

На правах рукописи



ХАЗИЕВА Эльвира Барыевна

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА
ПОКАЗАТЕЛИ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**

05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2017

Диссертация выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Набойченко Станислав Степанович

Официальные оппоненты: **Радушев Александр Васильевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБУН Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук (г. Пермь),
ведущий научный сотрудник лаборатории
органических комплексообразующих реагентов;

Тимофеев Константин Леонидович,
кандидат технических наук, АО
«Уралэлектромедь», (г. Верхняя Пышма Свердловской обл.), главный гидрометаллург технического отдела

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»,
г. Иркутск

Защита диссертации состоится «12» мая 2017 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=265906>.

Автореферат разослан «___» марта 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Автоклавное выщелачивание сульфидных цинковых концентратов является высокоинтенсивным процессом, позволяющим селективно извлекать цинк. В отличие от традиционной технологии «обжиг-выщелачивание-электролиз», автоклавная технология включает меньшее количество переделов, сокращает объемы серосодержащих газов, упрощает утилизацию серы, повышает комплексность использования сырья.

Процесс высокотемпературного автоклавного выщелачивания цинковых концентратов сопровождается образованием элементной серы, которая, вследствие низкого поверхностного натяжения, покрывает поверхность сульфидных минералов. Образующаяся пленка серы препятствует проникновению реагентов в зону реакции и замедляет развитие процесса. Кроме того, формируются серо-сульфидные гранулы и плавы, что осложняет обработку пульпы и эксплуатацию оборудования.

Применение поверхностно-активных веществ устраняет негативное действие пленок серы, способствует увеличению скорости окисления сульфидов цинка, железа и меди. При выщелачивании сульфидных концентратов промышленное применение нашли производные лигнина, лигносульфонаты. Однако непостоянный их состав осложняет дозировку этих ПАВ. В частности, избыток лигносульфонатов приводит к ухудшению показателей последующих стадий: сгущения пульпы, цементационной очистки от меди, кадмия, кобальта и никеля, электроэкстракции цинка.

Механизм взаимодействия лигносульфонатов с минералами, расплавленной серой и ионами металлов чрезвычайно сложен и недостаточно изучен. Подбор альтернативных реагентов осложняется тем, что поиск ПАВ осуществляется, как правило, эмпирически. Научно-обоснованный подбор ПАВ позволит решить проблему серосульфидного гранулообразования, установить особенности действия органических реагентов при выщелачивании сульфидных концентратов и оптимизировать поиск новых реагентов.

Степень разработанности темы исследования. Проблема снижения негативного влияния серы, образующейся при автоклавном выщелачивании сульфидных концентратов, была объектом внимания многих отечественных и зарубежных исследователей. Шнеерсон Я.М., Горячкин В.И., Нафталъ М.Н. (Гипроникель, Гинцветмет, Норильский ГМК) детально изучали особенности поведения лигносульфонатов и нефтепродуктов при выщелачивании никель-пирротиновых концентратов. Owusu G. и Dreisinger D.B. (Университет Британской Колумбии) рассматривали особенности смачивания минералов элементной серой в присутствии ПАВ. В работах Набойченко С.С., Луговицкой Т.Н., Болатбаева К.Н. (УГТУ-УПИ, Северо-Казахстанский

государственный университет) установлено влияние молекулярно-массового состава лигносульфонатов на показатели выщелачивания.

Однако в настоящее время отсутствуют общепринятые модели поведения поверхностно-активных веществ при выщелачивании, основанные на научно обоснованных подходах.

Целью работы является разработка научно обоснованного подхода оценки свойств поверхностно-активных веществ и их влияния на показатели автоклавного окислительного выщелачивания сульфидных цинковых концентратов.

Задачи исследования:

1. Изучение влияния основных параметров (температура, ионный состав растворов) на адсорбцию лигносульфонатов на поверхности представительных образцов сфалерита, серы и цинкового концентрата.

2. Установление оптимальных значений гидрофильно-олеофильных соотношений (ГОС) поверхностно-активных веществ (лигносульфонаты, алкиларилсульфонаты, соль четвертичного аммониевого основания) для повышения извлечения цинка и предотвращения гранулообразования, использование ГОС в качестве критерия свойств поверхностно-активных веществ в процессах автоклавного окислительного выщелачивания.

3. Изучение кинетики образования, роста и стабилизации частиц коллоидной серы; определение значений сольватно-адсорбционного фактора стабилизации коллоидных систем.

4. Минимизация негативного влияния поверхностно-активных веществ на последующие стадии переработки растворов выщелачивания.

Научная новизна:

1. Процесс адсорбции лигносульфоната на цинковом концентрате переходит с монослойного на полислойное заполнение поверхности в области температур 298-393 К; адсорбция лигносульфонатов на поверхности элементной серы ограничивается электростатическим отталкиванием, но возрастает в присутствии ионов меди и цинка.

2. Предложена методика оценки избирательности смачиваемости минералов полярными растворами, основанная на определении отношения коэффициентов растекания полярных и аполярных растворов по твердой поверхности.

3. Увеличение выхода серо-сульфидных гранул при добавке ПАВ с $ГОС \leq 1,0$ и разветвленной структурой (например, лигносульфонат, дидецилдиметиламмоний хлорид) при относительно низких концентрациях

<400 мг/дм³ связано с увеличением смачиваемости поверхности ZnS расплавленной серой.

4. Лигносульфонат (>200 мг/дм³), додецилбензолсульфонат (>200 мг/дм³) и их смеси способствует повышению агрегативной устойчивости золя серы в присутствии ионов Zn²⁺ и Fe³⁺ (298 К).

5. Модифицированный монтмориллонит эффективен при удалении остатков лигносульфонатов из растворов выщелачивания, что позволяет снизить их негативное влияние на цементацию меди.

Теоретическая значимость работы:

1. Определены ранее неизвестные характеристики смачивания минералов водными растворами и расплавленной серой в присутствии лигносульфонатов, некоторых анионных и катионных ПАВ.

2. Установлены закономерности адсорбции ряда ПАВ на поверхности сфалерита, цинкового концентрата и элементной серы. Получены новые сведения о влиянии состава растворов и температуры на величину адсорбции ПАВ на поверхности цинковых концентратов, сульфида цинка и элементной серы.

Практическая значимость работы:

1. Предварительное измельчение концентрата в присутствии додецилбензолсульфоната натрия (4 кг/т) увеличивает выход фракции -5 мкм с 43,2 % до 48,6 %, и пропорционально возрастает с увеличением концентрации ПАВ.

2. Доизмельчение с добавкой додецилбензолсульфоната натрия (2 кг/т) позволяет активировать поверхность цинкового концентрата для последующего выщелачивания и снизить расход лигносульфоната (до 2 кг/т).

3. ПАВ на основе смеси лигносульфоната натрия и додецилбензолсульфоната натрия обеспечивает увеличение извлечения цинка на 17 % и устраняет гранулообразование при выщелачивании;

4. Очистка растворов выщелачивания модифицированным монтмориллонитом позволяет уменьшить концентрацию лигносульфонатов на 85 % и снизить его негативное влияние на последующие стадии.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологической основой исследования являются работы ведущих отечественных и зарубежных ученых, посвященные автоклавному выщелачиванию сульфидного сырья и влиянию поверхностно-активных веществ на его показатели. Используются стандартные компьютерные пакеты

программ (STATISTICA), физико-химические методы исследований и анализа продуктов: спектрофотометрический (Specord 250, Analytik Jena) и атомно-абсорбционный анализ (novAA 300, Analytik Jena), ИК-спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр Alpha, Bruker Optics), рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD-7000C), оптическая микроскопия (Микромед 3). Микрометрический анализ осуществляли при помощи специализированного программного обеспечения «ImageJ».

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований адсорбционного поведения лигносульфонатов и их разновидностей на поверхности сульфидных мономинералов в зависимости от температуры, кислотности и состава растворов.

2. Результаты исследований характеристик смачиваемости сульфидных минералов водными растворами и расплавом элементарной серы.

3. Показатели автоклавного выщелачивания сульфидных цинковых концентратов в присутствии ряда индивидуальных и комбинированных поверхностно-активных веществ.

4. Результаты влияния поверхностно-активных веществ на цементационную очистку от меди растворов выщелачивания.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивается их воспроизводимостью при использовании ряда независимых современных средств и методик эксперимента, аттестованных методик выполнения измерений, а также приемами математической статистики при обработке опытных данных.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на всероссийских и международных конференциях, в том числе: VI конференции «Металлургия цветных и редких металлов», (г. Красноярск, 2012 г.); III международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии», (г. Екатеринбург, 2013 г.); XII всероссийской научной конференции «Бакунинские чтения», (г. Екатеринбург, 2014 г.), международном совещании «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» Плаксинские чтения – 2015, (г. Иркутск, 2015 г.), V международной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии», (г. Екатеринбург, 2015 г.), международной конференции «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» Плаксинские чтения-2016 (г. Санкт-

Петербург, 2016 г.), III Международной молодежной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016 (г. Екатеринбург, 2016 г.).

Личный вклад соискателя: научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в проведении лабораторных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, поиске закономерностей, подведение итогов работы, подготовка научных публикаций.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 55 рисунков, 26 таблиц и состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 90 источников отечественных и зарубежных авторов и 2 приложений.

Автор выражает благодарность и глубокую признательность профессору Свиридову В.В., профессору Набойченко С.С. и коллективам кафедры металлургии цветных металлов УрФУ и кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ за помощь и поддержку в процессе подготовки и написания работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы научная новизна, научное и практическое значение работы.

В *первой главе* выполнен анализ литературных данных о влиянии расплавленной серы на кинетику выщелачивания сульфидных концентратов. Показано, что образование серосульфидных гранул может быть устранено применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Описаны физико-химические особенности поведения ПАВ при выщелачивании и очистке растворов. Сформулированы недостатки лигносульфонатов, проявляющиеся на стадии очистки цинковых растворов. На основе проведенного литературного обзора сформулированы основные направления исследования.

Вторая глава посвящена исследованию адсорбционного поведения лигносульфонатов на поверхности цинкового концентрата, сульфида цинка и элементной серы. Изучение адсорбции лигносульфонатов позволяет спрогнозировать его действие в промышленных условиях: при повышенных температурах, высоких концентрациях серной кислоты и катионов металлов.

Результаты изучения адсорбционного поведения лигносульфонатов свидетельствует об электростатических взаимодействиях между его молекулами и поверхностью минералов. Установлено, что адсорбция лигносульфонатов снижается в присутствии катионов (ионов водорода, цинка и меди) (рисунки 1, 2).

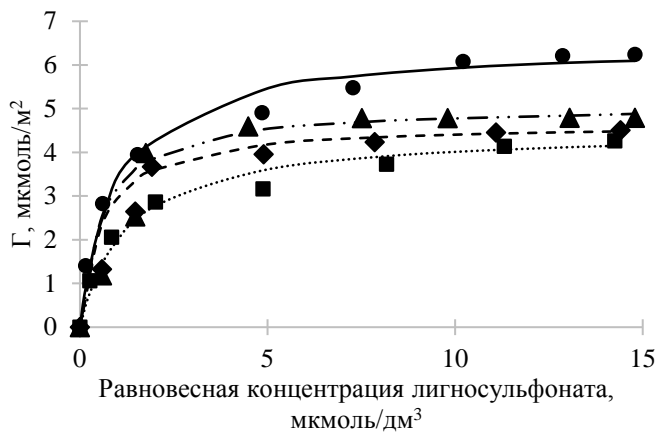


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции лигносульфоната натрия (Соликамский) на цинковом концентрате при различных концентрациях серной кислоты $[H_2SO_4]$, моль/дм³ (298 К, $n=250$ об/мин):
 ● – водный раствор лигносульфоната;
 ■ – 0,2; ◆ – 0,82; ▲ – 1,04.
 Точки – экспериментальные данные, линии – изотермы Ленгмюра.

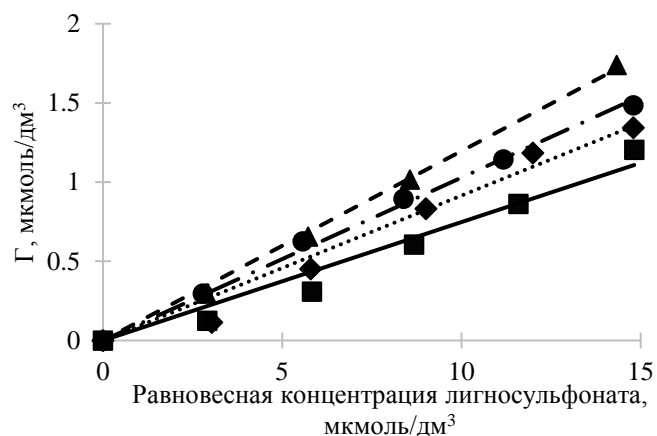


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции лигносульфоната натрия (Соликамский) на сфалерите при различных концентрациях серной кислоты (298 К, $n=250$ об/мин):
 ▲ – водный раствор; $[H_2SO_4]$, моль/дм³:
 ■ – 0,10; ◆ – 0,2; ● – 1,02.
 Точки – экспериментальные данные, линии – изотермы Генри.

При адсорбции лигносульфонатов на поверхности частиц серы в присутствии солей металлов не наблюдали снижения величин адсорбции (рисунки 3, 4).

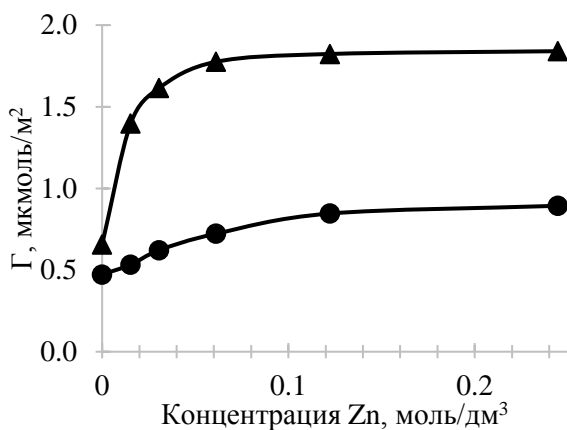


Рисунок 3 – Влияние концентрации ионов цинка на адсорбцию лигносульфонатов на поверхности элементарной серы (393 К, $C_{H_2SO_4}=0,51$ моль/дм³, $C_{ЛС}=11,83$ мкмоль/дм³, $\tau=40$ минут): ● – Соликамский, ▲ – Камский.

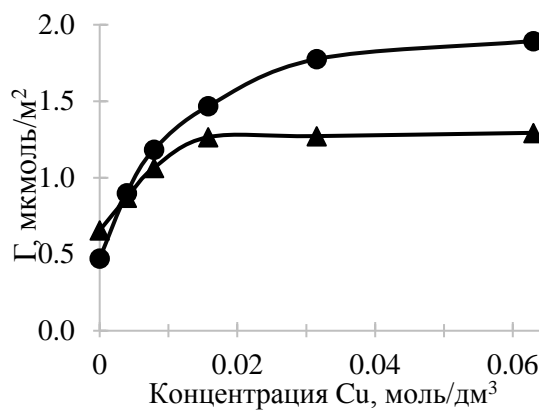


Рисунок 4 – Влияние концентрации ионов меди на адсорбцию лигносульфонатов на поверхности элементарной серы (393 К, $C_{H_2SO_4}=0,51$ моль/дм³, $C_{ЛС}=11,83$ мкмоль/дм³, $\tau=40$ минут): ● – Соликамский, ▲ – Камский.

Третья глава посвящена изучению смачиваемости поверхности представительных минералов (монокристалл сульфида цинка, природные минералы халькопирит и галенит) водными растворами и расплавленной серой. Измерения краевых углов смачивания минералов серой проводили в специально сконструированной установке (рисунок 5), где поддерживали температуру 403 К.

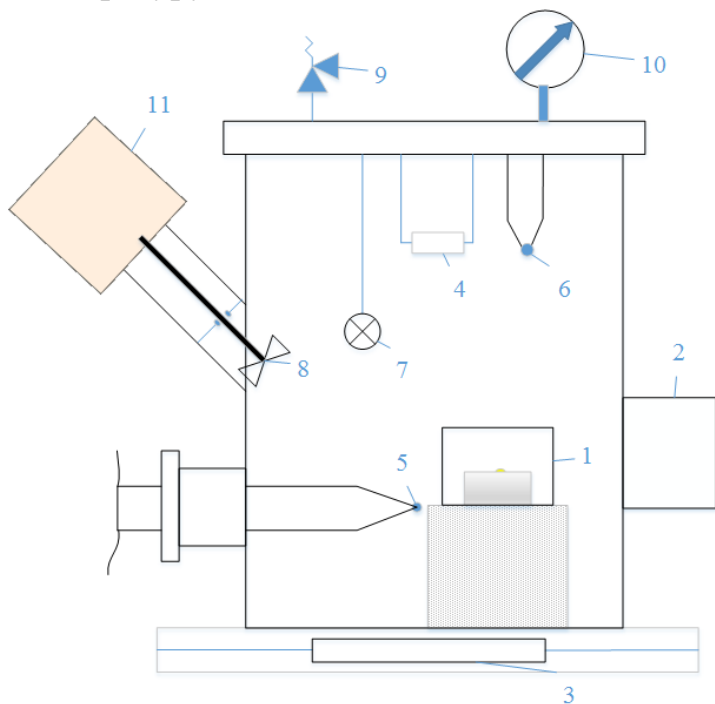


Рисунок 5 – Схема установки для определения краевых углов смачивания: 1 – кювета с минералом и серой; 2 – смотровое окно; 3 – нагревательный элемент 1; 4 – нагревательный элемент 2; 5 – термопара 1; 6 – термопара 2; 7 – лампочка; 8 – вентилятор; 9 – предохранительный клапан; 10 – манометр; 11 – привод вентилятора.

Краевой угол (θ) рассчитывали двумя способами: по формуле (1) и с помощью программы ImageJ. Работу адгезии определяли по формуле (2), принимая следующие значения поверхностного натяжения (σ) для жидких фаз на границе с воздухом:

$\sigma_{H_2O} = 64,4$ мН/м ($T=343$ К); $\sigma_{H_2SO_4} = 68,89$ мН/м ($T=343$ К); $\sigma_S = 58,15$ мН/м ($T=403$ К).

$$\cos\theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2} \quad (1),$$

где r – радиус капли, мм; h – высота капли, мм.

$$W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta) \quad (2).$$

С целью систематизации и более простой интерпретации полученных сведений было решено применить характеристику избирательности смачиваемости твердой поверхности водными растворами и расплавом серы. Значение коэффициентов избирательности смачиваемости (β) определяли из

отношения коэффициентов растекания серной кислоты ($f_{H_2SO_4}$) и серы (f_S) по поверхности минералов:

$$\beta = \frac{f_{H_2SO_4}}{f_S} = \frac{\sigma_{H_2SO_4} \cos \theta_{H_2SO_4}}{\sigma_S \cos \theta_S} \quad (3).$$

Предварительно поверхность минералов модифицировали выдерживанием в модельных растворах (H_2SO_4 , Fe^{2+} , Fe^{3+}) и растворах поверхностно-активных веществ в течение 1 часа, нагревали растворы и образцы при температуре 353 К для постепенного испарения воды.

Для определения краевых углов смачивания использовали следующий набор реагентов: лигносульфонат натрия (ЛС), дидецилдиметиламмоний хлорид, далее ДДАХ, додецилбензолсульфонат натрия (ДДБСН), α -олефинсульфонат, 2-додецил[1-[[фенокси]додека этокси]этил] гидрофосфат натрия (ГФН). Выбор исследуемых реагентов обусловлен их низкой стоимостью (в пределах 200-250 руб/кг) и доступностью.

Исследуемые реагенты обладают дифильным строением, т.е. содержат полярные и неполярные радикалы, которые резко отличаются по своей природе. Возможность оценить гидрофильность и гидрофобность того или иного реагента позволит прогнозировать потенциальную эффективность реагентов. В связи с чем представляют большой интерес методы, позволяющие оценивать гидрофильно-олеофильное соотношение (ГОС) ПАВ.

Определяли ГОС реагентов по методике, предложенной профессором Свиридовым В.В., через отношение работ мицеллообразования в углеводородной и водной фазах:

$$\text{ГОС} = \frac{\Delta G_{M(O)}^0}{\Delta G_{M(W)}^0} = \frac{RT \ln C_{K(O)}}{RT \ln C_{K(W)}} \quad (4),$$

где $\Delta G_{M(O)}^0$, $\Delta G_{M(W)}^0$ – значения стандартной свободной энергии Гиббса мицеллообразования ПАВ в неполярном и полярном растворителе, соответственно;

$C_{K(O)}$, $C_{K(W)}$ – критические концентрации мицеллообразования ПАВ в неполярном и полярном растворителе, соответственно.

В соответствии с полученными данными (таблица 1), гидрофильные свойства исследуемых реагентов возрастают в ряду:

ГФН < ДДАХ < лигносульфонат < ДДБСН.

Таблица 1 – Экспериментально определенные значения ГОС реагентов

ПАВ	M_w , г/моль	$C_{K(w)}$, моль/дм ³	$C_{K(o)}$, моль/дм ³	ГОС
Лигносульфонат	16 900	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$4,73 \cdot 10^{-6}$	1,02
ДДБСН	348,5	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$5,74 \cdot 10^{-5}$	1,31
ДДАХ	362,1	$5,52 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,97
ГФН	891	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,83

Модификация поверхности минералов растворами ПАВ и серной кислоты была выполнена с целью оценки поведения ПАВ на межфазных границах «минерал-водный раствор», «минерал-расплавленная сера». На основе полученных данных удалось выделить два типа влияния ПАВ:

- ПАВ с разветвленной структурой и $ГОС \leq 1,0$ (ЛС, ГФН, ДДАХ) при относительно низких концентрациях усиливают гидрофобные свойства поверхности сульфида цинка, а при более высоких – незначительно повышают (рисунок 6);
- ПАВ с линейным строением и $ГОС=1,3$ (ДДБСН) увеличивает избирательность смачивания сульфида цинка кислым раствором.

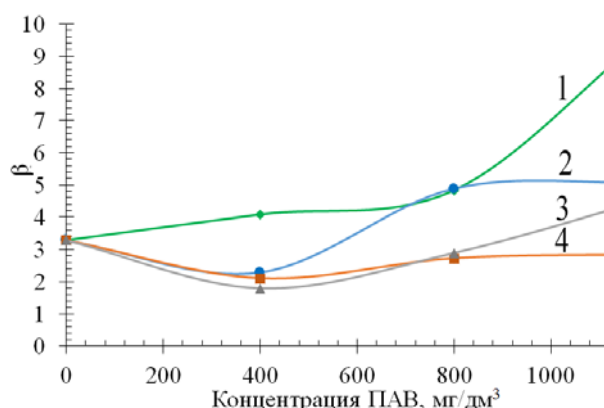


Рисунок 6 – Зависимость величины избирательности смачивания (β) сфалерита водным раствором от концентрации ПАВ: 1 – ДДБСН, 2 – ДДАХ, 3 – лигносульфонат, 4 – ГФН.

Четвертая глава посвящена моделированию поведения золя серы в присутствии двух контрастно действующих ПАВ: лигносульфонат и додецилбензолсульфонат натрия (ДДБСН). Золю серы выделяли по окислительно-восстановительной реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой. Весь процесс от зарождения до коагуляции частиц серы фиксировали спектрофотометрическим способом.

Добавка ДДБСН вызвала линейное увеличение индукционного периода золя серы (рисунок 7) до 200 секунд и одновременное снижение константы скорости роста частиц. Очевидно, что это должно привести к образованию высокодисперсных частиц. С другой стороны, лигносульфонат при небольших

концентрациях (до 0,003 ммоль/дм³) также способствовал увеличению индукционного периода до 140 секунд (рисунок 10). Совместная добавка реагентов приводит к увеличению продолжительности периода индукции и к появлению сверхтонких частиц серы, по сравнению с индивидуальной добавкой ПАВ (рисунок 8).

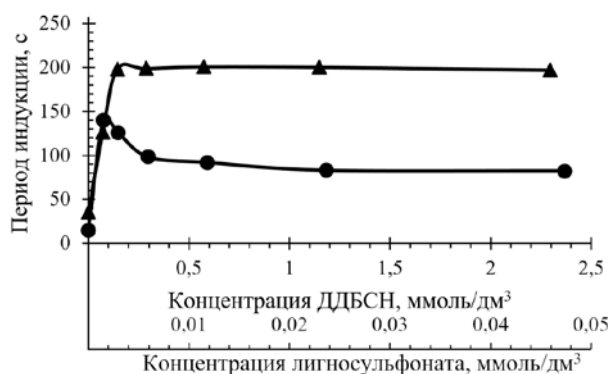


Рисунок 7 – Влияние ДДБСН (▲) и лигносульфоната (●) на продолжительность периода индукции золя серы.

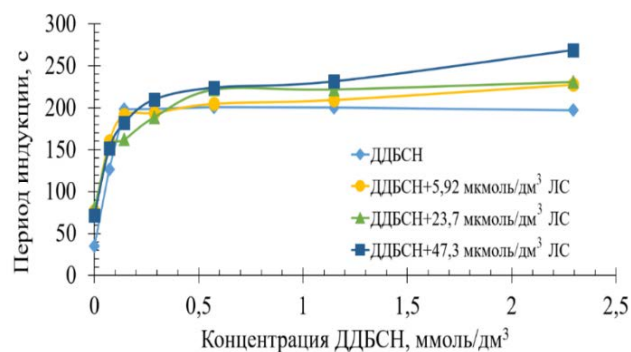


Рисунок 8 – Влияние состава смеси «ЛС+ДДБСН» на период индукции золя серы.

Природа агрегативной устойчивости искусственно лиофилизированных золь серы может быть с высокой достоверностью выявлена при исследовании кинетики их коагуляции. Незаряженные частицы очень быстро коагулируют вследствие отсутствия электростатического барьера отталкивания. И тогда система приближается к идеальным условиям, при которых каждая встреча частиц приводит к их объединению (процесс быстрой коагуляции).

Расчет экспериментальных констант скорости коагуляции проводили по уравнению:

$$K_M = \frac{1}{v_0 \tau_{1/2}} \quad (5),$$

где v_0 – начальное число частиц, част/м³; $\tau_{1/2}$ – время половинной коагуляции, с.

Теория М. Смолуховского предлагает количественную оценку константы быстрой коагуляции (K_6):

$$K_6 = \frac{8kT}{3\eta} \quad (6),$$

где k – константа Больцмана, T – температура, K , η – вязкость раствора, Па·с.

Используя известные значения констант быстрой и медленной коагуляции, можно определить величину потенциального барьера (7). Знак величины ΔU свидетельствует о притяжении ($\Delta U < 0$) или отталкивании ($\Delta U > 0$) частиц.

$$\Delta U = kT \ln\left(\frac{K_6}{K_M}\right) \quad (7)$$

Обращает на себя внимание изменяющийся характер зависимости энергетического барьера от концентрации ПАВ различной природы (рисунок 9). Увеличение концентрации ДДБСН приводит к монотонному увеличению энергетического барьера вплоть до его максимального значения. Влияние лигносульфоната описывается S-образной зависимостью. Действие ДДБСН на энергетический барьер связано с мономолекулярной адсорбцией молекул ПАВ на поверхности частиц серы, а влияние ЛС - с формированием полимолекулярного поверхностного слоя при высоких концентрациях.

Состав смеси реагентов оказывает значительное влияние на устойчивость золя серы (рисунок 10). При концентрации ЛС $11,8 \text{ мкмоль/дм}^3$, ДДБСН $> 1,15 \text{ ммоль/дм}^3$ наблюдается увеличение агрегативной устойчивости золя серы. При этом максимальная величина барьера отталкивания 8 кТ возникает при меньших концентрациях реагентов.

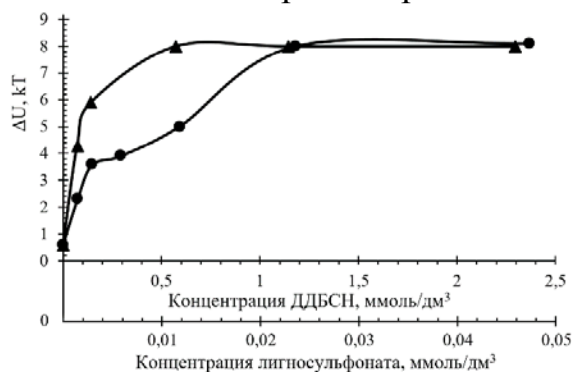


Рисунок 9 – Влияние ДДБСН (▲) и лигносульфоната (●) на величину потенциального барьера.

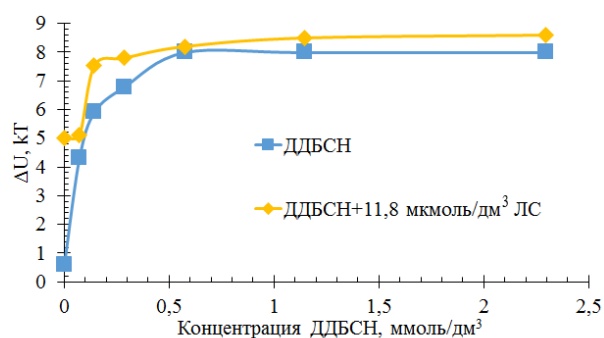


Рисунок 10 – Влияние состава смеси «ЛС+ДДБСН» на величину адсорбционно-сольватного барьера.

Коагулирующее влияние ионов железа (III) на золи серы может являться одной из дополнительных причин гранулообразования при автоклавном выщелачивании сульфидных концентратов. В присутствии ПАВ величина потенциального барьера остается высокой и не опускается ниже изоэлектрической точки (рисунок 11).

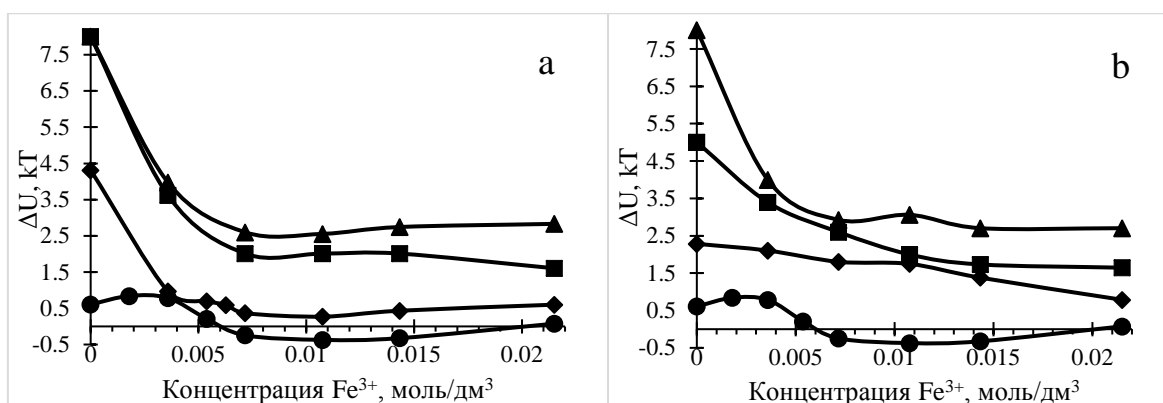


Рисунок 11 – Влияние ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} на величину адсорбционно-сольватного барьера в присутствии ДДБСН (а) (моль/дм³: ● – 0; ◆ – 0,07; ■ – 0,57; ▲ – 1,15) и лигносульфоната (б) (ммоль/дм³: ● – 0; ◆ – 1,48; ■ – 11,83; ▲ – 23,67).

Смесь ПАВ (ДДБСН (1,15 ммоль/дм³)+ЛС (0,0118 ммоль/дм³)) обеспечивает агрегативную устойчивость золя серы в присутствии ионов Fe^{3+} , позволяет увеличить величину потенциального барьера на 0,5-0,8 кТ, по сравнению с ДДБСН (рисунок 12).

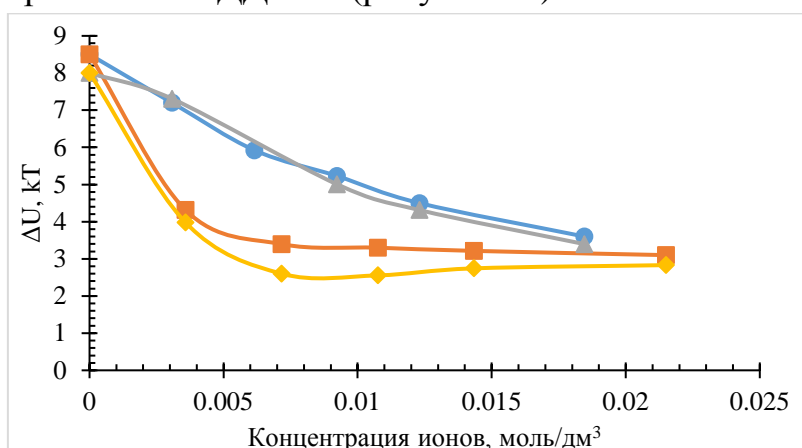


Рисунок 12 – Влияние ионов Fe^{3+} и Zn^{2+} на потенциальный барьер золя серы в присутствии ДДБСН (1,15 ммоль/дм³) и смеси ПАВ «ДДБСН (1,15 ммоль/дм³)+ЛС (0,0118 ммоль/дм³)»: ▲ – ДДБСН, Zn^{2+} ; ● – Смесь ПАВ, Zn^{2+} ; ◆ – ДДБСН, Fe^{3+} ; ■ – Смесь ПАВ, Fe^{3+} .

В *пятой главе* описаны результаты исследований влияния ПАВ на показатели предварительного измельчения и автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата.

Гранулометрический анализ образцов концентрата осуществляли микрометрическим способом (микроскоп «Микромед 3»). Опыты по выщелачиванию сульфидных цинковых концентратов проводили в титановом автоклаве емкостью 1 дм³ при постоянных температуре (418±5 К), давлении кислорода (0,5 МПа), продолжительности выщелачивания (60 минут), расходе серной кислоты ($Zn:H_2SO_4=0,92$) и содержании твердого в пульпе (16 %). Использовали концентрат, полученный при обогащении руды Учалинского месторождения, содержащий, %: 48,74 Zn, 7,41 Fe, 1,29 Cu, 30,15 S.

Введение ПАВ на стадию мокрого измельчения способствует разрушению частиц по ослабленным связям согласно эффекту Ребиндера. Молекулы ПАВ адсорбируются в микротрещинах материала, снижается механическая прочность срастаемых частиц.

Предварительное измельчение концентрата осуществляли с добавками лигносульфоната, чистого додецилбензолсульфоната и соли четвертичного амина (ДДАХ).

Анализ микрофотографий (рисунок 13) образцов исходного и измельченного концентратов показал, что измельчение без реагентов позволило увеличить содержание мелких фракций и уменьшить содержание частиц >25 мкм на 70-90 %. При дозировании додецилбензолсульфоната натрия содержание фракций 1-5 мкм увеличилось на 12 %, по сравнению с измельченным концентратом без реагентов. ДДАХ при низких расходах эффективно измельчал материал до крупности 5-15 мкм на 8 %. Использование лигносульфонатов не оказало значительного влияния на крупность частиц (рисунок 14).

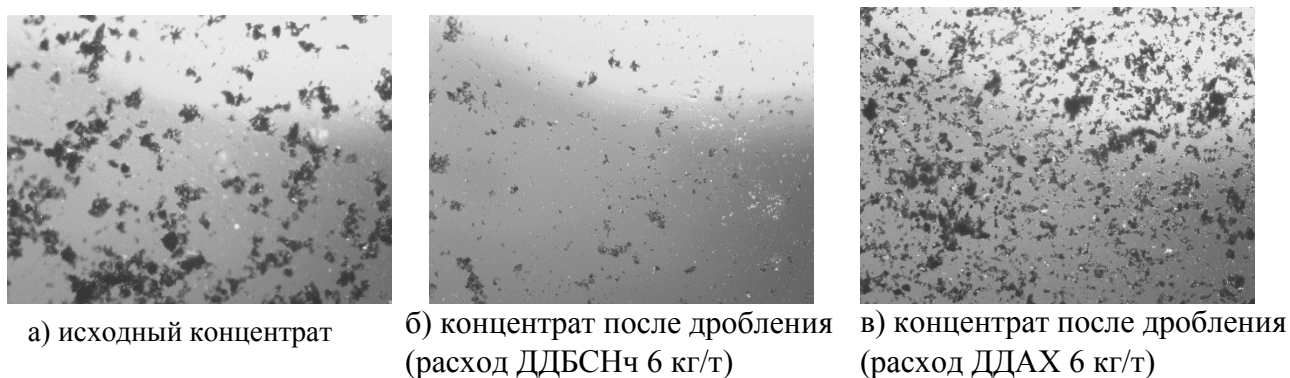


Рисунок 13– Микрофотографии концентрата до и после дробления в присутствии ПАВ.

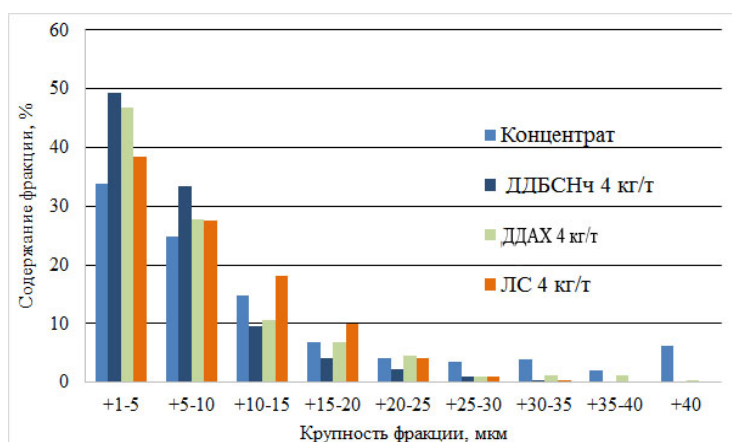


Рисунок 14 – Спектр крупности частиц после измельчения концентрата в присутствии додецилбензолсульфоната, лигносульфоната, ДДАХ.

Добавка лигносульфонатов интенсифицировала процесс выщелачивания, максимальное извлечение цинка составило 88 % (рисунок 15). Извлечение цинка линейно возрастает с увеличением концентрации лигносульфонатов до его расхода 2,5 кг/т, после чего извлечение практически не меняется.

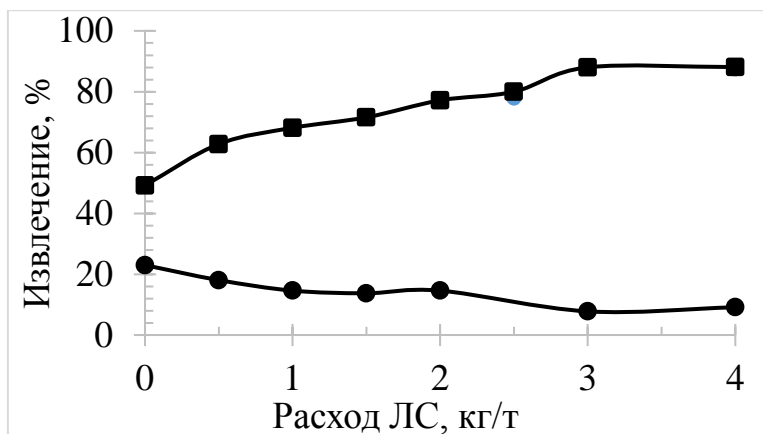


Рисунок 15 – Влияние расхода лигносульфоната (ЛС) на извлечение в раствор цинка (■) и железа (●).

Введение небольшого количества лигносульфонатов (0,5-1,0 кг/т) приводит к появлению серо-сульфидных гранул крупностью 12-22 мм (рисунок 16). Увеличение расхода лигносульфоната до 2 кг/т уменьшает размеры гранул до 1-12 мм. Как крупностью ≤ 50 мкм был получен при расходе ЛС 4 кг/т. Полученные данные согласуются с представленными ранее результатами, где при небольших расходах лигносульфоната возрастает роль смачиваемости поверхности сульфидов цинка расплавленной серой.

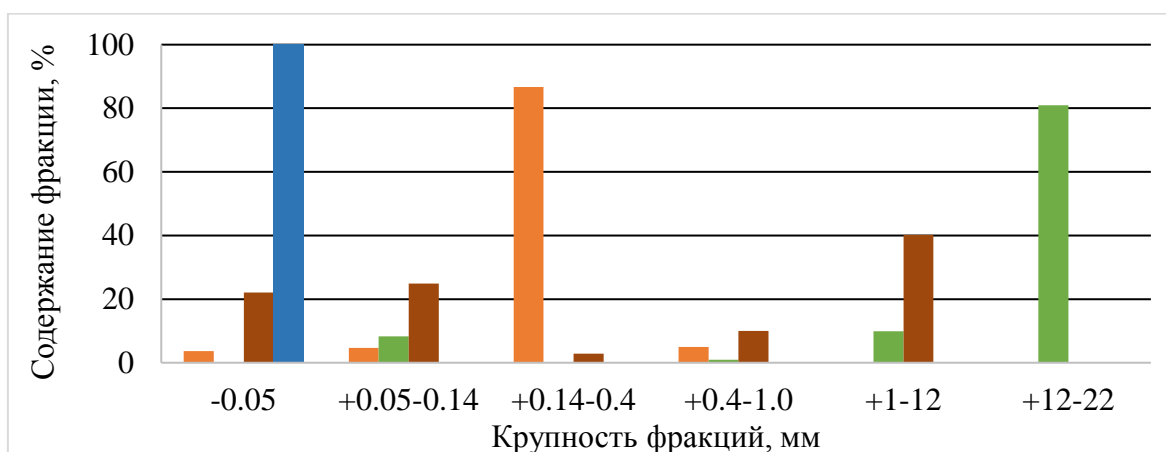


Рисунок 16 – Спектры крупности кека при добавлении Камского лигносульфоната; расход ПАВ, кг/т: ■ 0 кг/т ■ 1 кг/т ■ 2 кг/т ■ 4 кг/т

Исследовали влияние добавок анионных (рисунок 17) и катионных ПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорида (ДДАХ)) на показатели выщелачивания

цинкового концентрата. Испытанные анионные ПАВ не устраняли образование песков (фракция +140 мкм). Содержание песков в кеках достигало 98 %.

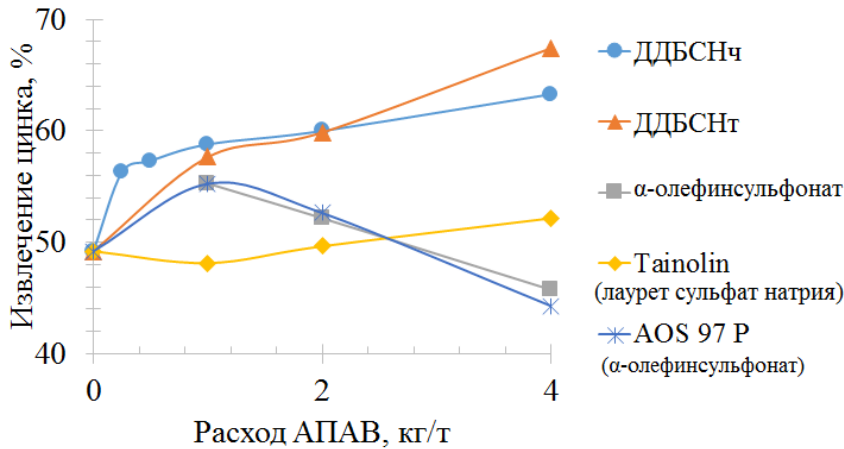


Рисунок 17 – Влияние анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) на извлечение цинка.

Максимальное извлечение цинка в присутствии КПАВ зафиксировано при расходе 4,5 кг/т (рисунок 18). В присутствии данного ПАВ наблюдали гранулообразование, которое может быть обусловлено деструкцией реагента. Таким образом, ДДАХ эффективен в узком диапазоне, что вызовет трудности при его дозировании в условиях промышленной реализации.

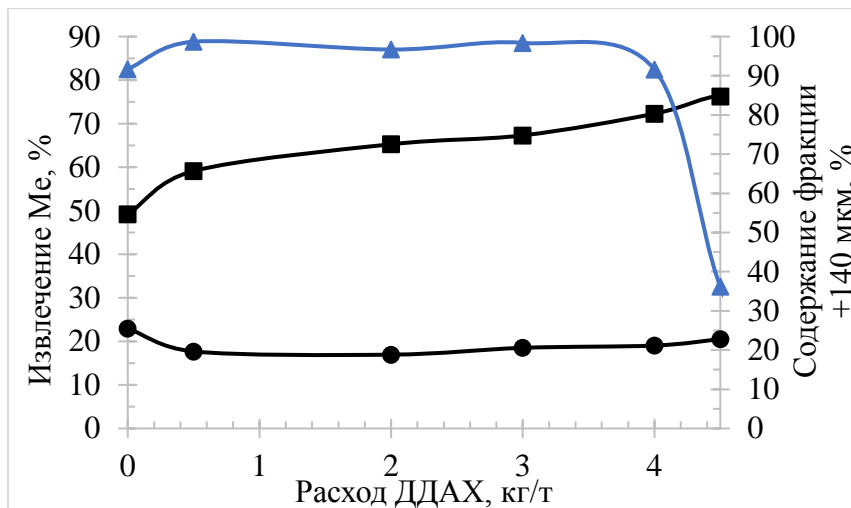


Рисунок 18 – Влияние расхода ДДАХ на извлечение цинка (■), железа (●) и на крупность кека (▲) после выщелачивания.

Как было ранее показано, совместная добавка лигносульфоната и ДДБСН позволила повысить стабильность золя серы. Поэтому исследовали влияние данной смеси в различных пропорциях на показатели выщелачивания.

Результаты опытов свидетельствуют о положительном эффекте смеси «лигносульфонат-чистый додецилбензолсульфонат» на извлечение цинка

(рисунок 19) и устранение серо-сульфидных гранул (рисунок 20): извлечение цинка увеличилось на 17 %, размеры частиц кека после выщелачивания не превышали 150 мкм. Причем увеличение расхода додецилбензолсульфоната приводило к росту извлечения цинка и уменьшению содержания серо-сульфидных гранул. Положительное влияние додецилбензолсульфоната особенно явно выражено при низких расходах лигносульфоната (1 кг/т, 2 кг/т) и достигает 17-21 % по извлечению цинка. С увеличением расхода лигносульфоната (4-6 кг/т) влияние додецилбензолсульфоната уменьшается.

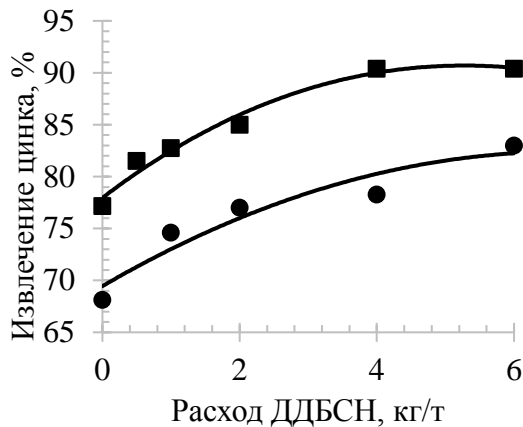


Рисунок 19 – Влияние состава смеси «ЛС+ДДБСН» на извлечение цинка при фиксированных расходах лигносульфоната: ■ – смесь «1 кг/т ЛС+ДДБСНч»; ● – смесь «2 кг/т ЛС+ДДБСНч».

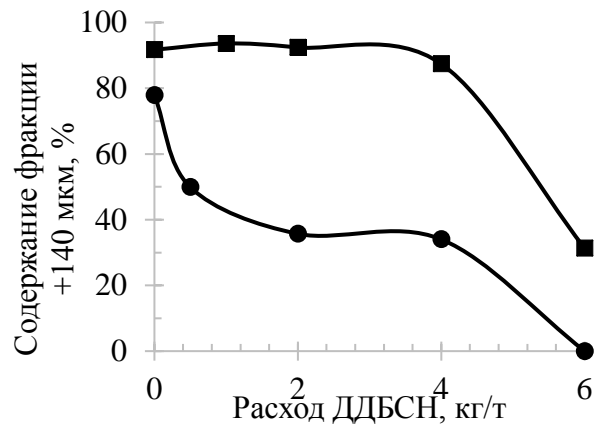


Рисунок 20 – Влияние состава смеси «ЛС+ДДБСН» на крупность кека после выщелачивания при фиксированных расходах лигносульфоната: ■ – смесь «1 кг/т ЛС+ДДБСНч»; ● – смесь «2 кг/т ЛС+ДДБСНч».

Учитывая, что лигносульфонат не оказал положительного влияния на переизмельчение частиц, рационально добавлять только анионный ПАВ (ДДБСНч) на стадию измельчения. Лигносульфонат уместно дозировать непосредственно перед выщелачиванием. За счет предварительного дезагрегирования частиц концентрата в присутствии ДДБСНт удалось повысить извлечение цинка до 94,6 % за 120 минут (рисунок 21).

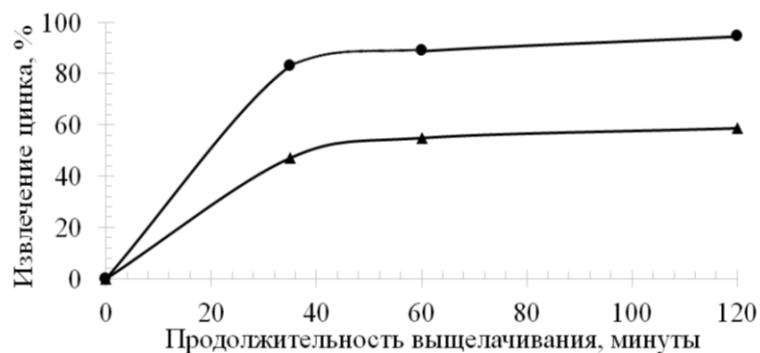


Рисунок 21 – Влияние продолжительности выщелачивания предварительно измельченного цинкового концентрата на извлечение цинка: ▲ – без добавок ПАВ; ■ – смесь «2 кг/т ЛС+2 кг/т ДДБСНт».

Таким образом, можно заключить, что анионные ПАВ в композициях выступают в качестве детергентов, увеличивающих смачиваемость сульфидов раствором. Самостоятельная добавка АПАВ не устраняет образование гранул и песков. Поэтому присутствие лигносульфонатов необходимо для стабилизации серы. Совместная добавка лигносульфонатов с анионными ПАВ позволила увеличить извлечение цинка, уменьшить гранулообразование и снизить расход лигносульфоната.

В *шестой главе* рассмотрено влияние лигносульфоната на показатели цементационной очистки от меди, методы снижения негативного влияния остатков лигносульфонатов. Опыты по цементации меди проводили, используя методику вращающегося диска.

Характер зависимости скорости цементации от концентрации лигносульфоната, влияние температуры на скорость цементации свидетельствуют об адсорбционном влиянии лигносульфонатов на цементацию (таблица 2). Повышение температуры сокращает продолжительность устойчивости молекул лигносульфоната на поверхности металла.

Таблица 2 – Влияние температуры на скорость цементации меди в отсутствие (W_1) и при наличии лигносульфоната ($0,59 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) (W_2); ($C_{Cu}^0 = 7,81$ ммоль/дм³).

Т, К	W_1 , моль/(см ² ·с), $\times 10^{-7}$	W_2 , моль/(см ² ·с), $\times 10^{-7}$
298	1,09	0,22
313	1,20	1,07
323	1,74	1,74
333	2,18	1,82

С целью минимизации негативного влияния лигносульфонатов на цементационную очистку нами предложена сорбционная очистка растворов после выщелачивания с помощью модифицированных высокодисперсных слоистых алюмосиликатов, в частности монтмориллонита, образцы его модифицировали дидецилдиметиламмоний хлоридом (рисунок 22).

Установлено, что при оптимальной концентрации сорбента (400 мг/дм^3) удается извлечь 80 % лигносульфоната.

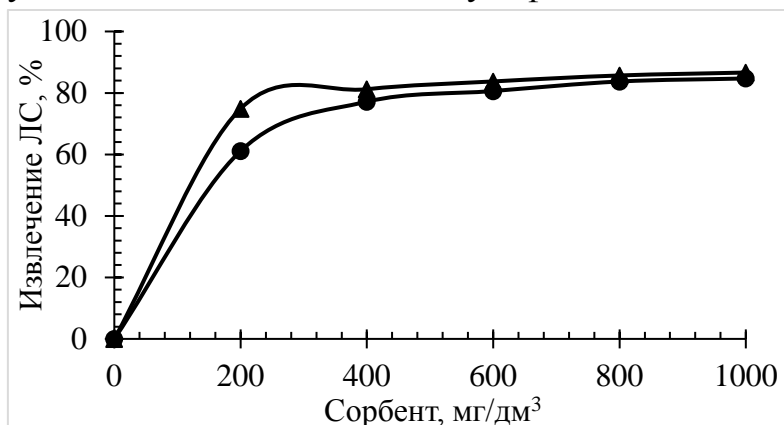


Рисунок 22 – Влияние концентрации сорбента на извлечение лигносульфоната:

● – $C_{\text{ЛС}}=1,18 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; ▲ – $C_{\text{ЛС}}=2,37 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Предварительная очистка от лигносульфонатов на модифицированном монтмориллоните позволила повысить извлечение меди на 5 % и 10 % из модельных растворов и модельных растворов после автоклавной обработки, соответственно.

Очистка растворов после автоклавной окислительной обработки с помощью модифицированного монтмориллонита позволила повысить скорость цементации (с 1,32 до 1,64 моль/(с·см²)) и извлечение меди (с 42 до 66 %) (таблица 3). Полученные данные свидетельствуют об эффективности применения монтмориллонитов для удаления лигносульфонатов из технологических растворов.

Таблица 3 – Показатели цементации меди цинком из растворов до и после сорбции ($T=333\text{K}$, $n=550$ об/мин).

№ раствора	Состав раствора	W , моль/(с·см²), $\times 10^{-7}$	ϵ_{Cu} , %
1	$\text{Cu } 7,8 \text{ ммоль/дм}^3$	1,82	68,3
2	$\text{Cu } 7,8 \text{ ммоль/дм}^3 + \text{ЛС } 2,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$	1,49	56,5
3	Очищенный от ЛС раствор №2	1,54	60,1
4	Раствор №2 после автоклавной обработки	1,32	42,4
5	Очищенный от ЛС раствор №4	1,64	66,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты проведенных исследований свидетельствуют о сложности и разнообразии процессов, протекающих при автоклавном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов в присутствии поверхностно-активных веществ. В данной работе предпринята попытка применения междисциплинарных подходов для исследования протекающих процессов и формирования методологического инструмента для целенаправленного подбора поверхностно-активных веществ.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Адсорбция лигносульфонатов на поверхности цинкового концентрата снижается с увеличением концентрации серной кислоты; формирование монослойного покрытия лигносульфоната в кислых растворах ($\geq 1,48$ мкмоль/дм³) происходит при меньших концентрациях лигносульфоната ($9,17$ мкмоль/дм³), чем в водных растворах ($12,07$ мкмоль/дм³).

2. Повышение температуры приводит к изменению характера адсорбции лигносульфоната с монослойного покрытия при комнатных температурах (298 К) до полислойного – при повышенных (353-423 К).

3. Ионы меди и цинка увеличивают адсорбцию лигносульфонатов на поверхности цинкового концентрата и элементной серы.

4. Предложена методика расчета избирательности смачиваемости минералов полярными растворами, основанная на определении отношения коэффициентов растекания полярных и аполярных растворов по твердой поверхности, что позволяет оценить потенциальную эффективность ПАВ на устранение гранулообразования.

5. Впервые определены гидрофильно-олеофильные соотношения ряда поверхностно-активных веществ (лигносульфонат, ДДАХ, ДДБСН, ГФН, α -олефинсульфонат), позволяющие осуществить классификацию реагентов по их гидрофильным и гидрофобным свойствам, оценить их действие на процессы смачиваемости минералов расплавленной серой.

6. ПАВ с разветвленной структурой и ГОС $\leq 1,0$ (ЛС, ГФН, ДДАХ) при относительно низких концентрациях усиливают гидрофобные свойства поверхности ZnS, а при более высоких – незначительно повышают; ПАВ с линейным строением и ГОС = 1,3 (ДДБСН) увеличивает избирательность смачиваемости (β) ZnS кислым раствором; рекомендуемый расход лигносульфонатов > 50 мкмоль/дм³, ДДАХ и ГФН > 1 ммоль/дм³.

7. Показано, что ПАВ оказывают влияние на формирование и укрупнение частиц серы: ДДБСН способствуют уменьшению размеров зародышей частиц серы, лигносульфонаты способны выступать в качестве дополнительных

центров кристаллизации частиц серы, что позволяет объяснить действие данных ПАВ. ДДБСН может выступать в качестве эмульгатора серы, способствовать уменьшению их частиц. При низких расходах (до 2 кг/т) лигносульфонаты оказывают коагулирующее действие, что связано с их действием на процессы формирования и роста частиц серы.

8. Лигносульфонат и ДДБСН оказывают стабилизирующее действие на золь серы, смесь данных реагентов усиливает их индивидуальных эффект; рекомендуется совместная добавка лигносульфоната (11,8 мкмоль/дм³) и ДДБСН (>0,5 ммоль/дм³) в питание автоклавного окислительного выщелачивания сульфидных цинковых концентратов.

9. Смеси лигносульфонатов с додецилбензолсульфонатом положительно влияют на извлечение цинка и гранулометрический состав получаемых кеков. Предложены оптимальные составы композиций: 2 кг/т ЛС+6 кг/т ДДБСНч, 4 кг/т ЛС+1 кг/т ДДБСНч, 2 кг/т ЛС+2 кг/т ДДБСНт.

10. Доизмельчение концентратов с добавками анионных (2 кг/т) и катионных (1 кг/т) ПАВ способствовало эффективной дезинтеграции частиц, улучшению показателей последующего выщелачивания. Рекомендуется предварительное измельчение в присутствии анионных ПАВ, добавка лигносульфоната уместна непосредственно перед выщелачиванием.

11. Ингибирующее влияние лигносульфонатов на цементацию меди цинком уменьшается при повышении температуры до 323 К, что дополнительно подтверждает роль физической адсорбции лигносульфоната на поверхности металлического цинка.

12. Использование модифицированного монтмориллонита, позволяет удалить до 80 % продуктов деструкции лигносульфоната и устранить его негативное влияние на показатели цементационной очистки цинкового раствора от меди.

Направления дальнейшей разработки темы исследования:

1. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на электроэкстракцию цинка.

2. Уточнение режимов флотационного выделения серы из кеков автоклавного выщелачивания с учетом использования новых ПАВ.

3. Подбор новых поверхностно-активных веществ для автоклавной переработки медных, медно-цинковых и медно-свинцово-цинковых концентратов.

4. Исследование влияния индивидуальных групп лигносульфонатов на процессы выщелачивания для целенаправленного синтеза новых реагентов или совершенствования состава существующих.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:

1. Хазиева Э.Б. Влияние лигносульфонатов на скорость цементации меди цинком / Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко, К.Н. Болатбаев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2015. - № 1. - С. 11-14 (0,29 п.л. / 0,1 п.л.).

2. Хазиева Э.Б. Исследование возможности применения комбинированных ПАВ при автоклавном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов / Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко, В.В. Свиридов // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2016. - №9. - С. 147-155 (0,62 п.л./0,20 п.л.)

Тезисы докладов и материалы конференций:

3. Хазиева Э.Б. О сорбции ксантогената на поверхности галенита в нейтральной среде / Хазиева Э.Б., Елисеев Н.И. // Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии: материалы международной научно-практической конференции «Абишевские чтения-2011». - Караганда: ХМИ им. Ж. Абишева, 2011. - С. 235-236 (0,1 п.л. / 0,05 п.л.).

4. Хазиева Э.Б. Изучение влияния температуры на соотношение форм лигносульфоната в слабокислых средах / Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко // Сборник докладов четвертого международного конгресса «Цветные металлы – 2012». - Красноярск: Версо, 2012. - С. 150-151. (0,13 п.л. / 0,06 п.л.).

5. Хазиева Э.Б. Изучение влияния лигносульфонатов на скорость цементации меди цинком / Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы III международной интерактивной научно-практической конференции. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. - С. 24-27 (0,14 п.л. / 0,07 п.л.).

6. Хазиева Э.Б. Влияние лигносульфонатов на скорость цементационной очистки от меди / Э.Б. Хазиева, К.Н. Болатбаев // Урал индустриальный: Бакунинские чтения: тезисы докладов Всероссийской научной конференции. - Екатеринбург: УрФУ, 2014. - С.325-327 (0,1 п.л. / 0,05 п.л.).

7. Хазиева Э.Б. Изучение адсорбции лигносульфоната на цинковых материалах / Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко, Т.Н. Луговицкая // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья: материалы Международного совещания. - Екатеринбург: Полиграфический центр «РИЭЛ», 2015. - С. 222-223 (0,1 п.л. / 0,05 п.л.).

8. Хазиева Э.Б. Влияние ионов железа на краевой угол смачивания сульфида цинка расплавленной серой / Э.Б. Хазиева, В.В. Свиридов, С.С.

Набойченко // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья: материалы Международной конференции «Плаксинские чтения-2016». - СПб., 2016. - С.617-618 (0,07 п.л. / 0,04 п.л.).

9. Хазиева Э.Б. Адсорбционное поведение лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов / Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко // Физика. Технологии. Инновации: тезисы докладов III Международной молодежной научной конференции. - Екатеринбург, 2016. - С. 410-412 (0,07 п.л. / 0,04 п.л.).