитрак Ю. В. и др. Минерально-сырьевая база цветной металлургии России // Вектор геонаук. – 2019. – Т. 2. – №. 1. – С. 9-18
2. Вольфрам России 2022 [Электронный ресурс]. URL: <https://nedradv.ru/nedradv/ru/resources?obj=ab05b068239ede80d3dd35cf405c60e7> (дата обращения 20.04.2025).
3. Иванков С. И., Литвинцев Э. Г., Петкевич Д. Г. Проблемы создания современных экологически малонапряженных технологий переработки комплексных вольфрамовых руд и пути их решения // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. – 2013. – №. 4. – С. 2-138.
4. Митрофанов Н. П. Формационно-генетические и промышленные типы вольфрамовых месторождений России // Руды и металлы. – 2013. – №. 5. – С. 5-20.
5. Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Видуецкий М. Г. Факторы, определяющие формирование ионного состава жидкой фазы пульпы и технологической воды при флотации сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. – №. 8. – С. 385-392.
6. Özçelik, S.; Ekmekçi, Z. Reducing Negative Effects of Oxidation on Flotation of Complex Cu–Zn Sulfide Ores. Minerals 2022, 12, 1016.
7. Chen, X., & Peng, Y. (2018). Managing clay minerals in froth flotation—A critical review. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 39, 289 - 307.
8. Влияние глинистых и тонкодисперсных минералов на процессы флотации: проблемы, диагностика и технологии их нейтрализации // РОССТИП URL: <https://rosstip.ru/news/9779-vliyanie-glinistykh-i-tonkodispersnykh-mineralov-na-protsessy-flotatsii-problemy-diagnostika-i-tekhnologii-ikh-nejtralizatsii?ysclid=mn45beay4n950593586/> (дата обращения 16.07.2023)

9. Лаптева А. М. Минерально-сырьевая база вольфрама: состояние и перспективы развития // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2015. – №. 6. – С. 13-21.
10. Архипов Г. И. К вопросу о вольфрамовой промышленности в Дальневосточном федеральном округе // Известия Уральского государственного горного университета. – 2021. – №. 4 (64). – С. 55-61.
11. Foucaud, Y., Filippov, L., Filippova, I., & Badawi, M. The Challenge of Tungsten Skarn Processing by Froth Flotation // *Frontiers in Chemistry*. — 2020. — № Volume 8. — С. 1-21.
12. Хасанов А. А. и др. Современные методы обогащения вольфрамовых руд для повышения эффективности добычи // *Universum: технические науки*. – 2024. – Т. 2. – №. 10 (127). – С. 24-27.
13. Хантургаева Г. И. Комбинированные технологии комплексной переработки труднообогатимых молибденовых и вольфрамовых руд // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2009. – Т. 14. – №. 12. – С. 478-494.
14. Prominer (Шанхай) Mining Technology Co., Ltd. Как эффективно извлечь вольфрам из руд вольфрамита/шеелита? / Prominer (Шанхай) Mining Technology Co., Ltd. [Электронный ресурс] // <https://www.prominotech.com/> : [сайт]. — URL: <https://www.prominotech.com/ru/news/how-to-extract-tungsten-from-wolframite-scheelite-ores-efficiently>
15. Zhang, Z., Zhang, X., Deng, X., Shi, C., & Xing, B. Adsorption of Calcium Ions on Calcite Surface and Its Influence on Flotation Separation of Scheelite // *Minerals*. — 2025. — № 15. — С. 1-14.
16. Мирзоева А.Р. Организационно-технологические особенности производств с комплексным использованием сырья // *Chemical Bulletin*. – 2018. – Т. 1. – №. 3. – С. 52-61.
17. Схемы обогащения шеелитовых руд [Электронный ресурс]. URL: <https://fccland.ru/obogaschenie-rud-redkih-metallov/10135-shemy-obogascheniya-sheelitovyh-rud.html/> (дата обращения 13.06.2022).

18. Адамов Э. В. Технология руд цветных металлов // ЭВ Адамов-М.: МИСиС. – 2007.
19. Гроссман Л.И., Суховольская С.Д. О флотационном разделении минералов кальция и бария // Цветные металлы. – 1955. – №. 1
20. Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Бутуханов В.Л. Возможности переработки вольфрамового сырья в экологически безопасных условиях // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2013. – Т. 1. – №. 3. – С. 102-106.
21. Саматова Л. А. и др. Разработка теоретических основ селективной флотации кальцийсодержащих минералов, входящих в состав руд Приморских месторождений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2005. – Т. 12. – №. 3. – С. 273-286.
22. Lu, Y., Ding, R., Li, G., Song, X., Cao, Y., & Jia, K. Research Progress with Scheelite Flotation Reagents // Minerals. — 2023. — № 13. — С. 1-33.
23. Filippova I. V. et al. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – Т. 545. – С. 157-166.
24. Курзин А. В., Евдокимов А. Н., Трубникова А. А. Образование сернистых производных жирных и смоляных кислот в процессах сульфатной варки целлюлозы и получения таллового масла // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. – 2018. – С. 218.1-218.3.
25. Govorin A. S., Konovalov N. P., Gubanov N. D. Study in fatty acids of tall oils and their products of esterification by the method of IR spectrometry for analytical control of preparation of esters // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1942. – №. 1. – С. 012018.
26. Глуханов А. А., Третьяков С. И. Исследование процесса получения таллового масла термообработкой лигниновой фазы и оценка соответствия его качества требованиям документов в области стандартизации // Химия растительного сырья. – 2018. – №. 2. – С. 199-205.

27. Саматова Л. А., Шепета Е. Д., Кондратьев С. А. Изучение флотационных свойств собирателя FX-6 при обогащении шеелит-сульфидных руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2015. – №. 2. – С. 156-160.

28. Хорохорина И. В. и др. Технологическое оформление и экономическая оценка электромембранных методов очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов и АПАВ // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2023. – №. 2. – С. 88.

29. Уразова Ю. В., Тиунов М. Ю., Чикин А. Ю. Флотационное обогащение вольфрамовых руд в условиях замкнутого водооборота // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2023. – Т. 29. – №. 2. – С. 70-78.

30. Шушпанников М. В. Очистка сточных вод на обогатительных фабриках // Россия молодая. – 2015. – С. 317-317.

31. Умуров Ф. Ф. Исследование процесса комбинированной очистки сточных вод // Universum: химия и биология. – 2021. – №. 1-1 (79). – С. 95-98.

32. Старицын А. Д. Электрокоагуляция воды // Научный лидер Учредители: ООО "Международный издательский дом" Ворлдсайпабл". – 2025. – №. 13. – С. 110-113.

33. Патент № RU2814353C1. Способ очистки оборотной воды флотации с уменьшением содержания в ней ионов кремния и кальция : № Заявка RU202312944 : заявл. 14.11.2023 : опубл. 28.02.2024 / Дьяконов С.Ю., Карелин В.Н., Ковальчук П.М., Попов А.А. – 18 с.

34. Патент № SU916419A1. Способ очистки сточных вод от соединений кремния : № Заявка SU802918923A : заявл. 30.04.1980 : опубл. 30.03.1982 / Летских Е.С., Иваницкая Т.М., Ваулина А.А., Попов Б.А., Середа Б.П., Якименко Т.Р. – 3 с.

35. Патент № RU2624643C2. Способ и устройство для электрохимической очистки промышленных сточных вод и питьевой воды :

№ Заявка RU2015145237A : заявл. 27.03.2013 : опубл. 05.07.2017 /

Орешчанин ВИШНЯ, Микулич НЕНАД, Петляк ДЕНИС – 51 с.

36. Патент № SU1646608A1. Способ кондиционирования оборотных вод при флотации : № Заявка SU894705931A : заявл. 19.05.1989 : опубл.

07.05.1991 / Шахматов С.С., Скороходов В.Ф., Остапенко В.П., Шилин В.Б. – 3 с.

37. Технологический регламент для проектирования обогатительной фабрики производительностью 1,5 млн. т. в год для переработки вольфрамо-молибденовых руд Тырнаузского месторождения, АО «Механобринжиниринг» г. Санкт-Петербург 2019 г.

38. Пэк А.В. Геологическое строение рудного поля и месторождения Тырнауз. — Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1962. — 168 с.

39. Черницын В. Б. Металлогения Большого Кавказа. – Недра, 1977.

40. Кузьминов П.А., Гуртуев Р.С., Махов И.Р. Проблемы комплексного использования отходов на Тырнаузском вольфрамо-молибденовом комбинате // Вестник Владикавказского научного центра РАН. 2025. Т. 25. № 4. С. 116–119.

41. Киселев А. А., Богуславский М. А. Особенности геологического строения Гитче-Тырнаузского рудного поля // геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых. – 2021. – С. 19.

42. Милановский Е. Е. (ред.). Геология и полезные ископаемые Большого Кавказа. – Наука, 1987.

43. Нырков Е. А. Минералого-геохимические особенности и условия образования сульфидного оруденения западного фланга Тырнаузского месторождения. – 1984.

44. Авдонин В. В., Бойцов В. Е., Григорьев В. М. Месторождения металлических полезных ископаемых. – 2012.

45. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. – Гос. изд-во геол. лит-ры, 1951.

46. Тырнаузское месторождение [Электронный ресурс]. URL: https://web.archive.org/web/20211228063929mp_/https://bigenc.ru/geology/text/4212634/ (дата обращения 20.11.2025).

47. Джаппуев, Р. К. Разработка технико-технологических решений по вовлечению в эксплуатацию техногенных образований Тырнаузского вольфрамо-молибденового комбината : специальность 2.8.8. «Геотехнология, горные машины» : Диссертация на соискание кандидата технических наук / Джаппуев, Р. К. ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) . — Владикавказ, 2024. — 166 с.

48. М-Л1-17-2024: «Методика флотационного обогащения». – АО «Иргиредмет», – 2024.

49. Методика М-Л1-01-2024: Подготовка проб к исследованиям. – АО «Иргиредмет», – 2024.

50. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – Litres, 2022.

51. Дуденков С. В. и др. Основы теории и практика применения флотационных реагентов // Недра. – 1969. – Т. 170.

52. Опалев А. С., Алексеева С. А. Методическое обоснование выбора оптимальных режимов работы оборудования схемы стадийного вывода концентрата при обогащении железных руд // Записки Горного института. – 2022. – Т. 256. – С. 593-602.

53. Овчинникова, Т. Ю. Оценка предельных показателей обогащения минерального сырья при переработке / Т. Ю. Овчинникова, Е. Ф. Цыпин, Д. Б. Елизаров // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья : Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады, Екатеринбург, 10–13 апреля 2018 года. – Екатеринбург: Издательство "Форт Диалог-Исеть", 2018. – С. 94-99.

54. Freitas, A., Mendes, M., & Coelho, G. Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2007. — № 39. — С. 1027-1037

55. Игнаткина В. А. и др. Повышение технологических показателей флотации бедных тонковкрапленных шеелитовых руд // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. — 2019. — №. 5. — С. 4-13.

56. Lourenço C. S. et al. Influence of Temperature on the APT Carborreduction Process for Obtaining Nanocrystalline WC Powder from Sheelite Concentrate // Materials Research. — 2025. — Т. 28. — №. suppl. 1. — С. e20250279.

57. Lin S. et al. Minimizing beneficiation wastewater through internal reuse of process water in flotation circuit // Journal of Cleaner Production. — 2020. — Т. 245. — С. 118898.

58. Tarkkio K. Closed water systems in mineral operations. — 2017

59. Muzinda I., Schreithofer N. Water quality effects on flotation: Impacts and control of residual xanthates // Minerals Engineering. — 2018. — Т. 125. — С. 34-41.

60. Собиратели для флотации шеелитовых руд [Электронный ресурс]. URL: <https://fccland.ru/obogaschenie-rud-redkih-metallov/10124-sobirateli-dlya-flotacii-sheelitovyh-rud.html/> (дата обращения 20.02.2026)

61. Флотационный процесс обогащения руд [Электронный ресурс]. URL: https://works.doklad.ru/view/hu_JF8KXgds.html/ (дата обращения 24.03.2026).

62. Chen J. The interaction of flotation reagents with metal ions in mineral surfaces: A perspective from coordination chemistry // Minerals Engineering. — 2021. — Т. 171. — С. 107067.

63. Xie L. et al. Surface interaction mechanisms in mineral flotation: Fundamentals, measurements, and perspectives // Advances in Colloid and Interface Science. — 2021. — Т. 295. — С. 102491.

64. Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Трубникова А.А. Перспективы переработки и применения жирных и смоляных кислот таллового масла //

Химия и химическая технология: достижения и перспективы. – 2018. – С. 213.1-213.3.

65. Владимирова Т. М. Применение парциальной конденсации для повышения качества талловых продуктов : дис. – Архангельский государственный технический университет, 2006.

66. Кессених А.В., Марколия А.А. Метод ядерного магнитного резонанса в Сухумском физико-техническом институте (1949–1959) // ВИЕТ 2018. № 1.С. 27–37.

67. Кессених А.В., Марколия А.А. Метод ЯМР и советский атомный проект // Аналитика 2018. Том 8 №3 (40). С. 286-289.

68. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А. Сравнительный анализ эффективности флотореагентов различного происхождения в зависимости от их состава // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – 2020. – Т. 7. – №. 2. – С. 107-112.

69. Уразова Ю.В., Тиунов М.Ю., Федотов Е.Н., Чикин А.Ю. Изучение механизма взаимодействия жирнокислотных собирателей с поверхностью кальцийсодержащих вольфрамовых минералов // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2024. – № 1. – С. 74-83

70. Filippova I.V., Filippov L.O., Lafhaj Z., and other. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. Т. 545. С. 157-166.

71. Foucaud, Y., Lainé, J., Filippov L.O. Adsorption mechanisms of fatty acids on fluorite unraveled by infrared spectroscopy and first-principles calculations // Journal of Colloid and Interface Science. 2021. Т. 583. С. 692-703.

72. Foucaud Y. Tungsten recovery from a skarn with a low separation contrast: Contribution of molecular modelling in the flotation of calcium minerals: dissertation – Université de Lorraine, 2019.

73. Kupka N., Rudolph M. Froth flotation of scheelite—A review //International Journal of Mining Science and Technology. – 2018. – Т. 28. – №. 3. – С. 373-384.

74. Yang X. Beneficiation studies of tungsten ores—A review // *Minerals Engineering*. – 2018. – Т. 125. – С. 111-119.

75. Баландинский Д.А. Действие ионно-молекулярных ассоциатов молекул ПАВ на границах раздела фаз при прямой флотации апатит // *Научные обзоры*. – 2022. – С. 81.

76. Броницкая Е. С. и др. Современное состояние и основные направления развития технологии переработки шеелитовых руд // *Разведка и охрана недр*. – 2018. – №. 6. – С. 36-42.

77. Шепета Е.Д., Саматова Л.А. Повышение избирательного действия жидкого стекла в цикле селекции кальцийсодержащих минералов // *Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов*. – 2015. – С. 126-130.

78. Жугалева Е.К. Очистка сточных вод и организация замкнутых циклов водоснабжения предприятий металлургического производства // *Достижения вузовской науки 2018.: сборник статей Международного научно-практического конкурса*. В 3 ч. Ч. 1 – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2018 – С. 256-259.

79. Hui Li, Juanping Qu, Tingshu He A New Concept on High-Calcium Flotation Wastewater Reuse // *Minerals*. – 2018. – 8(11): – Pp. 496-504.

80. Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Какушкин С.Н., Вафин В.Р. Моделирование процесса очистки сточных вод горных предприятий // *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья* Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. – 2018. С. 22-25.

81. Юдин Ю.В., Майсурадзе М.В., Водолазский Ф.В. Организация и математическое планирование эксперимента: учебное пособие – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018 – 124 с.

82. Сидняев Н. И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных: учебник и практикум для вузов – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2019 – 495 с
83. Park S. H., Kim H. J., Cho J. I. Optimal central composite designs for fitting second order response surface linear regression models // Recent advances in linear models and related areas: essays in honour of Helge Toutenburg. – Heidelberg : Physica-Verlag HD, 2008. – С. 323-339.
84. Igushkin, I., Shikhalev, A., Vorontsov, D., Verzun, N., Kolbanyov, M., & Akhmetova, I. Student's t-table modification for the linear correlation coefficients estimation in the small samples cases // VIII International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). – IEEE, 2022. – С. 1-5.
85. Zheng, W., Lu, C., Lin, Z., Zhang, T., Cui, Z., & Yang, W. ℓ_1 -Norm Heteroscedastic Discriminant Analysis Under Mixture of Gaussian Distributions // IEEE transactions on neural networks and learning systems. – 2018. – Т. 30. – №. 10. – С. 2898-2915.
86. Drelich J., LASKOWSKI J. S., Pawuk M. Improved sample preparation and surface analysis methodology for contact angle measurements on coal (heterogeneous) surfaces // Coal Preparation. – 2000. – Т. 21. – №. 3. – С. 247-275.
87. Arif, M., Awan, F. U. R., Zhang, H., & Hosseini, M. Coal wettability: A holistic overview of the data sets, influencing factors, and knowledge gaps // Energy & Fuels. – 2024. – Т. 38. – №. 16. – С. 15069-15084.
88. Murata T. Wettability of coal estimated from the contact angle // Fuel;(United Kingdom). – 1981. – Т. 60. – №. 8.
89. Данилов В.Е., Королев Е. В., Айзенштадт А.М. Измерение краевых углов смачивания порошков методом “sessile drop” // Физика и химия обработки материалов. – 2020. – №. 6. – С. 75-82.
90. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А. Определение краевого угла смачивания методом газового пузыря // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – №. 4. – С. 38-42.

91. Mukai S., Kanō G., Wakamatsu T. Effects of collector Ion concentrations and hydrogen Ion concentrations on the floatability of non-sulphide minerals // *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University*. – 1962. – Т. 24. – №. 2. – С. 270-290.
92. Tian M., Gao Z., Sun W., Han H., Sun L., Hu Y. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – 529. 150–160.
93. Wei Z. et al. Flotation chemistry of scheelite and its practice: A comprehensive review // *Minerals Engineering*. – 2023. – Т. 204. – С. 108404.
94. Симонов А.И., Антонова Н.М. Устройство для определения краевого угла смачивания жидкостей на плоской поверхности // *Инженерный вестник Дона*. 2024. №2
95. Акименко Е.Н., Щербанюк Н.В., Панков А.С. Краевые углы гидрофобных покрытий // *Вестник Уральского федерального университета. Серия: Материаловедение*. 2019. ;4. С. 45-52.
96. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990. – 363 с.
97. Кондратьев С. А. Собирательная сила и избирательность флотационного реагента // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2021. – №. 3. – С. 133-147.
98. Zhang W., Honaker R., Groppo J. Flotation of monazite in the presence of calcite Part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid // *Minerals Engineering*. – 2017. – 100. 40–48.
99. Sun K., Nguyen C. V., Nguyen N., Nguyen A. V. Flotation surface chemistry of water-soluble salt minerals: from experimental results to new perspectives // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2022. – 309. 102775.
100. Петров А. Ю. Анализ моделей объектов различных предметных областей, сводимых к полиномиальной модели со степенями переменных по модулю не превышающими единицу // *Физико-математические науки*

математические науки и информационные технологии: актуальные проблемы.
– 2012. – С. 33.

101. Scikit-учись (Scikit-learn) [Электронный ресурс]. URL:
<https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.preprocessing.PolynomialFeatures.html>
/ (дата обращения 09.12.2024).

102. Отчет о НИР «Полупромышленные испытания технологии обогащения и гидрометаллургии руд Тырныаузского вольфрамо-молибденового месторождения». АО «Иргиредмет», Иркутск, 2021 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ А – Ведущие формационно-генетические типы месторождений вольфрама

Генетический класс	Формационный тип	Морфологический тип	Основные минералы
Метаморфогенно-гидротермальный и гидротермальный	Золото-вольфрамовый	Штокверковый	Золото, шеелит, пирит, пирротин, халькопирит, галенит, сфалерит
		Жильный	
	Вольфрамовый	Жильный	Шеелит, вольфрамит, пирит, пирротин, магнетит, халькопирит, флюорит
		Пластово- и линзообразный	
		Штокверковый	
Скарновый	Олово-вольфрамовый	Пластово- и линзообразный	Шеелит, касситерит, сульфиды железа, цинка, свинца, меди
	Полиметалльно-вольфрамовый	Пластово- и линзообразный	Шеелит, пирротин, арсенопирит, халькопирит
	Молибден-вольфрамовый	Пластово- и линзообразный	Шеелит, молибдошеелит, молибденит, пироксен, амфибол
		Штокверковый	

ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Основные минеральные типы и природные разновидности руд

Минеральные типы руд	Природные разновидности руд	Главные рудные минералы		Извлекаемые компоненты		Извлечение компонентов, %	Примеры месторождений
		Основные рудные минералы	Попутные минералы	Основные	Попутные		
1	2	3	4	5	6	7	8
Вольфрамитовый	Алюмосиликатные, мелковкрапленные	Вольфрамит	Висмут, касситерит, берилл	WO ₃	Sn, Bi, Ta	60-70	Спокойнинское, Шумиловское
Гюбнерит-сульфидный	Алюмосиликатные, многосульфидные крупновкрапленные гнездовые	Гюбнерит, шеелит, халькопирит, пирит	Молибденит, сульфосоли Bi, Ag, блеклые руды	WO ₃	M, Bi, Ag, An, Be, флюорит	65-85	Холтосонское, Бом-Горхонское
Касситерит-вольфрамитовый	Алюмосиликатные крупновкрапленные (>2 мм)	Вольфрамит, касситерит	Шеелит	WO ₃ , Sn	-	60-80	Иультинское
	Средневкрапленные (0,2-0,5 мм)	Вольфрамит, гюбнерит, касситерит	Шеелит, флюорит	WO ₃ , Sn	Флюорит	60-80	Трудовое
	Средне- и мелковкрапленные (0,2-0,5 мм)	Вольфрамит, касситерит	Литиевые слюды	WO ₃ , Sn	Слюды	65-70	Циновец
Молибденит-вольфрамитовый	Алюмосиликатные крупновкрапленные (>2 мм)	Вольфрамит, молибденит	Шеелит, висмут	WO ₃	Mo, Bi, Be	70-85	Калгутинское
	Алюмосиликатные средне-крупновкрапленные (0,5-2 мм)	То же	Касситерит, халькопирит, висмутин, сульфосоли Bi, Те флюорит	WO ₃ , Mo	Sn, Bi, Be	65-80	Караобинское

Окончание Приложения Б

	То же	То же	Висмут сульфосоли Bi, берилл, пирит	WO ₃ , Mo	Bi, BeO	65-80	Акчатауское
Шеелит- сульфидный	Карбонатно- алюмосиликатные, многосульфидные, средне- крупновкрапленные	Шеелит	Халькопирит, пирротин, висмутин, самородные Bi, Ag, сульфосоли Ag	WO ₃	Cu, Bi, Ag, Au	80-85	Восток-2, Лермонтовское, Агылкинское
	Многосульфидные окисленные, средне- крупновкрапленные	Шеелит, тунгстит	Гидроокислы железа 3-10%	WO ₃	-	45-70	Восток-2, Лермонтовское
Шеелитовый	Карбонатно- алюмосиликатные, мелко- средневкрапленные	Шеелит	Пирит, халькопирит	WO ₃	-	70-85	Ктитебердинское, баянское, Богутинское, Миерзиль
	Многокарбонатные (карбоната >20%)	То же	Халькопирит, пирит, молибденит	WO ₃	-	70-78	Ингичинское
Молибденит- шеелитовый	Карбонатные (карбонаты 5-20% и более), малосульфидные (сульфиды <5%), мелко- средневкрапленные (0,2- 0,5 мм)	Шеелит, молибдошеелит, молибденит, повеллит	Халькопирит, висмутин, самородные Bi, Au пирит	WO ₃ Mo	Cu, Bi, Ag	WO ₃ -80-87 Mo-50-75	Тырныаузское, Сев.Котпар
	Глинистые (глины более 5-10%)	То же	То же	То же	Cu, Bi, Ag, Au	50-60	Тырныаузское

ПРИЛОЖЕНИЕ В – Основные сведения о разрабатываемых и осваиваемых месторождениях

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Состояние	Содержание WO ₃ в рудах, %, в россыпях, г/м ³	Запасы категорий А+В+С ₁ +С ₂ , тыс. т
<i>АО «Приморский ГОК»</i>				
Восток-2	Скарновый шеелитовый	Разрабатываемое	19,5	10,6
Скрытое	Скарновый шеелитовый	Подготавливаемое к эксплуатации	0,36	136
<i>КГУП «Примтеплоэнерго»</i>				
Лермонтовское	Скарновый шеелитовый	Практически выработано	3,93	
<i>ЗАО «Новоорловский ГОК»</i>				
Спокойнинское	Грейзеновый вольфрамитовый	Разрабатываемое	0,22	20,9
<i>ООО «Приморвольфрам»</i>				
Тигриное	Штокверковый Sn-W	Разрабатываемое	0,04	68,3
Забытое	Грейзено-кварцево-жильная формация	Опытно-промышленная подготовка	0,83	11,4
Забытое	(россыпь вольфрамита)	Опытно-промышленная подготовка	210	0,15
<i>ООО «Правоурмийское»</i>				
Правоурмийское	Грейзеновый тип касситерит-кварцевой формации	Разрабатываемое	0,02-0,09	12,3
<i>ПАО «Селигдар»</i>				
Фестивальное	Касситерит-многосульфидные с попутными свинцом, цинком, вольфрамитом и медью	Разрабатываемое	0,1	15,8
<i>ОАО «Забайкальская горнорудная компания»</i>				
Соболиное	Турмалин-сульфидному типу касситерит-силикатной формации	Подготавливаемое к освоению	0,07	6,2
<i>ООО «Артель старателей «Кварц»»</i>				
Бом-Горхонское	Жильный вольфрамитовый		0,9	
<i>ООО «СевКавНедра»</i>				
Кти-Тебетинское	Стратиформный шеелитовый	Разрабатываемое	0,36	110

<i>АО «Твердослав»</i>				
Холтосонское	Жильный вольфрамитовый	Разрабатываемое	0,75	32,4
Инкурское	Штокверковый вольфрамитовый	Разрабатываемое	0,15	184,5
<i>АО «Закаменск»</i>				
Барун- Нарынское	(техногенное)	Разрабатываемое	0,23	10,2
<i>ООО «Территория», ПАО «Русолово»</i>				
Пыркакайское	(штокверки) кварц- касситеритовой формации	Доизучение	0,014-0,04	16
<i>ООО «Эльбрусский горнорудный комбинат»</i>				
Тырныаузское	Скарновый шеелитовый	Подготавливаемое к эксплуатации	0,44	209,6
<i>Нераспределенный фонд</i>				
Агылкинское	Скарновый шеелитовый		1,27	94
Чупрунья	Касситерит- силикатно- сульфидными жильными рудами		0,045	0,6
Одинокое	Редкометалльно- вольфрамово- оловянной формации — касситерит- грейзенового и касситерит- кварцевого		0,026	2,8
Иллингас	Сульфидно- турмалиновому типу касситерит- силикатно- сульфидной формации		0,64	22
Иульгинское	Оловокварцевому геолого- промышленному типу редкометалльно- вольфрамово- оловянной формации		1,1	7
Светлое	Жильно-грейзеновый тип		0,64	28,2

ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Усредненный состав воды после очистки и жидкой фазы хвостовой пульпы, направляемой на фильтрацию

Компонент	Концентрация, мг/л	
	Воды после очистки (в оборот)	Жидкая фаза хвостовой пульпы (на фильтрацию)
CO ₃ ²⁻	26,0	н.о.
HCO ₃ ⁻	181	470,0
Cl ⁻	3288	5646,0
SO ₄ ²⁻	н.о.	24,0
F ⁻	1,2	7,3
K	2,77	8,0
Na	2448	4056,0
Ca	35,7	31,5
Mg	1,33	3,24
Si	63,5	57,8
Al	0,064	0,073
As	0,056	0,099
Cd	н.о.	н.о.
Co	н.о.	н.о.
Cu	н.о.	н.о.
Fe	н.о.	н.о.
Mn	0,011	н.о.
Ni	н.о.	н.о.
Pb	0,027	н.о.
Sb	н.о.	0,017
Zn	н.о.	н.о.
Mo	0,124	0,57
W	0,142	0,74
pH	8,5-9,0	8,5-9,0

Примечание: н.о. – не обнаружено

ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Акт использования НИР



Акционерное общество
Иркутский научно-исследовательский институт
благородных и редких металлов и алмазов

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
АО «Иргиредмет» по научно-методической
и инновационной деятельности,
д-р техн. наук, кандидат наук

  Г. В. Кошников

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
Уразовой Юлии Викторовны
на тему «Оптимизация технологии обогащения вольфрамовых руд в условиях замкнутого
водооборота (на примере Тырныаузского месторождения)»

Настоящим подтверждается, что результаты диссертационной работы Уразовой Юлии Викторовны на тему «Оптимизация технологии обогащения вольфрамовых руд в условиях замкнутого водооборота (на примере Тырныаузского месторождения)», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.8.9. Обогащение полезных ископаемых были использованы при разработке технологического регламента «Корректировка технологического регламента для проектирования обогатительной фабрики производительностью 1,5 млн т. год для переработки вольфрамо-молибденовых руд Тырныаузского месторождения».

Полученные в диссертационной работе научные и практические результаты применены в части:

- проведения лабораторных исследований с целью оптимизации параметров флотационного обогащения и полупромышленных испытаний;
- разработки рекомендаций по кондиционированию оборотной воды для ее повторного использования в процессе флотационного обогащения.

Разработанная в рамках диссертационного исследования оптимизированная технология обогащения в условиях замкнутого водооборота внедрена в технологические решения, направленные на повышение эффективности технологических показателей и очистку оборотной воды для повторного использования в процессе обогащения.

Начальник отдела
обогащения минерального сырья, канд. техн. наук



Коблов А.Ю.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Исходные данные для расчета технико-экономических показателей

Показатель		Значение	
Общие исходные данные			
Производительность обогатительной фабрики	т/год	1500000	
	т/час	186,12	
Содержание в исходной руде			
- вольфрам, %		0,4153	
Извлечение в товарную продукцию, %;			
- вольфрам		62,24	
Количество рабочих дней в году		365	
Количество рабочих часов в сутки		24	
Коэффициент использования оборудования		0,93 (0,7)	
Стоимость товарной продукции, руб			
- вольфрам 1 кг		1799,29	
Стоимость переработки 1 тонны концентрата, руб		25000	
Налог на прибыль, %		25	
Исходные данные, использованные для расчета эксплуатационных затрат			
Стоимость электроэнергии, руб./кВт·ч		8	
Расход электроэнергии на неучтенное оборудование, %		20	
Коэффициент перевода установленной мощности в потребляемую		0,7	
Заработная плата, руб/мес	Административно-управленческий персонал	Начальник участка	300 % от зарплаты ИТР
		Главный технолог, механик, энергетик и начальник ОТК	200 % от зарплаты ИТР
	ИТР		160000
	Рабочие		120000
Коэффициент перевода явочной численности персонала в списочную	Административно-управленческий персонал		1
	ИТР и рабочие		3
Стоимость реагентов, руб/кг	Сода		100
	Жидкое стекло		100
	Сырое ТМ		60
	Хлорид кальция		150
	Гидроксид натрия		150

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – Капитальные затраты

Оборудование	Кол-во, шт	Цена, тыс.руб	Общая цена, тыс. руб	Транспортно-складский и монтажные работы, тыс. руб	Балансовая стоимость, тыс. руб
Агитация контактный чан КЧТ-50	1	4200	4200	840	5040
Основная шеелитовая ФПМ-25	4	12500	50000	10000	60000
Агитация контактный чан КЧТИ-45	1	4200	4200	840	5040
Контрольная шеелитовая ФПМ-25	4	12500	50000	10000	60000
1я перечистная ФПМ 25	2	12500	25000	5000	30000
Сгущение черного шеелитового концентрата Ц-15	1	29600	29600	5920	35520
Пропарка 1я и 2я стадия КЧТ-20	2	4200	8400	1680	10080
2я перечистная ФПМ-25	3	12500	37500	7500	45000
3я перечистная ФПМ-3,2	2	1700	3400	680	4080
4я перечистная ФМ-1,2	4	1500	6000	1200	7200
5я перечистная ФМ-1,2	2	1500	3000	600	3600
Сгущение шеелитового концентрата Ц-4	1	5100	5100	1020	6120
Контактный чан КЧТ-3,15	1	2500	2500	500	3000
Фильтр -прессХАЗГ-40/800	3	7600	22800	4560	27360
Агитация КЧТ-20	1	4200	4200	840	5040
Дофлотация ФПМ-25	3	12500	37500	7500	45000
Сгущение хвостов ОФ Ц-30	1	47400	47400	9480	56880
Сгущение осадков кондиционирования Ц-16	1	29600	29600	5920	35520
Агитатор КЧТ-30	1	4200	4200	840	5040
Итого стоимость оборудования, млн. руб					450
КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ НА СТРОИТЕЛЬСТВО ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ					
Необходимая площадь здания, м ²					34000
Стоимость строительства, тыс. руб/м ²					50
Итого стоимость строительства здания ЗИФ, млн руб.					1700
Итого капитальные затраты					2150
Непредвиденные затраты (10 % от капитальных затрат)					215
ВСЕГО КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ					2364

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 – Эксплуатационные затраты

ЗАТРАТЫ НА РЕАГЕТЫ			
Реагент	Расход, кг/т	Цена за 1 кг	Стоимость, руб/т
Сода	5,8	100	580
Жидкое стекло	4,5	100	450
Сырое ТМ	0,105	60	6,3
Хлорид кальция	5,4	150	810
Гидроксид натрия	1,1	150	165
Итого затраты на реагенты, руб/т			2011,30
Прочие расходы 10 %			201,13
Итого затраты на реагенты, млн руб/год			3318,65
ЗАТРАТЫ НА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ			
Оборудование	Количество, шт	Установленная мощность, кВт	Расход электроэнергии, кВт·ч/т
Агитация контактный чан КЧТ-50	1	75	0,40
Основная шеелитовая ФПМ-25	4	55	1,18
Агитация контактный чан КЧТИ-45	1	55	0,30
Контрольная шеелитовая ФПМ-25	4	55	1,18
1я перечистная ФПМ 25	2	55	0,59
Сгущение черного шеелитового концентрата Ц-15	1		
Пропарка 1я и 2я стадия КЧТ-20	2	55	0,59
2я перечистная ФПМ-25	3	55	0,89
3я перечистная ФПМ-3,2	2	55	0,59
4я перечистная ФМ-1,2	4	11	0,24
5я перечистная ФМ-1,2	2	11	0,12
Сгущение шеелитового концентрата Ц-4	1		
Контактный чан КЧТ-3,15	1	5,5	0,03
Фильтр -прессХАЗГ-40/800	3		
Агитация КЧТ-20	1	55	0,30

Продолжение Приложения 3

Оборудование	Количество, шт	Установленная мощность, кВт	Расход электроэнергии, кВт·ч/т
Дофлотация ФПМ-25	3	55	0,89
Сгущение хвостов ОФ Ц-30	1		
Сгущение осадков кондиционирования Ц-16	1		
Агитатор КЧТ-30	1	45	0,24
Итого расход электроэнергии на основное оборудование, кВт·ч/т			7,53
Расход электроэнергии на насосное, вентиляционное, подъемно-транспортное, осветительное и др. оборудование (20 % от Итого), кВт·ч/т			1,51
Общий расход электроэнергии, кВт·ч/т			9,04
Стоимость электроэнергии, руб/кВт·ч			8
Коэффициент перевода установленной в потребляемую мощность			0,7
Итого затраты на электроэнергию, руб./т			50,60
Итого затраты на электроэнергию, млн руб./год			75,90
ФОНД ОПЛАТЫ ТРУДА			
Должность		Явочная численность, чел	Заработная плата, тыс. руб./мес
<i>Административно-управленческий персонал и инженерно-технические работники</i>			
Начальник ОФ		1	480
Главный инженер ОФ		1	320
Главный технолог		1	320
Главный энергетик		1	320
Начальник ОТК		1	320
Энергетик		1	480
Механик		1	480
Мастер КИП и А		1	480
Мастер хвостового хозяйства		1	480

Продолжение Приложения 3

Должность	Явочная численность, чел	Заработная плата, тыс. руб./мес
Сменный мастер отдела обогащения	1	480
Мастер реагентного отделения	1	480
Зав. склада	1	240
<i>Рабочие</i>		
<i>Отделение сгущения фильтрации и флотации</i>		
Апаратчик сгустителя	1	360
Флотаторщик	8	2880
Дозировщик реагентов	2	720
Машинист установки брикетирования	1	360
Пробоотборщик ОТК	2	720
Машинист насосных установок	1	360
Регулировщик разлива хвостов	2	720
<i>Остальные рабочие</i>		
Слесарь	4	1440
Электрослесарь	2	720
Электросварщик	1	360
Оператор	1	360
Лаборант экспресс-лаборатории	2	720
Контролер ОТК	1	360
Итого ФОТ, тыс. руб./мес		14960
Отчисления в социальные фонды (30 % от Итого), тыс. руб./мес		4488
Страхование от несчастных случаев и проф. заболеваний (4,7 % от Итого), тыс. руб./мес		703,12
Итого ФОТ с учетом отчислений, млн руб./год		241,81

ПРОЧИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ	
Текущий ремонт (5 % на здание и 30 % на оборудование), млн руб./год	197,38
Общепроизводственные расходы (15 % от ФОТ), млн руб./год	36,27
Амортизационные отчисления (10 % на оборудование и 5 % на здание от капитальных затрат), млн руб./год	129,95
Итого эксплуатационные затраты, млн руб./год	3999,97
Прочие неучтенные расходы (15 % от Итого), млн. руб./год	599,99
Годовые эксплуатационные затраты, млн руб./год	4599,96