МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ", СОФИЯ
МИННОТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
„ОБОГАТЯВАНЕ И РЕЦИКЛИРАНЕ НА СУРОВИНИ"

Маг. инж. Станислав Николаев Джамяров

АЛТЕРНАТИВНИ ТЕХНОЛОГИЧНИ ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ФЛОТАЦИЯ НА ДЕПРЕСИРАН ПИРИТ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на
образователна и научна степен
„ДОКТОР"

Научна област: 5. Технически науки
Професионално направление: 5.8. Проучване, добив и обработка на полезни изкопаеми
Докторска програма: Обогатяване на полезни изкопаеми

Научен ръководител:
Проф. д-р Иван Нишков

СОФИЯ, 2020 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Разширен катедрен съвет на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“ към Миннотехнологичен факултет на МГУ „Св. Иван Рилски”, София, на 12.10.2020 г. съгласно Ректорска заповед № Р - 757 от 5.10.2020 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р - 832 от 21.10.2020 г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски” и ще се проведе на 21.12.2020 г. от 15 часа в зала 138 „Каолин“ на Миннотехнологичен факултет, МГУ „Св. Иван Рилски”, София.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Сектор „Следдипломна квалификация” на МГУ „Св. Иван Рилски”, Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 02/ 80 60 209..

Утвърденото Научно жури е в състав:

1. Доц. дтн Ирена Любенова Григорова – МГУ, катедра „ОРС“;
2. Доц. д-р инж. Димитър Янков Мочев – МГУ, катедра „ОРС“;
3. Проф. дтн Стойчо Митрев Стоев – експерт, външен член;
4. Проф. д-р инж. Георги Стоянов Клисуранов – експерт, външен член;
5. Доц. д-р Георги Петров Меразчиев - експерт, външен член;

Резервни членове:

1. Доц. д-р инж. Ирена Илиева Спасова - МГУ, катедра „Инженерна геоекология“
2. проф. дтн инж. Щилияна Димитрова Джендова – експерт, външен член

РЕЦЕНЗЕНТИ:

1. Проф. д-р инж. Георги Стоянов Клисуранов
2. Доц. д-р инж. Димитър Янков Мочев

Дисертантът е задочен докторант към катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, Миннотехнологичен факултет, МГУ“Св. Иван Рилски“.

Изследванията по дисертационната разработка са извършени от автора и са проведени в ОФ“ДПМ –Челопеч“и в МГУ“Св. Иван Рилски“.

Автор: маг. инж. Станислав Джамяров
Заглавие: Алтернативни технологични възможности за флотация на депресиран пирит

БЛАГОДАРНОСТИ

Бих искал да изразя огромната си признателност и благодарност към всички колеги и преподаватели, за безкористната помощ, подкрепа и съдействие, които ми оказаха при разработването и завършването на настоящия дисертационен труд.

Най-сърдечна благодарност отправям към научния ми ръководител проф. д-р Иван Нишков за изключителната подкрепа, насоките, идеите, консултациите, обсъжданията, грижите и вниманието при осъществяването на дисертационния ми труд.

Специална, искрена благодарност дължа на д-р инж. Илия Гърков, вицепрезидент и изпълнителен директор на „Дънди Прешъс Металс“ за България, както и на ръководството и колегите от ОФ “ДПМ – Челопеч,“ за предоставените условия, безценна помощ и оказано съдействие, при извършването на експерименталните технологични изследвания в обогатителната фабрика.

Благодаря и на всички преподаватели от катедра “Обогатяване и рециклиране на суровини“, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, за получените ценни знания и придобити професионални умения.

СЪДЪРЖАНИЕ

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД 6
Актуалност на проблема 6
Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване 6
Научна новост 8
Практическа приложимост 8
Апробация 8
Публикации 8
Структура и обем на дисертационния труд 8
II. АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА И ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР 10
II.1. Образуване на гипсови отлагания при флотация на руди 10
II.2. Механизъм на образуването на гипсови отлагания 12
II.3. Изводи от литературния обзор 12
III. МЕТОДОЛОГИЯ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА 12
III.1. Моделни изследвания за изучаване влиянието на CaO, H_2SO_4 и амониеви соли, върху повърхностните свойства на пирит от находище „Челопеч” 12
III.1.1. Методи и материали 12
III.1.1.2. Микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи на пирит от находище “Челопеч” 13
III.1.1.3. Моделни изследвания за изучаване активиращата способност на амониевите соли NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl 14
III.1.1.4. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) 15
III.2. Лабораторни технологични изследвания 16
III.2.1 Лабораторни технологични изследвания на механичната активация на депресиран пирит, чрез обтриване на твърдата фаза и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ“ДПМ - Челопеч“ 16
III.2.1.1. Методи и материали 16
III.2.2 Лабораторни технологични изследвания на химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкални условия пирит и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ“ДПМ - Челопеч“ 20
III.2.2.1 Методи и материали 21
IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ. МОДЕЛНИ И ЛАБОРАТОРНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ИЗУЧАВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА АЛТЕРНАТИВНИ ТЕХНОЛОГИЧНИ РЕШЕНИЯ ЗА ЕЛИМИНИРАНЕ НА ГИПСОВИТЕ НАЛЕПИ ПРИ ФЛОТАЦИЯ НА ПИРИТ 24
IV.1. Моделни изследвания за изучаване влиянието на CaO, H_2SO_4 и амониеви соли на повърхностните свойства на пирит от находище „Челопеч” 24
IV.1.1. Микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи на пирит от находище “Челопеч” 24
IV.1.2. Моделни изследвания за изучаване активиращата способност на амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 25
IV.1.3. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) 28
IV.2. Лабораторни изследвания на механичната активация на депресиран пирит, чрез обтриване на твърдата фаза и последваща 32

пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ „ДПМ-Челопеч”
IV.2.1. Изследване влиянието на съдържанието на твърдата фаза в меден отпадък, при механична активация на пирит, върху технологичните показатели на пиритна флотация 32
IV.2.1.1. Механична активация на пирит, при съдържание на твърдата фаза 65, 70 и 75 % и време на обтриване 20 min 32
IV.2.2. Изследване влиянието на времето на обтриване на меден отпадък, при механична активация на пирит, върху технологичните показатели на пиритна флотация 34
IV.2.2.1. Механична активация на пирит, при време на обтриване 15 и 25 min и съдържание на твърда фаза 75 % 34
IV.2.3. Изводи от направените лабораторни изследвания на механичната активация на депресиран с вар пирит 34
IV.2.4. Изследване влиянието на процеса обтриване върху зърнометричния състав на медния отпадък 36
IV.3. Лабораторни изследвания на химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкални условия пирит и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ „ДПМ-Челопеч” 37
IV.3.1. Изследване влиянието на разхода на реагента - активатор амониеви соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация 37
IV.3.1.1. Изследване влиянието на разхода на реагента – активатор NH_4Cl, върху технологичните показатели на пиритна флотация 37
IV.3.1.2. Изследване влиянието на разхода на реагента – активатор $(NH_4)_2SO_4$, върху технологичните показатели на пиритна флотация 40
IV.3.1.3. Изследване влиянието на разхода на реагента – активатор NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация 43
IV.3.1.4.Изводи за влиянието на разхода на амониевите соли [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3], върху активирането на депресиран с вар пирит 46
IV.3.2. Изследване влиянието на pH (10.5, 10.0, 9.5) на пулп от меден отпадък, при химична активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация 46
IV.3.3. Изводи за химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран с вар пирит 49
IV.3.4. Разработване на принципна схема за приготвяне на разтвор от амониев хидрогенкарбонат и включването му в технологичната верига на ОФ „ДПМ-Челопеч” 50
ОБЩИ ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ 51
НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ 53
СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД 55
SUMMARY 57

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Находище “Челопеч” представлява едно от най-големите медно-златни находища в Европа, както по количеството на доказаните запаси, така и по съдържание на металите Au, Cu, Ag, с промишлено значение в рудата. Добиваната руда се характеризира със средни съдържания на мед около 1.10%, злато около 4.0 g/t и сребро - около 10.0 g/t. Рудата се преработва до получаването на колективен медно-златен арсенсъдържащ концентрат и пиритен концентрат.

Настоящата технологична схема в ОФ„ДПМ – Челопеч“, използва конвенционално основно трошене и SAG мелнично смилане, медна и пиритна флотация и пречистна флотация за производството на два вида концентрати - медно-златен и пиритен. Както в повечето световни обогатителни фабрики, преработващи медни и полиметални сулфидни руди, депресията на пирита се извършва в алкална среда с използването на вар. С оглед последваща преработка и оползотворяване на пирита, активирането на минерала се постига с добавянето на сярна киселина. Прилагането на сярна киселина за активация на депресирания пирит, има неблагоприятно въздействие върху флотационното оборудване, тъй като води до образуване на гипсови отлагания върху флотационните съоръжения, които създават технически затруднения, намаляват ефективността на флотацията и увеличават експлоатационните разходи. Поради тази причина се изучават възможностите за заместване на сярната киселина като активатор на депресиран пирит, с подходящи реагенти.

Актуалността на настоящия дисертационен труд се състои в изследване на технологичните възможности за заместване на H_2SO_4, като активатор на депресиран в алкална среда с вар пирит, с механична активация или с по-малко агресивни реагенти – химични активатори като амониевите соли [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3], с което ще се постигне и предотвратяване образуването на гипсови налепи върху флотационните съоръжения.

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Основната цел на настоящите изследвания е да се изучи възможността за прилагане на нови, алтернативни технологични решения за елиминиране образуването и натрупването на гипсови налепи в машините и съоръженията, при флотацията на активиран със H_2SO_4 пирит в ОФ“ДПМ – Челопеч“. Целта на настоящия труд предпостави насочеността на научния интерес към решаване на следните задачи:

1. Литературен обзор, включващ общи сведения за находище „Челопеч“, сведения за дейността през годините и използваната настояща

технологична схема в ОФ“ДПМ – Челопеч“, образуването на гипсови отлагания при хидрометалургичните операции и флотацията на руди.

2. Микроскопски изследвания в отразена светлина и в сканиращ електронен микроскоп, количествени рентгеноспектрални микроанализи за определяне химичния състав на пирита от находище „Челопеч“.
3. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия – РФС (XPS) за определяне химичния състав на повърхността на пирита в естествено състояние и след последващо третиране с различни реагенти - CaO; CaO + H_2SO_4, CaO + механична обработка.
4. Предварителни моделни изследвания за изучаване активиращата способност на амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3.
5. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия – РФС (XPS) за определяне повърхностната химия на депресиран с CaO пирит, след третиране с NH_4HCO_3.
6. Лабораторни технологични изследвания за изучаване на механичната активация на депресиран в алкална среда пирит, чрез обтриване на твърдата фаза. Изследване влиянието на съдържанието на твърдата фаза (65, 70 и 75%) и времето на обтриване (15, 20 и 25 минути), върху технологичните параметри на пиритна флотация - добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата.
7. Изучаване влиянието на процеса обтриване върху зърнометричния състав на медния отпадък.
8. Лабораторни флотационни тестове на химичната активация с три вида амониеви соли - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкални условия пирит. Изследване влиянието на разхода (200, 400, 600, 800 g/t) за всеки един от реагентите NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация - добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата.
9. Лабораторни флотационни тестове за изучаване влиянието на pH на пулпа (pH = 10.5; 10.0 и 9.5), върху технологичните показатели на пиритна флотация - добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, при химична активация с всяка една от амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 .

За реализиране на поставените цели и задачи са проведени два типа изследвания – *моделни експерименти* и *лабораторни технологични изследвания*, извършени по два метода - чрез механична и чрез химична активация на депресиран пирит.

Обект на изследвания в дисертационната разработка са активацията на депресиран пирит по два метода – с механична активация чрез обтриване и посредством химична активация с три различни амониеви соли [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3]. При механичната активация на пирита е изучено влиянието на два вида параметри – съдържание на твърдата фаза (65, 70 и 75%) и времето на обтриване (15, 20 и 25 минути). Изучено е също влиянието на процеса обтриване върху зърнометричния състав на пирита.

При химичната активация на пирита с помощта на амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 е изучено влиянието на разхода (200, 400, 600, 800 g/t) на

реагентите - активатори, както и влиянието на pH (10.5; 10.0 и 9.5) на пулпа, върху технологичните показатели на пиритна флотация - добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата. Получените резултати за технологичните показатели са сравнени с тези от еталонен флотационен тест, за химична активация на пирит, с помощта на H_2SO_4.

Предмет на изследванията е изучаването и разработването на нови алтернативни технологични възможности и решения за флотацията на депресиран пирит, с цел заместване на сярната киселина като основен пиритен активаторен реагент, с по-малко агресивни реагенти или с механична активация, за да се елиминира образуването на гипсови налепи при флотацията на пирит в ОФ“ДПМ – Челопеч“.

Научна новост

Научната новост на дисертационния труд се изразява в получаването на важни и недостатъчно разпространени знания за алтернативните технологични възможности при флотацията на депресиран пирит

Практическа приложимост

Практическата значимост на дисертационния труд се заключава в установяването на най-подходящия реагент-активатор на пирит, с потенциално промишлено приложение във флотационните процеси, като заместител на агресивната H_2SO_4, използвана досега както в практиката на ОФ“ДПМ – Челопеч“, така и в повечето световни обогатителни фабрики, преработващи медни и полиметални сулфидни руди.

Апробация

Публичната апробация на научните резултати, представени в дисертационния труд е извършена при участието на докторанта в няколко специализирани международни научни форуми (конгреси и конференции) - в Москва, Русия; Анталия, Турция и в ежегодната международна научна конференция на МГУ „Св. Иван Рилски“ в София; публикации в международни списания и сборници.

Публикации

Основните постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани на английски език в четири научни статии, от които една е самостоятелна, в специализирани рецензирани международни и български научни издания и сборници.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от 160 страници, като включва въведение, 5 части с 8 глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо 87 литературни източници, като 86 са на латиница и 1 на кирилица.. Работата включва общо 76 фигури и 50 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

В *първата част (Глава I)* е направен литературен обзор, включващ общи сведения за находище „Челопеч“ и ОФ“ДПМ – Челопеч“; характеристика на рудата; исторически сведения за дейността и настоящата технологична схема на ОФ“ДПМ – Челопеч“; образуването на гипсови отлагания при хидрометалургични операции и флотацията на руди; механизъм на образуване на гипсовите отлагания; кристална преципитация; нуклеация; теория на кристалния растеж и изводи от литературния обзор.

Втората част (Глава II) конкретизира целите и задачите на дисертационния труд, разглежда обекта и предмета на дисертацията, формулира целите и задачите, които трябва да бъдат решени и актуалността на проблема.

В *третата част (Глава III)* е представена методологията на проведените моделни и лабораторни изследвания. *Моделните изследвания* включват методи и материали; микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи на пирит от находище „Челопеч“; изследвания за изучаване активиращата способност на амониевите соли - NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl; рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). *Лабораторните технологични изследвания* включват изследвания на механичната активация на депресиран пирит, чрез обтриване на твърдата фаза и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ“ДПМ – Челопеч“; методи и материали; изследвания на химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкални условия пирит, и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ“ДПМ – Челопеч“, методи и материали.

Четвъртата част (Глава IV) обхваща експерименталната част на дисертационния труд, като основният фокус е върху извършените лабораторни изследвания на алтернативни технологични възможности за елиминиране на гипсовите налепи при флотация на пирит. Проведени са *моделни изследвания* за изучаване влиянието на CaO, H_2SO_4 и амониеви соли върху повърхностните свойства на пирит от находище „Челопеч”; микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи на пирит; моделни изследвания за изучаване активиращата способност на амониевите соли - NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Извършени са *лабораторни изследвания* на механичната активация на депресиран пирит, чрез обтриване на твърдата фаза и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ“ДПМ – Челопеч“. Изучено е влиянието на съдържанието на твърда фаза в медния отпадък, върху технологичните показатели на пиритна флотация (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), при механична активация с време на обтриване 20 min. и съдържание на твърда фаза съответно 65, 70 и 75 %. Изследвано е

влиянието и на времето на обтриване на медния отпадък при механична активация на пирит, при съдържание на твърда фаза 75 % и време на обтриване 15, 20 и 25 min. Изучено е също влиянието на процеса обтриване върху зърнометричния състав на медния отпадък.

Проведени са лабораторни изследвания на химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкални условия пирит и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ“ДПМ – Челопеч“. Изследвано е влиянието на разхода на всеки един от реагентите NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), както и влиянието на pH на пулпа (pH - 10.5; 10.0 и 9.5), върху технологичните параметри на пиритна флотация, при химична активация със същите амониеви соли. Получените резултати за технологичните показатели са сравнени с тези от еталонен флотационен тест за химична активация на пирит, с помощта на H_2SO_4. Разработена е принципна схема за приготвяне на разтвор от амониев хидроген карбонат в промишлени условия и включването му в технологичната верига на ОФ „ДПМ-Челопеч”. В края на тази част са направени изводи от проведените флотационни лабораторни тестове.

Пета част (Глава V) включва общи изводи и заключения.

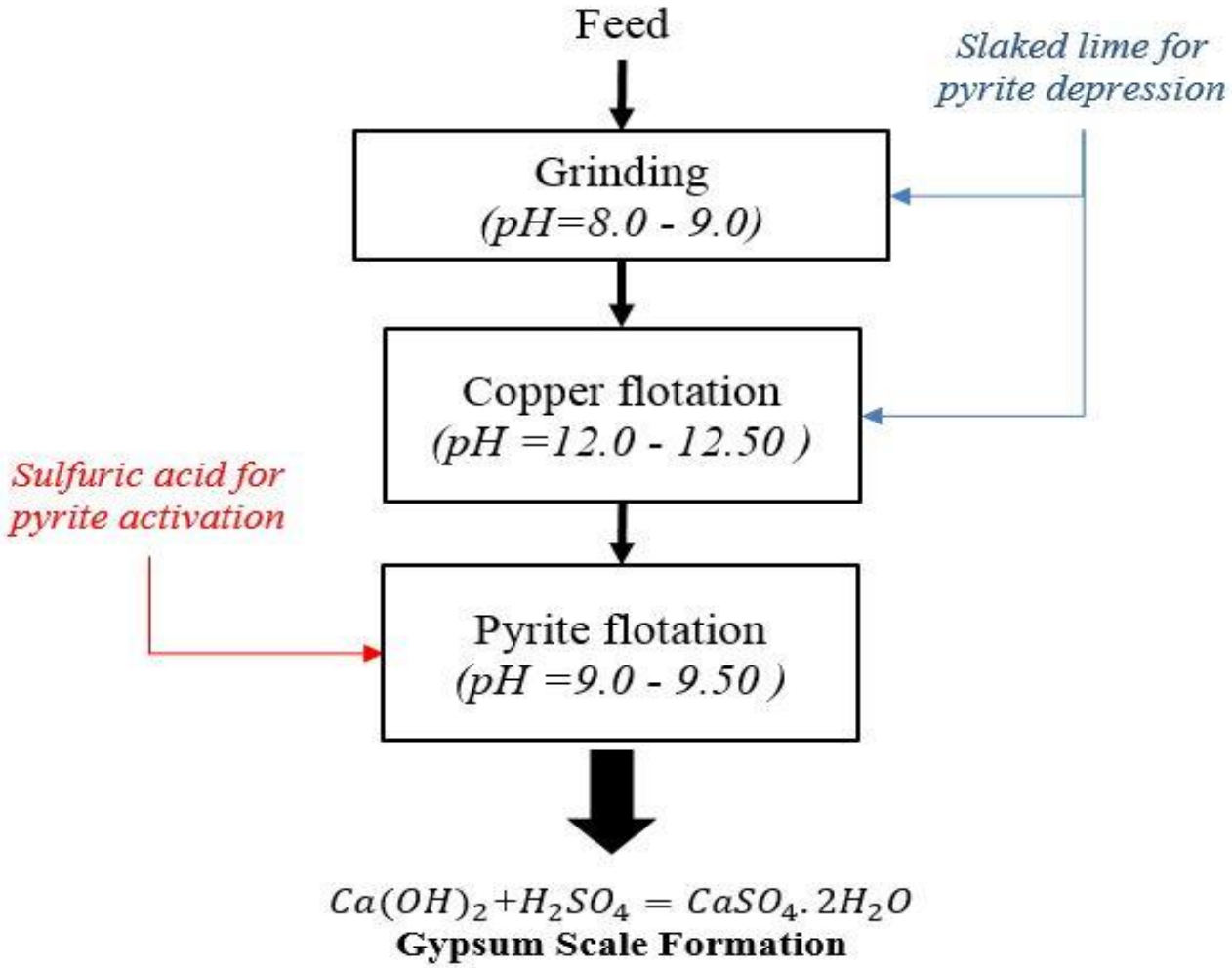
В заключителната пета част на дисертационния труд, са представени още научно-приложните приноси на дисертанта (*Глава VI)* и използваните литературни източници (*Глава VII)*).

Получените резултати от настоящата разработка са публикувани в четири статии, от които две в сборници от международни конгреси в чужбина – в Москва, Русия и Анталия, Турция и две статии – в Годишника на МГУ“Св. Иван Рилски“.

II. АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА И ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

II.1. Образуване на гипсови отлагания при флотация на руди

При преработката на медни и полиметални сулфидни руди, най-често в практиката като реагент - депресор на пирита се използва вар. Варта се прилага като алкален регулатор на pH на пулпа, тъй като силно редуцира флотируемостта на пирита, вследствие отлагането на хидрофилни фази върху повърхността на минерала. В ОФ „ДПМ - Челопеч” депресията на пирита, съпътстващ медните сулфидни минерали се извършва в алкална среда, с използването на вар $Ca(OH)_2$, а последващата активация на пирита се постига с прилагането на сярна киселина, което оказва неблагоприятно въздействие върху съоръженията в обогатителната фабрика, поради образуването на гипсови налепи. На Фиг. I.7 са представени точките на подаване на калциев хидроксид и сярна киселина в ОФ „ДПМ - Челопеч”, а на Фиг. I.8 – отлагането на гипсови налепи върху оборудването в ОФ „ДПМ - Челопеч”.



Фигура I.7. *Точки на подаване на калциев хидроксид и сярна киселина в ОФ „ДПМ - Челопеч”*

Фигура I.8. *Отлагане на гипсови налепи върху оборудването в ОФ „ДПМ - Челопеч*

II.2. Механизъм на образуването на гипсови отлагания

Образуването на гипсови налепи е нежелано явление в редица индустриални процеси като флотация и различни хидрометалургични дейности, обезсоляване на морска вода, пречистване на води, водоснабдителни и топлообменни системи, генериране на пара, производство на енергия от геотермални източници, производство на нефт и газ и др., тъй като отлаганията създават технически затруднения и увеличават експлоатационните разходи.

Литературните данни за механизма на образуване на гипсовите отлагания, при продължителната работа в хидрометалургичните и флотационни процеси са сравнително ограничени. Според Ang et al., 2011 процесът на образуване на гипсови налепи се предшества от пресищане на разтворите и преминава през няколко етапа. През първия етап на нуклеация се образуват кристални зародиши върху твърдите, метални повърхности на тръбите или съоръженията и в по-малка степен в самите разтвори. През втория етап на дифузия, разтворените йони, молекули или фино кристално вещество се транспортират до металните повърхности на тръбите и оборудването. В следващия етап на отлагане, транспортираните компоненти се адсорбират или директно върху металните повърхности или се отлагат върху кристалните зародиши, прикрепени към повърхностите. Следва отстраняване на отложения слой поради срязващите напрежения от страна на подвижния флуид. Последният етап е етап на стареене, през който се извършват промени в характеристиките на налепите, в резултат на рекристализация и фазови превръщания, което води до нарастване или намаляване на отлаганията. Всички тези етапи в механизма на образуване на налепите могат да се проявяват едновременно или последователно. Два или повече етапи от механизма на образуване на отлаганията могат да се извършат едновременно, което води до синергичен ефект.

II.3. Изводи от литературния обзор

Прегледът на литературните източници показва, че гипсовите налепи, образувани по повърхностите на машините и съоръженията в ОФ, при флотацията на активиран със сярна киселина пирит, не могат да бъдат премахнати по химичен път, поради сравнително ниската разтворимост на гипса, а могат да бъдат отстранени единствено по механичен път, което представлява трудоемка и скъпа операция. Поради тази причина е изучена възможността да бъде предотвратено образуването на гипс, като са извършени два типа изследвания – *моделни експерименти* и *лабораторни технологични изследвания*, проведени по два метода – чрез механична и чрез химична активация на депресиран с вар пирит.

III. МЕТОДОЛОГИЯ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА

III.1. Моделни изследвания за изучаване влиянието на CaO, H_2SO_4 и амониеви соли върху повърхностните свойства на пирит от находище „Челопеч”

III.1.1. Методи и материали

Пиритът, съпътстващ медните сулфиди, представлява един от главните рудни минерали в медно-златното, масивно сулфидно находище “Челопеч”. При преработката на рудата, депресията на пирита в обогатителна фабрика „ДПМ - Челопеч“ се извършва в алкална среда с използването на вар, а активирането на минерала, се постига с използването на сярна киселина. Прилагането на H_2SO_4 като активатор на пирита има неблагоприятно въздействие върху съоръженията в обогатителната фабрика, поради образуването на гипсови налепи.

С цел оптимизиране процесите на обогатяване, оползотворяването на пирита и предотвратяване образуването на гипсови налепи в съоръженията в обогатителната фабрика, са извършени *моделни изследвания* на пирит от находище “Челопеч”.

Изследванията са проведени върху 2 броя полирани пиритни пластинки с размери 1 x 1 x 0.5 cm, изрязани от масивна пиритна руда. Полираните пиритни пластинки са изследвани с поляризационен микроскоп в отразена светлина, както и в сканиращ електронен микроскоп и е определен химичния състав на минерала, с помощта на количествени рентгеноспектрални микроанализи.

С рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) е изучен химичния състав върху повърхността на минерала в естествено състояние и след третирането с различни реагенти, при депресирането и активирането на минерала чрез механична и химична активация.

Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (XPS) е извършена за определяне повърхностната химия на минерала преди и след третирането му с CaO, след последваща химична активация на пирита със H_2SO_4, както и след активация с механична обработка. Регистрирани са също и XPS – спектри за определяне повърхностната химия на обработен с CaO пирит, след третиране с амониевата сол NH_4HCO_3.

Проведени са *моделни изследвания* за предварително изучаване активиращата способност на амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на обработен с CaO пирит, с цел евентуалното им промишлено приложение като заместители на използваната в обогатителната фабрика H_2SO_4.

Повърхностната химия на пирита преди и след третирането му с различни реагенти е изследвана върху полирани пластинки пирит, а не върху пиритни фракции, за да се елиминира възможността за окисление на минерала във въздушна или в течна среда.

Моделните и лабораторни изследвания имат за цел изясняване на възможността за заместване на използваната досега H_2SO_4, като активатор на депресирания с вар пирит, при флотацията в обогатителната фабрика, с по-малко агресивни реагенти като амониевите соли – NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 или с механична активация.

III.1.1.2. Микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи на пирит от находище “Челопеч”

Микроскопските изследвания на полираните пластинки от пирит са проведени с поляризационен микроскоп MEIJI MT 9430, окомплектован с дигитална камера DK 3000.

Извършени са количествени рентгеноспектрални микроанализи за определяне химичния състав на пирита и включенията в него от рудни и нерудни фази. Анализите са извършени с помощта на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM-6010 Plus/LA, с EDS – спектрометър, в МГУ"Св. Иван Рилски"

III.1.1.3. Моделни изследвания за изучаване активиращата способност на амониевите соли NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl

Моделните изследвания са проведени за изучаване активиращата способност на амониевите соли NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl, с цел определяне и избор на най-подходящата амониева сол, като активатор на депресиран пирит. Тези предварителни експерименти са извършени, като е определяно влиянието на амониевите соли върху pH на алкален разтвор от CaO, в дестилирана вода с pH 12.5 (Табл. 4). След това са извършени 3 отделни серии от опити с концентрации, съответно: 1, 2, 3 и 4 g/l последователно за всеки от трите вида различни реагенти - NH_4HCO_3, NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$, с оглед избор на най-подходящата амониева сол (Табл. 5). След предварителните тестове е изследвано влиянието на NH_4HCO_3 с концентрация 4 g/l като активатор на депресиран с CaO пирит (Табл. 6), като впоследствие повърхностната химия на обработения пирит е изучена с рентгенова фотоелектронна спектроскопия.

Активиращата способност на амониевите соли NH_4HCO_3, NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$ е изследвана предварително съгласно следната процедура:

- В бехерова чаша се приготвя разтвор от 1000 ml дестилирана вода и 0.98 g CaO, поставя се внимателно пиритна пластинка на дъното на съда.
- Пробата се агитира 20 min с механична бъркалка при 300 rpm, до постигане на pH около 12 – 12.5.
- Определя се pH на разтвора с пехаметър, пиритната пластинка се изважда и повърхността ѝ се изучава под микроскоп.
- Към алкалния разтвор на CaO се добавя амониева сол, като при трите теста, проведени поотделно за всеки изследван реагент - NH_4HCO_3, NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$, последователно са използвани концентрации, съответно: 1, 2, 3 и 4 g/l. При всеки тест се поставя пиритна пластинка на дъното на съда.
- Пробата се агитира 10 min с механична бъркалка при 300 rpm.
- Измерва се pH на разтвора с пехаметър, пиритната пластинка се изважда и повърхността ѝ се изучава под микроскоп, за приблизително определяне на активираната повърхност.

Проведени са предварителни експерименти за определяне влиянието на амониевите соли върху pH на пулп и от меден отпадък с плътност 1160 g/l.

III.1.1.4. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)

Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия е извършена за изучаване повърхностната химия на пирита в естествено състояние, след депресиране с вар, след механична активация чрез обтриване и след химична активация по 2 метода – с помощта на H_2SO_4 и с използването на NH_4HCO_3. Амониевата сол NH_4HCO_3 е избрана като най-подходящ реагент - активатор на депресиран с вар пирит, при извършените предварителни моделни изследвания върху активиращата способност на трите различни амониеви соли - NH_4HCO_3, NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия е проведена върху полирани пиритни пластинки, а не върху пиритни фракции, за да се ограничи възможността за окисление на минерала във въздушна или течна среда. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия – РФС (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) е извършена в лабораторията по „Електронна спектроскопия на твърди повърхности" в ИОНХ – БАН, с електронен спектрометър Axis Supra (Kratos Analytical Ltd, GB). Фотоелектронните линии са регистрирани с използването на монохроматно лъчение AlK_α (1486.6 eV) при вакуум 10^{-7} Pa и обща инструментална резолюция под ≈ 0.48 eV. Регистриран е пълен спектър от 0 до 1200 eV и спектрите за фотоелектронните линии C1s, O1s, Fe2p, Cu2p, S2p, Ca2p, Mg1s и N1s. Получените спектри за Ca2p фотоелектронната линия са разложени на компоненти с помощта на програма XPSPEAK4.1.

- ❖ *Подготовка на пирита за провеждане на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)*

Проведени са два вида XPS моделни изследвания за изучаване повърхностната химия на пирита:

- В естествено съсъстояние, преди и след третиране на пирита с различни реагенти: CaO; CaO + H_2SO_4, CaO + механична обработка;
- След обработка на пирита с CaO и последващо третиране с амониевата сол NH_4HCO_3

И при двата вида експерименти, първоначално пиритът е обработван с алкален разтвор на CaO с pH над 12 (12.3 – 12.5), съгласно следната процедура:

- В бехерова чаша се приготвя разтвор от 1000 ml дестилирана вода и 0.98 g CaO, поставя се внимателно пластинка от пирит на дъното на съда.
- Пробата се агитира 20 min с механична бъркалка при 300 rpm, до постигане на pH около 12 – 12.5.
- Определя се pH на разтвора с пехаметър, пластинката пирит се изважда, повърхността ѝ се изучава под микроскоп и впоследствие се подлага на XPS.

При първия вид експерименти, в алкалния разтвор на CaO (получен по описания по-горе начин) с поставена пиритна пластинка, на капки се добавя H_2SO_4, разтворът се агитира до постигане на pH около 9, пластинката се изважда

и се подлага на XPS. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия е извършена и след механична активация на обработения с CaO пирит.

При втория вид експерименти е изучена активиращата способност на NH_4HCO_3. Тази амониева сол е избрана като най-подходяща, в резултат на извършените предварителни изследвания на амониевите соли (Табл. 4, 5). В алкален разтвор на CaO, в дестилирана вода с pH = 13.02 се поставят двете пиритни пластинки Py1 и Py2. Добавя се NH_4HCO_3 с концентрация 4 g/l, като се агитира в продължение на 5 и 10 минути. Повърхностната химия на обработените по този начин две пиритни пластинки е изследвана с XPS.

III.2. Лабораторни технологични изследвания

Всички лабораторни технологични тестове са проведени с реални моментни проби пулп от меден отпадък, който е взет като средна проба от захранване на пиритна флотация в ОФ "Челопеч".

III.2.1. Лабораторни технологични изследвания на механичната активация на депресиран пирит, чрез обтриване на твърдата фаза, и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ „ДПМ-Челопеч”

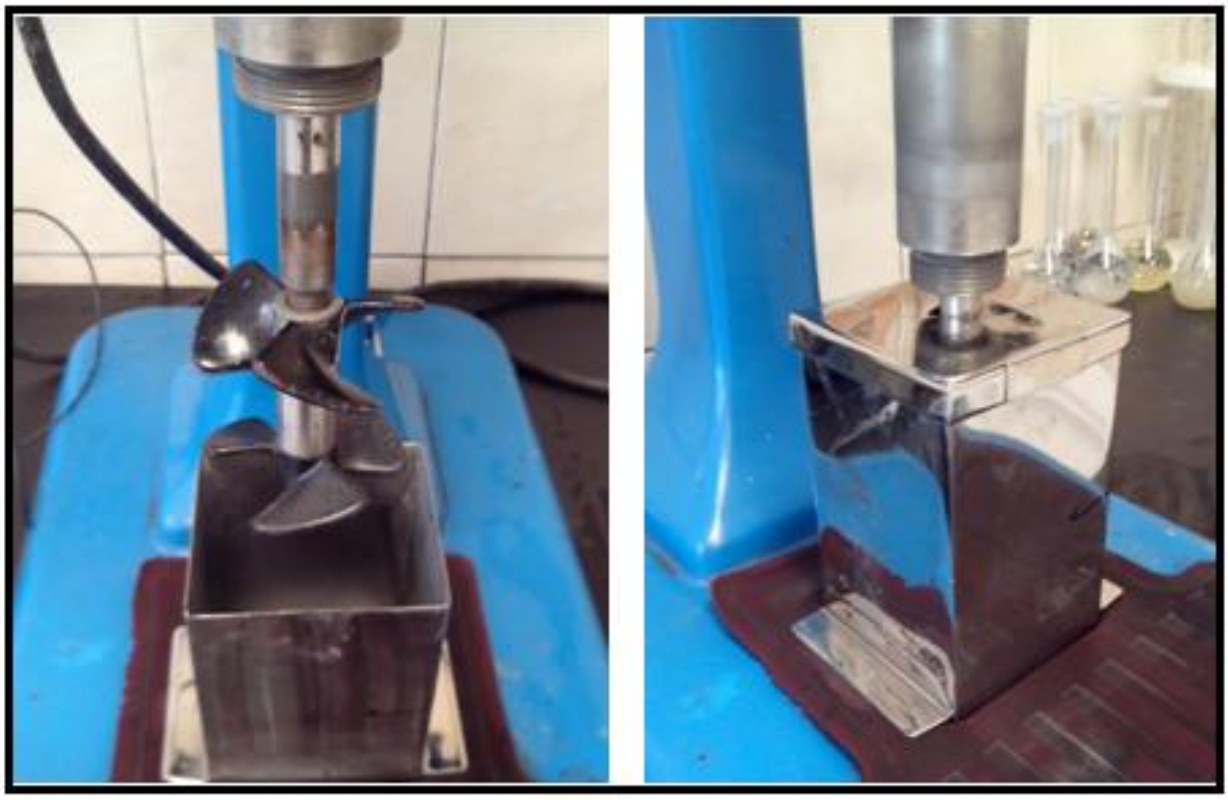
III.2.1.1. Методи и материали

С цел изучаване възможностите за елиминиране образуването на гипсови налепи, са проведени серия от флотационни опити с механично активиране на пирита и последваща флотация, без използването на H_2SO_4. Механичното активиране на пирита се реализира чрез механично обтриване на твърдата фаза на меден отпадък, в лабораторна обтриваща машина (Dzhamyarov, 2017).

Механичното обтриване е процес, при който се намаляват хидрофилните покрития върху депресираните пиритни зърна. Процесът на обтриване се счита за ефективен, ако финитe покрития от CaO, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ и др. се изтриват от повърхностите на пиритните зърна, без да се намалява техния размер.

При механичната активация е изследвано влиянието на два параметъра – съдържание на твърдата фаза и време на обтриване. Изследвани са следните работни параметри на процеса обтриване:

- Съдържание на твърдата фаза в медния отпадък – 65, 70 и 75 %.
- Време на обтриване – 15, 20, 25 min.



***Фигура III.* 5.** *Лабораторна машина за обтриване на суспензия*

Проведени са два вида експерименти – флотационни тестове с механична активация чрез обтриване на депресиран пирит и химична активация със H_2SO_4 (еталонен тест), като е направено сравнение на получените технологични резултати.

За всеки от двата експеримента са използвани по две идентични реални моментни проби пулп от меден отпадък, който е взет като средна проба от захранване на пиритна флотация в ОФ "Челопеч". Едната от двете еднакви проби е подложена на директна пиритна флотация с активатор H_2SO_4, в лабораторна пневмо-механична флотационна машина, при определени условия. На другата проба, преди да бъде извършена пиритна флотация, без добавянето на H_2SO_4, е направена механична активация в обтриващата машина (Фиг. III.5), с различни работни параметри (съдържание на твърда фаза и време на обтриване). След това полученият продукт е подложен на пиритна флотация, без използването на H_2SO_4 при същите условия. Получените технологични резултати от двата вида флотационни тестове са сравнени.

❖ ***Описание и принципна схема на флотационния тест***

Пулпът от захранване на пиритна флатация се флотира в 4 литрова клетка на лабораторна пневмо-механична флотационна машина "Denver - 12". Честотата на въртене на вала на флотационната машина е 1000 rev/min. Използваните разходи на реагентите са съпоставими, с тези в ОФ „Челопеч”. Проведените флотационни тестове включват пиритна флотация.

❖ ***Химична активация със сярна киселина***

Пиритната флотация с предварителна активация със H_2SO_4 е проведена в 4 литрова клетка. Добавено е необходимото количество H_2SO_4 за получаване на pH = 9,0 - 9,5. Време на агитация 15 минути, след което е измерено pH на пулпа. След това е добавено необходимото количество реагент събирател PAX

(изчислено спрямо плътността на пулпа), две капки реагент пенообразувател F 549 и е проведена агитация от две минути. По време на агитацията с реагентите активатор, събирател и пенообразувател, флотационната машина работи в режим без аерация. След агитацията с реагентите, машината е приведена в аерационен режим и от този момент започва да тече времето на флотационния опит. Пеноснемането е извършено ръчно, като честотата му е 6 снемания в минута. Време на флотация - 8 минути (определено от предварителни флотационни тестове). След това получените продукти (пиритен концентрат и пиритен отпадък) са филтрувани и изсушени, след което са претеглени. На всеки продукт е определено съдържанието на Cu, S, Au, Ag, As, Fe.

- ***Механична активация чрез обтриване на твърдата фаза на меден отпадък***

При механичната активация е изследвано влиянието на два параметъра – съдържание на твърдата фаза и време на обтриване. След механичната активация на депресирания пирит, новополученият продукт е флотиран в пневмо-механичната машина "Denver-12"**,** при същите условия на флотация, както при химичната активация, но без използването на активатор H_2SO_4.

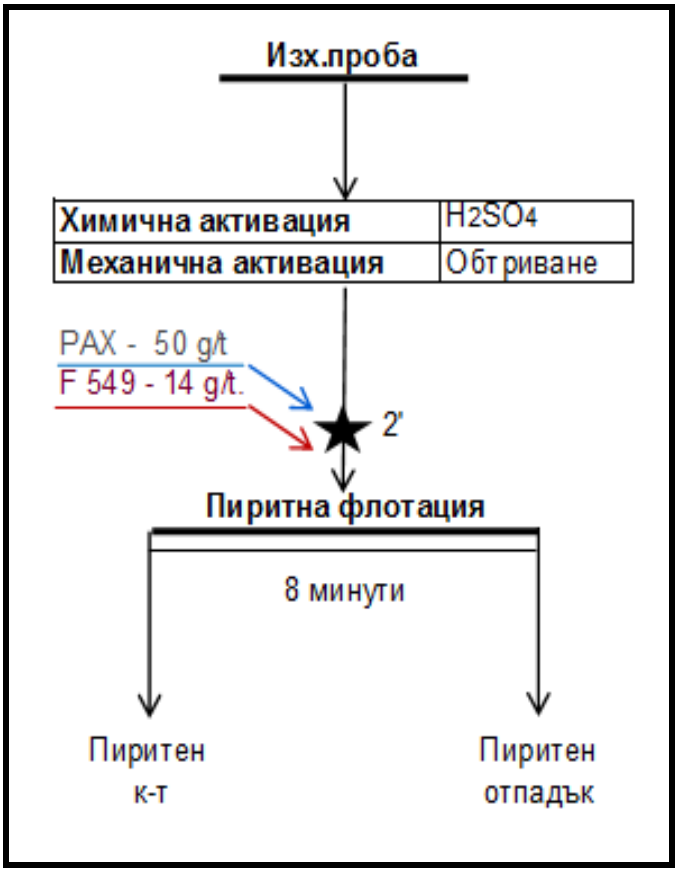
Условията за провеждане на флотационните тестове с механична и химична активация на пирит са показани в Табл. 1. Опитите са проведени по схемата и реагентния режим, представени на Фиг. III.4.

Таблица 1. Условия на флотационните тестове

Условия за провеждане на лабораторните флотационни тестове	**Пиритна флотация**
Химична активация	
Обем на флотационната клетка	4 l
pH (с добавяне на необходимото количество H_2SO_4)	9,0-9,5
Време на агитация	15 min
Разход на реагента събирател	50 g/t
Разход на реагента пенообразувател	14 g/t
Време на агитация	2 min
Време на флотация	8 min
Механична активация	
Обем на флотационната клетка	4 l
Разход на реагента събирател	50 g/t
Разход на реагента пенообразувател	14 g/t
Време на агитация	2 min
Време на флотация	8 min

Във флотационните тестове са използвани следните реагенти:

- ✓ Реагент активатор – Сярна киселина (H_2SO_4) – 98 % разтвор;
- ✓ Реагент събирател - Калиев амил ксантогенат (PAX) – 1 % разтвор;
- ✓ Реагент пенообразувател - Cytec OrePrep F-549.



Фигура III.4. *Принципна схема на флотационните тестове с химична и механична активация на депресиран пирит*

- **Влияние на процеса обтриване върху зърнометричния състав на медния отпадък**

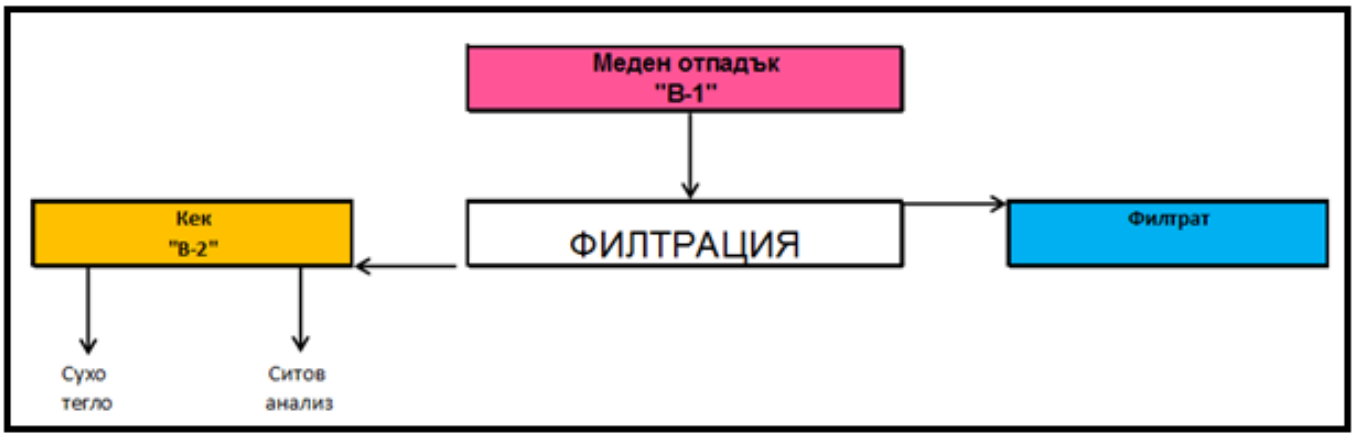
За изучаване влиянието на процеса обтриване върху зърнометричния състав на продукта, са проведени серия от лабораторни експерименти с пулп от меден отпадък, в лабораторна обтриваща машина (Фиг. III.5). За целта са взети 4 броя еднакви реални моментни проби пулп от меден отпадък „В-1”.

Първата проба (Еталонна проба), след филтруване на лабораторна филтър преса е изсушена при температура 105^{o}C. Твърдата фаза „В-2” е съкратена, като представителна проба от 500 g е взета за мокър ситов анализ на ситов анализатор ”Retsch”, с използването на сита – 180; 90; 45 и 20 μm. Останалите 3 проби са филтрувани, с цел постигане необходимото съдържание на твърдата фаза. Новополучените продукти „В-3” са подложени на обтриване с лабораторната обтриваща машина в продължение съответно на 15, 20, 25 min. Честотата на въртене на вала на машината е 1000 rev/min.

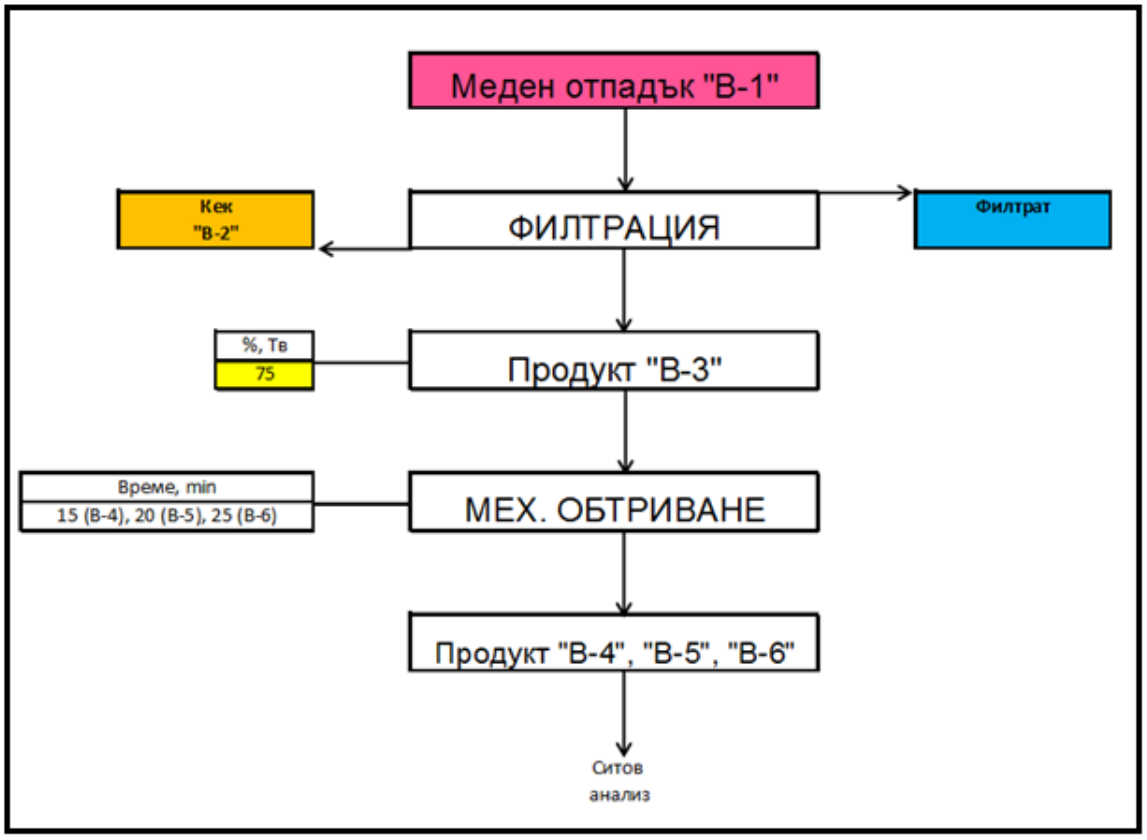
Новополучените продукти „В-4”, „В-5”, „В-6” са подложени на филтрация, за отделяне на течната от твърдата фаза. Твърдата фаза е съкратена, като представителна проба от 500 g е взета за ситов анализ с използването на сита – 180, 90, 45 и 20 μm.

Резултатите от ситовия анализ на трите проби са сравнени с тези от ситовия анализ на Еталонната проба „В-2”.

На Фиг. III.6 е показана принципната схема на експеримента с Еталонната проба, а на Фиг. III.7 - схемата на експеримента с обтриване на останалите 3 проби.



Фигура. III.6. *Схема на експеримента при Еталонната проба*



Фигура III.7. *Принципна схема на експериментите при различните времена на обтриване*

III.2.2. Лабораторни технологични изследвания на химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкални

условия пирит и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ „ДПМ-Челопеч”

III.2.2.1. Методи и материали

Проведени са серия от лабораторни изследвания върху химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкална среда пирит, в пулп от меден отпадък и последваща пиритна флотация. Извършени са два вида експерименти с избраните амониеви соли. При първия вид е изследвано влиянието на разхода (200, 400, 600 и 800 g/t) на всеки един от реагентите - активатори NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), като за сравнение паралелно е проведен тест със H_2SO_4, означен като еталонен. При втория вид лабораторни изследвания е изучено влиянието на pH на пулпа (pH = 10.5; 10.0 и 9.5), върху технологичните параметри на пиритна флотация, при химична активация със същите амониеви соли. Получените резултати за технологичните показатели при всеки отделен флотационен опит, са сравнени с тези от еталонен флотационен тест за химична активация на пирит, с помощта на H_2SO_4.

За всеки от извършените експерименти са използвани по две идентични, реални моментни проби пулп от меден отпадък, който е взет като средна проба от захранване на пиритна флотация в ОФ "Челопеч". Този подход е възприет, поради динамичните промени в съдържанията на полезните компоненти в рудата, а оттам и в продукта, постъпващ на пиритна флотация. Едната от двете еднакви проби е подложена на директна пиритна флотация с активатор H_2SO_4 в лабораторна пневмо-механична флотационна машина, при определени условия, като тези тестове са означени като еталонни. Другата проба, е подложена на пиритна флотация с активатор трите различни вида амониеви соли - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, при точно определени разходи на реагента (200; 400; 600 и 800 g/t). *Разходите на изследваните амониеви соли (g/t) са за твърда фаза в операция пиритна флотация.*

Втората фаза на лабораторните изследвания включва флотационни тестове с химична активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, при зададена точно определена стойност на pH на средата – 10,50; 10,00 и 9,50, без еталонен тест. За всеки експеримент е използвана реална моментна проба пулп от меден отпадък, взета като средна проба от захранване на пиритна флотация в ОФ "Челопеч". Всяка от взетите проби е подложена на директна пиритна флотация, с активатор различен вид амониева сол - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, в лабораторна пневмо-механична флотационна машина, при зададена последователно стойност на pH на средата – 10,50; 10,00 и 9,50.

❖ ***Описание и принципна схема на флотационния тест***

Пулпът от захранване на пиритна флатация се флотира в 4 литрова клетка на лабораторна пневмо-механична флотационна машина "Denver - 12" (Фиг. III.8). Честотата на въртене на вала на флотационната машина е 1000 rev/min. Използваните разходи на реагентите са съпоставими с тези в ОФ „Челопеч”. Проведените флотационни тестове включват пиритна флотация, реализирана по два алтернативни варианта – химична активация със H_2SO_4 и химична активация с амониеви соли на депресирания пирит.

Фигура III.8. *Лабораторна пневмо-механична флотационна машина „Denver-12”*

- ***Химична активация със сярна киселина***

Пиритната флотация с предварителна активация със H_2SO_4 е проведена в 4 литрова клетка. Добавено е необходимото количество H_2SO_4 за получаване на pH = 9,0 - 9,5. Време на агитация 15 минути, след което е измерено pH на пулпа. След това е добавено необходимото количество реагент събирател PAX (изчислено спрямо плътността на пулпа), две капки реагент пенообразувател F 549 и е проведена агитация от две минути. По време на агитацията с реагента - активатор, реагента събирател и реагента пенообразувател, флотационната машина работи в режим без аерация. След агитацията с реагентите, машината е приведена в аерационен режим и от този момент започва да тече времето на флотационния опит. Пеноснемането е извършено ръчно, като честотата му е 6 снемания в минута. Време на флотация - 8 минути (определено от проведени предварително флотационни тестове). След това получените продукти (пиритен концентрат и пиритен отпадък) са филтрувани и изсушени, след което са претеглени. На всеки продукт е определено съдържанието на Cu, S, Au, Ag, As, Fe.

- ***Химична активация с амониеви соли***

При химичната активация с амониевите соли (Фиг. III.9) са изследвани три вида амониеви соли - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3. Пиритната флотация на депресирания пирит е осъществена при същите условия, както със H_2SO_4, но вместо H_2SO_4 са използвани трите различни вида амониеви соли. Активацията на пирита е извършена по два начина – с точно определен разход на амониева сол и спрямо фиксирано pH на пулпа на меден отпадък.

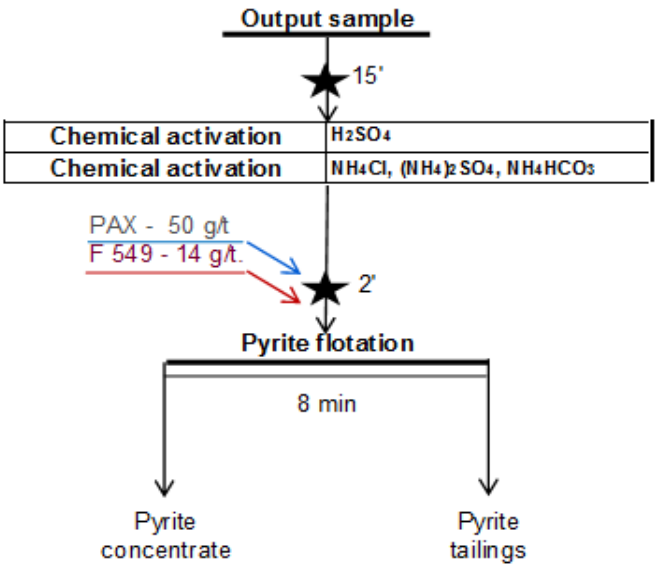
***Фигура III.9**. Пиритна флотация*

Условията за провеждане на флотационните тестове са представени в Таблица 2.

Опитите са извършени по схемата и реагентния режим, показани на Фиг. III. 10.

Таблица 2. Условия на флотационните тестове с химична активация на депресиран пирит със H_2SO_4 и с амониеви соли

Условия за провеждане на лабораторните флотационни тестове	**Пиритна флотация**
Химична активация със сярна киселина	
Обем на флотационната клетка	4 l
pH (с добавяне на необходимото количество H_2SO_4)	9,0-9,5
Време на агитация	15 min
Разход на реагента събирател	50 g/t
Разход на реагента пенообразувател	14 g/t
Време на агитация	2 min
Време на флотация	8 min
Химична активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3	
Обем на флотационната клетка	4 l
I Вариант Добавяне на точно определено количество амониева сол - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3	200 g/t; 400 g/t; 600 g/t; 800 g/t.
II Вариант pH (с добавяне на необходимото количество амониева сол - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3)	10,50; 10,00; 9,50.
Време на агитация	15 min
Разход на реагента събирател	50 g/t
Разход на реагента пенообразувател	14 g/t
Време на агитация	2 min
Време на флотация	8 min



Фигура III. 10. *Принципна схема на флотационните тестове с химична активация на пирит със* H_2SO_4 *и с амониеви соли* [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HCO_3]

Във флотационните тестове са използвани следните реагенти:

- ✓ Реагент активатор – Сярна киселина (H_2SO_4) - 98% разтвор;
- ✓ Реагент активатор – Амониев хлорид (NH_4Cl) – 5% разтвор;
- ✓ Реагент активатор – Амониев сулфат ($(NH_4)_2SO_4$) – 5% разтвор;
- ✓ Реагент активатор – Амониев хидрогенкарбонат (NH_4HCO_3) – 5% разтвор;
- ✓ Реагент събирател - Калиев амил ксантогенат (PAX) - 1% разтвор;
- ✓ Реагент пенообразувател - Cytec OrePrep F-549

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ. МОДЕЛНИ И ЛАБОРАТОРНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ИЗУЧАВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА АЛТЕРНАТИВНИ ТЕХНОЛОГИЧНИ РЕШЕНИЯ ЗА ЕЛИМИНИРАНЕ НА ГИПСОВИТЕ НАЛЕПИ ПРИ ФЛОТАЦИЯ НА ПИРИТ

IV.1. Моделни изследвания за изучаване влиянието на CaO, H_2SO_4 и амониеви соли на повърхностните свойства на пирит от находище „Челопеч”

IV.1.1. Микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи на пирит от находище “Челопеч”

За целта на провежданите изследвания са изготвени 2 броя полирани пластинки, изрязани от масивна пиритна руда от находище “Челопеч”, които са означени с номера Py 1 и Py 2. Микроскопските наблюдения показват, че пиритните пластинки имат еднакъв минерален състав и са изградени от пиритни агрегати с финозърнеста структура и микропорест строеж, по-силно изразен в пластинката Py 2 (Фиг. IV.1, IV.2). На места сред празнините и порите в основната маса от зърнест, микропорест пирит се срещат фини включения от медни сулфосолни минерали – енаргит (Cu_3AsS_4) (Фиг. IV.2) и тенантит ($Cu_{12}As_4S_{13}$). В основната маса от пирит на места се установяват и нерудни включения от каолинит и барит (Фиг. IV.2). Проведените количествени рентгеноспектрални

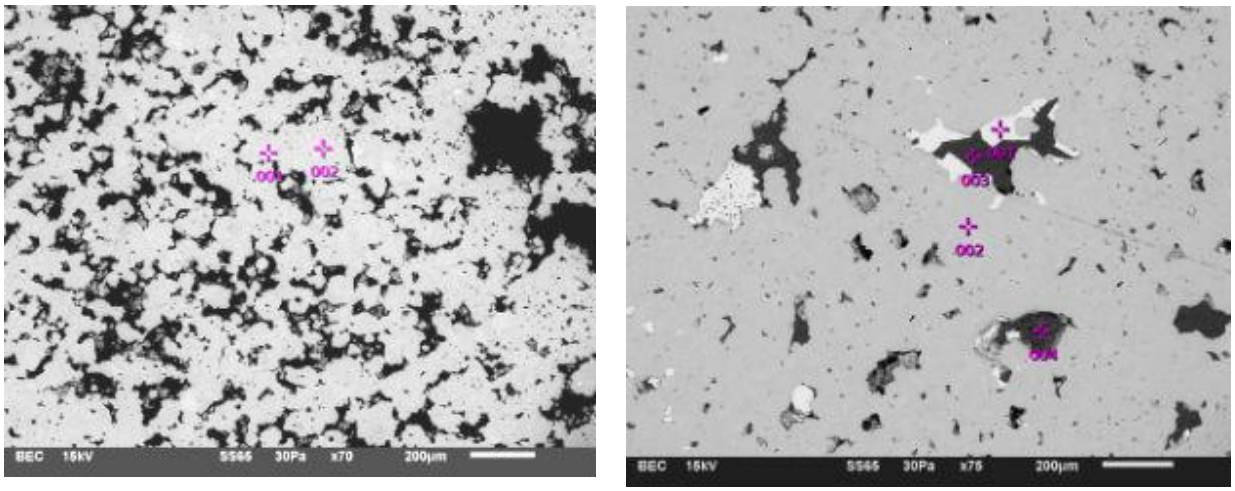
микроанализи показват, че химизмът на пирита е близък до теоретичния състав на минерала (Fe – 46.55%, S – 53.45%). В повечето от анализираните пиритни зърна се установява наличие на изоморфен примес от Cu, чието съдържание варира и достига до около 1.4 % (Табл. 3).

Таблица 3. Количествени рентгеноспектрални микроанализи на пирит

№ обр.	№ анализ	Тегловни проценти %			
		Fe	Cu	S	∑
Py 2	2.1	46.33	0.32	53.34	99.99
Py 1	1.1	47.05	-	52.95	100.00
Py 1	1.2	46.44	0.73	52.83	100.00
Py 1	1.3	45.93	1.23	52.85	100.01
Py 1	1.4	45.46	1.40	53.14	100.00

Кристалохимични формули:

2.1	$(Fe_{0.996}Cu_{0.006})_{1.002}S_{1.998}$
	$(Fe_{1.00}Cu_{0.01})_{1.01}S_{1.00}$
1.1	$Fe_{1.013}S_{1.987}$
	$Fe_{1.01}S_{1.99}$
1.2	$(Fe_{1.002}Cu_{0.014})_{1.016}S_{1.984}$
	$(Fe_{1.00}Cu_{0.01})_{1.01}S_{1.99}$
1.3	$(Fe_{0.991}Cu_{0.023})_{1.014}S_{1.986}$
	$(Fe_{0.99}Cu_{0.02})_{1.01}S_{1.99}$
1.4	$(Fe_{0.979}Cu_{0.027})_{1.006}S_{1.994}$
	$(Fe_{0.98}Cu_{0.03})_{1.01}S_{1.99}$



Фигура IV.1*. Пирит (светлосиво), микропорести, финозърнести агрегати. Обратно отразени електрони, Сканиращ електронен микроскоп, х 70.*

Фигура IV.2. *Пирит (светлосиво), с включения от каолинит (черно), барит (бяло, с фини, точковидни включения) и енаргит (бяло). Обратно отразени електрони, Сканиращ електронен микроскоп, х 75.*

IV.1.2. Моделни изследвания за изучаване активиращата способност на амониевите соли NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl

В ОФ“ДПМ – Челопеч“, както и в повечето преработвателни предприятия, пиритът се депресира в алкална среда, с използването на вар и се подлага на последваща активация с помощта на H_2SO_4. С добавянето на H_2SO_4 се постига

намаляване на pH на пулпа, разтваряне на хидрофилните Ca фази върху повърхността на пирита и предотвратяване окислението на минерала. Прилагането на H_2SO_4 като активатор на депресирания пирит, има неблагоприятно въздействие върху флотационното оборудване. Редица изследователи изучават възможностите за заместване на H_2SO_4 като химичен активаторен реагент на пирита, с подходящи неорганични, органични или биологични реагенти.

Литературните данни за проведени проучвания на различни по състав амониеви соли, като активатори на депресиран в алкални условия с вар пирит, са сравнително ограничени. Поради тази причина, в настоящата работа са извършени изследвания за изучаване активиращата способност на някои амониеви соли [NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl] на депресиран в алкална среда с вар пирит, с цел установяване на най-подходящия реагент, с потенциално промишлено приложение във флотацията, като заместител на използваната H_2SO_4 (Dzhamyarov et al., 2018).

При проведените *моделни* изследвания, първоначално предварително е изучено влиянието на всяка една от трите амониеви соли [NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl], върху pH на алкален разтвор от CaO, в дестилирана вода с pH около 12.5, като са тествани поотделно последователно избраните амониеви соли с различни концентрации, съответно: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 и 5.0 g/l. Получените резултати показват, че при по-висока концентрация на солите (4.0 и 5.0 g/l) се постига най-значително понижаване на стойностите на pH на разтворите, като най-силно влияние оказва NH_4HCO_3 , следван от NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$ (Табл. 4).

Изследвано е под микроскоп въздействието поотделно на всеки един реагент (NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl) с концентрации, съответно: 1.0, 2.0, 3.0 и 4.0 g/l на повърхностната химия на пирит, обработен предварително в алкална среда с разтворен в дестилирана вода CaO (агитация 20 min). Измервани са стойностите на pH на разтвора за всяка използвана концентрация на амониевите соли. Получените резултати показват, че след депресирането на пирита с CaO, с най-висока активираща способност се характеризира NH_4HCO_3, с концентрации 3 и 4 g/l (Табл. 5), като pH на разтвора се понижава до стойностите съответно – 9.38 и 9.17. Близки резултати се получават и за NH_4Cl с концентрации 3 и 4 g/l, който понижава pH на разтвора до 9.8 и 9.45 (Табл. 5), докато с $(NH_4)_2SO_4$ не са наблюдавани задоволителни показатели.

За сравнение е проведено изследване и на влиянието на амониевите соли върху pH на пулп от меден отпадък. Тествани са различни концентрации на амониевите соли, съответно: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 и 5.0 g/l след агитация 10 min. Получените резултати са представени в Таблица 6. Тенденцията за влияние на концентрацията на амониевите соли върху pH на пулп от меден отпадък се запазва и при промяната на pH на разтвора от CaO. Най-силно влияние върху pH оказва NH_4HCO_3 , следван от NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$ (Табл. 6).

Таблица 4. Стойности на pH на алкален разтвор с CaO и след добавяне на амониевите соли (NH_4HCO_3; NH_4Cl; $(NH_4)_2SO_4$) с различна концентрация

Концентрация соли (g/l)	**0**	**0.5**	**1.0**	**2.0**	**3.0**	**4.0**	**5.0**
pH							
N_4HCO_3	12.54	12.11	10.12	9.307	9.019	8.865	8.741
NH_4Cl	12.56	12.251	11.588	10.029	9.479	9.255	9.103
$(NH_4)_2SO_4$	12.556	12.381	12.036	10.041	9.606	9.383	9,246

Таблица 5. Стойности на pH на разтвора при обработка на полирана пиритна пластинка (1x1x0.5 cm) с CaO и при последващо третиране с амониевите соли (NH_4HCO_3; NH_4Cl; $(NH_4)_2SO_4$) и активирана пиритна повърхност (%)

Конц. NH_4 соли, g/l	**1.0**			**2.0**			**3.0**			**4.0**		
NH_4HCO_3	pH, CaO	***pH, NH_4HCO_3***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, NH_4HCO_3***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, NH_4HCO_3***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, NH_4HCO_3***	Активирана FeS_2 повърхност, %
	12.95	*10.64*	0	12.95	*9.66*	20-25	13.09	*9.38*	100	13.03	*9.17*	100
NH_4Cl	pH, CaO	***pH, NH_4Cl***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, NH_4Cl***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, NH_4Cl***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, NH_4Cl***	Активирана FeS_2 повърхност, %
	12.89	*11.24*	5	12.89	*10.19*	100	12.95	*9.80*	100	12.90	*9.45*	100
$(NH_4)_2SO_4$	pH, CaO	***pH, $(NH_4)_2SO_4$***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, $(NH_4)_2SO_4$***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, $(NH_4)_2SO_4$***	Активирана FeS_2 повърхност, %	pH, CaO	***pH, $(NH_4)_2SO_4$***	Активирана FeS_2 повърхност, %
	13.00	12.55	0.00	13.00	10.42	0.00	13.00	9.91	10-15	13.00	9.66	18-20

Таблица 6. Стойности на pH на пулп от меден отпадък след добавяне на амониевите соли (NH_4HCO_3; NH_4Cl; $(NH_4)_2SO_4$) с различна концентрация

Концентрация соли, (g/l) / pH	**0**	**0.5**	**1.0**	**2.0**	**3.0**	**4.0**	**5.0**
N_4HCO_3	11,56	9,09	8,08	7,74	7,78	7,91	8,11
NH_4Cl	11,39	9,55	9,22	8,88	8,70	8,57	8,46
$(NH_4)_2SO_4$	11,52	9,90	9,46	9,13	8,96	8,81	8,72

IV.1.3. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)

Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) бе проведена за изучаване повърхностната химия на чист, необработен пирит, след последващо депресиране на минерала с CaO и след активиране на пирита със H_2SO_4 и чрез механична обработка. Изследванията са проведени върху полирани пиритни пластинки, изрязани от масивна пиритна руда от находище „Челопеч“.

С оглед изучаване активиращата способност на амониевата сол NH_4HCO_3 върху депресиран с CaO пирит, рентгенова фотоелектронна спектроскопия е извършена и след последователното третиране на две пиритни пластинки, съответно с разтвор на CaO и 4.0 g/l NH_4HCO_3.

Регистрирани са пълни XPS спектри от 0 до 1200 eV и спектри на най-силните фотоелектронни линии C1s, O1s, Fe2p, Cu2p, S2p, Ca2p, Mg1s и N1s. Спектрите за Ca2p фотоелектронната линия са разложени на компоненти с помощта на програма XPSPEAK4.1.

Регистрираните спектри на необработен пирит са сравнени с тези, получени след последващото третиране на пирита с разтвор на CaO и 4.0 g/l NH_4HCO_3.

От проведената XPS на чист пирит и след последващите обработки на пирита с CaO и H_2SO_4 и след механично третиране (Фиг. IV.3 – IV.6) могат да бъдат направени следните изводи:

- XPS спектрите на чист, необработен пирит, съответстват на еталонните спектри на минерала. Пиритът (FeS_2) съдържа известно количество изоморфен примес от Cu, заместващ Fe^{2+} в кристалната решетка на минерала. Присъствие на сулфатна сяра ($CaSO_4$) и други компоненти не се установява.

- Третирането на пирита с алкален разтвор от CaO с pH около 12, води до образуване на фино покритие предимно от CaO и подчинено количество $Ca(OH)_2$, върху повърхността на минерала.

- След последващата обработка с H_2SO_4 се установява премахване на хидрофилната фаза $Ca(OH)_2$, като върху повърхността на пирита остава известно количество CaO, вероятно в микропразнини и пори на минерала. Наличие на $CaSO_4$ не се наблюдава.

- След механичното третиране на пирита чрез обтриване се постига очистване на пиритната повърхност от хидрофилните фази, като се установяват само следи от CaO.

Следва да се отбележи, че след обработка на пирита с алкален разтвор от CaO, на повърхността му бе установено и наличието на MgO, който присъства като примес в използваната вар.

От проведената РФС на чистите две пиритни пластинки и след последващите обработки с алкален разтвор на CaO и 4.0 g/l NH_4HCO_3 (Фиг. IV.7 – IV.10) могат да бъдат направени следните изводи:

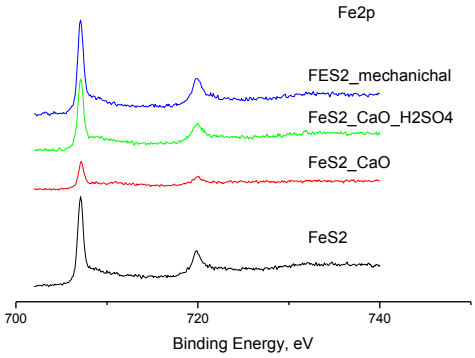
- В анализираните пиритни пластинки е установено наличието на пирит (FeS_2), съдържащ известно количество изоморфен примес от Cu^{2+}, заместващ Fe^{2+} в кристалната решетка на минерала.

- Обработката на пиритните пластинки с разтвор от CaO и последващите обработки с NH_4HCO_3, водят до значително намаляване на CaO фаза върху повърхността на пирита (Фиг. IV.9). Установяват се и малки количества от MgO, свързани с наличието му като примес в използваната вар. Вероятно остатъчните незначителни количества от CaO и MgO са локализирани в микропразнини и пори на пиритните агрегати.

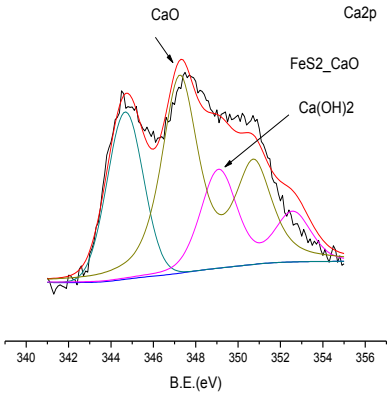
- След третирането с NH_4HCO_3 на повърхността на пиритните пластинки бе установено значително количество азот (Фиг. IV.10).

Резултатите от проведената рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС – XPS) показват, че амониевата сол NH_4HCO_3 разтваря и ефективно отстранява хидрофилните калциеви фази от повърхността на депресирания с вар пирит.

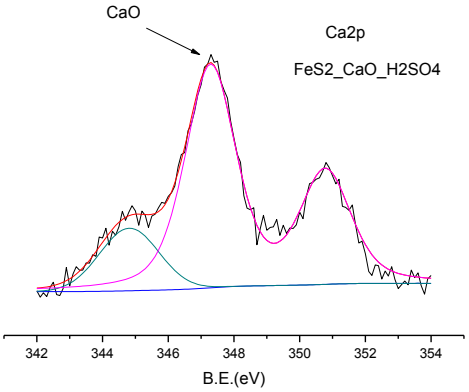
Премахване на хидрофилните фази от повърхността на пирита се постига и с използването на механична активация чрез обтриване на депресирания с вар пирит.



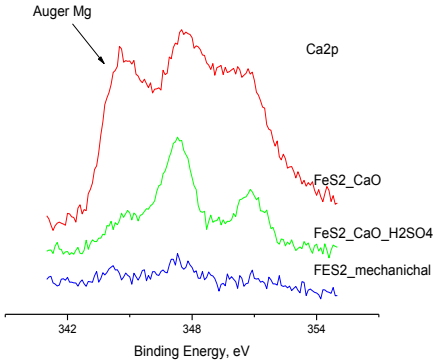
Фиг. IV.3



Фиг. IV.4



Фиг. IV.5 `



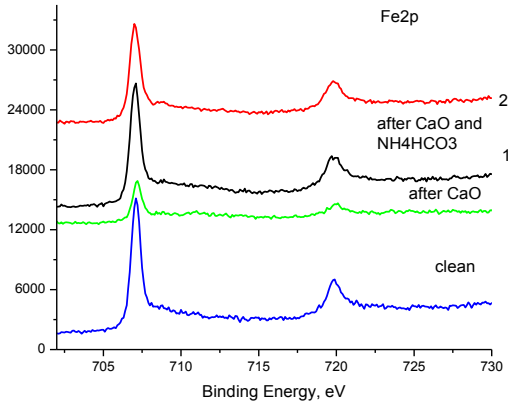
Фиг. IV.6

***Фигура* IV.3.** *Fe (2p) XPS спектри на пирит преди и след третирането му с CaO, CaO + H_2SO_4 и след третиране с CaO и последваща механична обработка.*

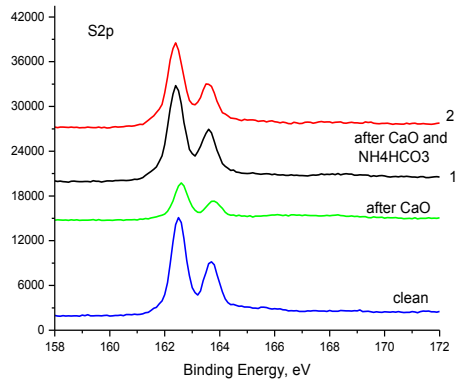
***Фигура* IV.4.** *Ca (2p) XPS спектър на пирит след третирането му с CaO.*

***Фигура* IV.5.** *Ca (2p) XPS спектър на пирит след третирането му с CaO+ H_2SO_4.*

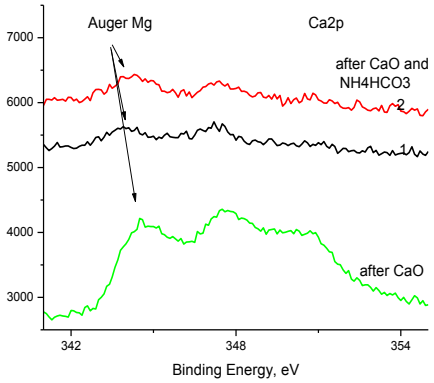
***Фигура* IV.6.** *Ca (2p) XPS спектри на пирит след третирането му с CaO, CaO + H_2SO_4 и след третиране с CaO и последваща механична обработка*



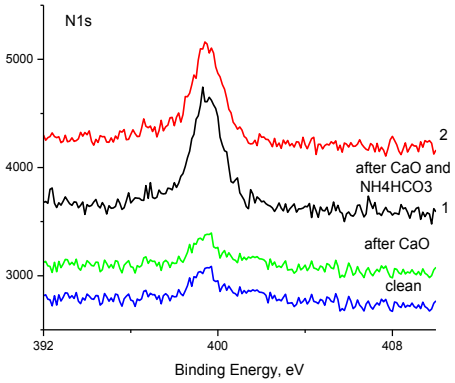
Фиг. IV.7



Фиг. IV.8



Фиг. IV.9



Фиг. IV.10

***Фигура* IV.7.** *Fe (2p) XPS спектри на пирит преди и след третирането му с CaO, CaO + последваща активация с NH_4HCO_3*

***Фигура* IV.8.** *S (2p) XPS спектри на пирит преди и след третирането му с CaO, CaO + последваща активация с NH_4HCO_3*

***Фигура* IV.9.** *Ca (2p) XPS спектри на пирит след третирането му с CaO, CaO + последваща активация с NH_4HCO_3*

***Фигура* IV.10.** *N (1s) XPS спектри на пирит преди и след третирането му с CaO, CaO + последваща активация с NH_4HCO_3*

** С цифрите 1 и 2 са означени двете пиритни пластинки – Py1 и Py2.*

IV.2. Лабораторни изследвания на механичната активация на депресиран пирит, чрез обтриване на твърдата фаза и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ „ДПМ-Челопеч"

IV.2.1. Изследване влиянието на съдържанието на твърдата фаза в меден отпадък, при механичната активация на пирит, върху технологичните показатели на пиритна флотация

IV.2.1.1. Механична активация на пирит при съдържание на *твърда фаза 65, 70, 75 %* и време на *обтриване 20 min*

- **Механична активация на пирит при съдържание на твърдата фаза 65% и време на обтриване 20 min**

Сравнение на технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au, при двата теста - химична активация на пирита със H_2SO_4 и механична активация при съдържание на *твърда фаза - 65 %*, време на *обтриване 20 min* е представено на Фиг. IV.14 (а), IV.17, IV.20.

Въз основа на получените резултати от лабораторните експерименти могат да се направят следните изводи:

- Полученият концентрат при механична активация на пирита, при съдържание на твърда фаза 65 % и време на обтриване 20 минути е с по-нисък добив, в сравнение с еталонния тест със H_2SO_4
- Съдържанието на Au в пиритния концентрат се повишава с 3 % - от 6.65 % до 6.85 %, при използването на механична активация.
- Извличането на Au в концентрата при механичната активация е по-ниско, в сравнение с еталонния тест, поради по-ниския добив.

- **Механична активация на пирит при съдържание на твърда фаза 70% и време на обтриване 20 min**

Сравнение на технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au, при химична активация на пирита със H_2SO_4 и механична активация при съдържание на *твърда фаза - 70 %* и време на *обтриване 20 min* е направено на Фиг. IV.14, IV.17 (б), IV.20.

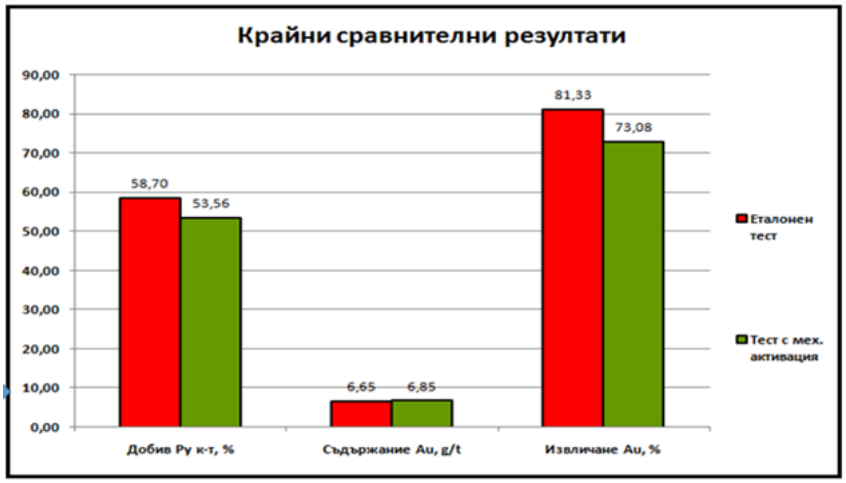
Получените технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, са близки по стойности и са съпоставими при условията на химична и механична активация.

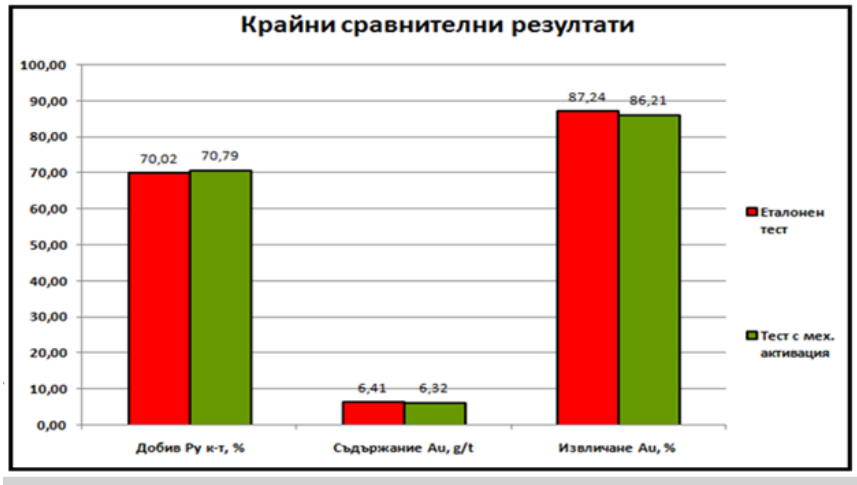
- **Механична активация на пирит, при съдържание на твърда фаза 75 % и време на обтриване 20 min**

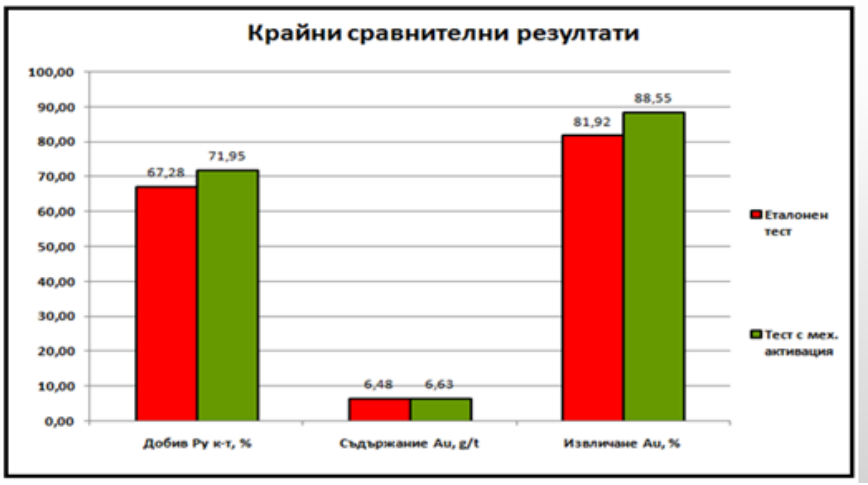
Сравнение на технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au, при химична активация на пирита със H_2SO_4 и механична активация, при съдържание на *твърда фаза - 75 %* и време на *обтриване 20 min* е показано на Фиг. IV.14, IV.17, IV.20 (в).

Определено правят впечатление по-добрите технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, постигнати при механичната активация на пирита, в сравнение с тези, при активацията със H_2SO_4. Добивът на пиритен концентрат нараства почти със 7 %, съдържанието на Au

се увеличава с 2.3 %, а извличането на Au в операцията пиритна флотация нараства с 8 %.







Фигура IV. 14, IV.17, IV.20. *Технологични показатели на пиритна флотация при двата флотационни теста - със H_2SO_4 и с механичн активация; а) тв. фаза 65%; б) тв. фаза 70%; в) тв. фаза 75% и време на обтриване 20 минути*

IV.2.2. Изследване влиянието на времето на обтриване на меден отпадък, при механична активация на пирит, върху технологичните показатели на пиритна флотация

IV.2.2.1. Механична активация на пирит, при време на обтриване 15 и 25 min и съдържание на твърда фаза 75 %

- **Механична активация на пирит при време на обтриване 15 min и съдържание на твърда фаза 75 %**

Сравнение на технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au, при двата теста - активация на пирита със H_2SO_4 и от механичната активация, при време на *обтриване 15 min* и съдържание на *твърда фаза - 75 %* е представено на Фиг. IV.23 (а), IV.26.

Получените експериментални резултати показват, че времето на обтриване 15 min е недостатъчно за постигане на пълноценна механична активация на пирита. Постига се по-нисък добив на пиритен концентрат и съответно по-ниско извличане на Au в концентрата, в сравнение с тези технологични показатели от активирането със H_2SO_4. Следва да се отбележи, че съдържанието на Au в пиритния концентрат при механичната активация, отново е по-високо, в сравнение с това, при активацията със H_2SO_4.

- **Механична активация на пирит при време на обтриване 25 min и съдържание на твърда фаза 75 %**

Сравнение на технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au, при химична активация на пирита със H_2SO_4 и с механична активация, при време на *обтриване 25 min* и съдържание на *твърда фаза - 75 %* е показано на Фиг. IV.23, IV.26 (б).

Получените технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, са близки по стойности и са съпоставими от двата теста - активация със H_2SO_4 и механична активация, при *време на обтриване 25 min и съдържание на твърда фаза 75 %* .

IV.2.3. Изводи от направените лабораторни изследвания на механичната активация на депресиран с вар пирит

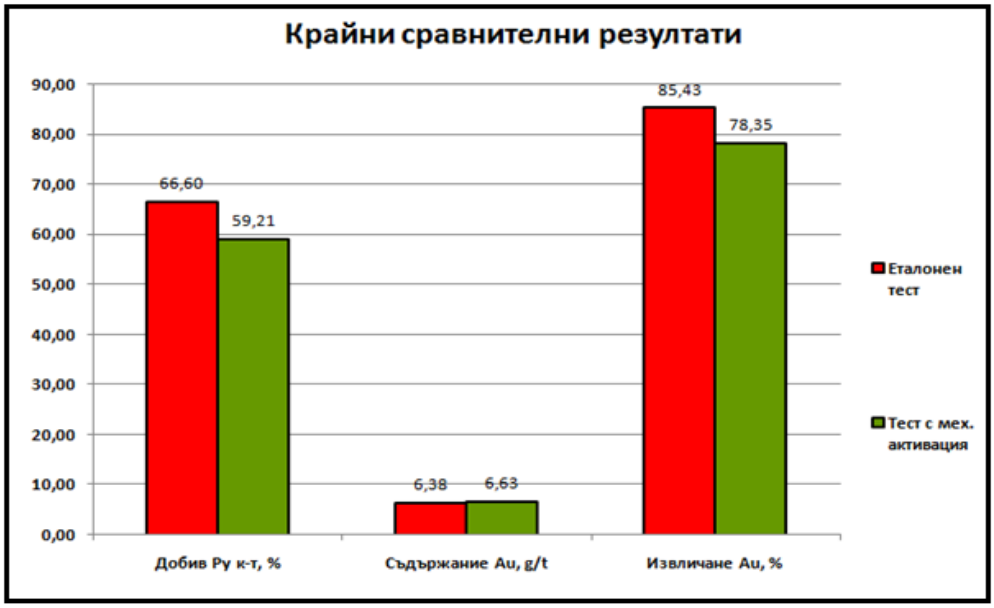
Резултатите от проведените лабораторни изследвания с меден отпадък от ОФ „Челопеч” показват, че оптималните параметри на механичната активация на депресиран пирит са както следва:

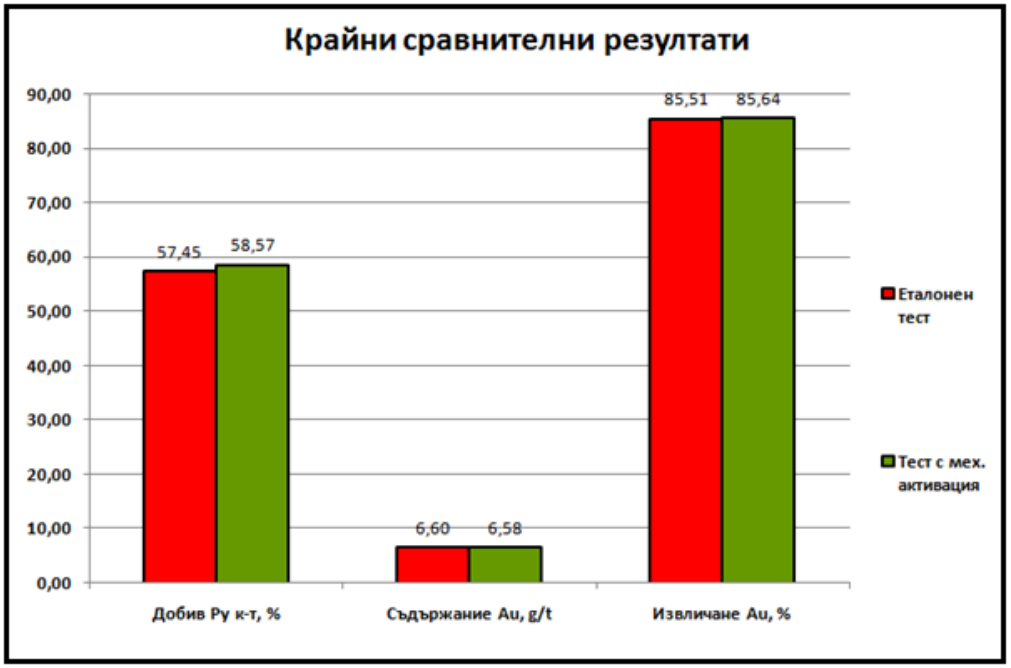
- Съдържание на твърда фаза в пулп от меден отпадък - 75 %;
- Време на обтриване – 20 min.

При експериментално установените оптимални параметри на механичната активация на депресиран пирит, се постигат по-добри технологични показатели, в сравнение с тези, при химичната активация със H_2SO_4. Добивът на пиритен концентрат нараства почти със 7 %, съдържанието на Au в пиритния концентрат се

увеличава с 2.3 %, а извличането на Au в операцията пиритна флотация нараства с 8 %.

Получените резултати от проведените изследвания с меден отпадък от ОФ „Челопеч", показват, че механичната активация на депресиран пирит представлява алтернативна технологична възможност, за заместване на химичната активация със H_2SO_4, с цел елиминиране на гипсовите наслагвания при флотация на пирит в ОФ „Челопеч"

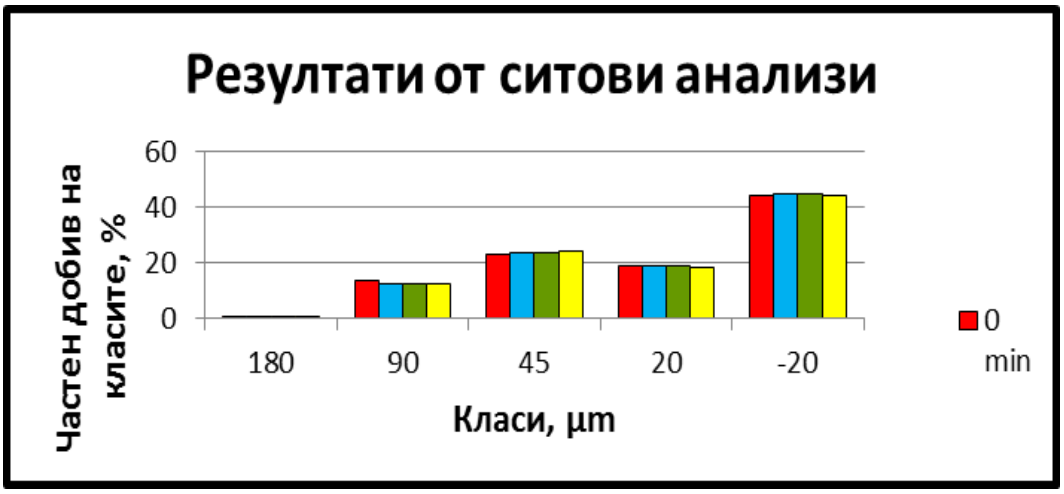




Фигура IV.23, IV.26 *Технологични показатели на пиритна флотация при двата флотационни теста - със H_2SO_4 и с механичн активация; а) време на обтриване 15 минути; б) време на обтриване 25 минути, тв. фаза 75 %*

IV.2.4. Изследване влиянието на процеса обтриване върху зърнометричния състав на медния отпадък

Резултатите от ситовите анализи, извършени на проба от меден отпадък („В-2"), означена като еталонна и 3 бр. проби от меден отпадък, подложени на обтриване с продължителност на обтриване съответно 15, 20 и 25 минути („В-4", „В-5" и „В-6"), са представени в Табл. 7 и са илюстрирани с Фиг. IV.27.



Фигура IV.27. *Резултати от ситовите анализи на 4 бр. проби от меден отпадък, при различни времена на обтриване*

Таблица 7. Ситови анализи на 4 броя проби от меден отпадък, без обтриване и с различна продължителност на обтриване (15, 20, 25 min.)

Класи µm	"В-2" - без обтриване			"В-4" (75%Тв)-Обтриване 15'		
	Добив на класите			Добив на класите		
		сумарен, %			сумарен, %	
	%	по "плюс"	по "минус"	%	по "плюс"	по "минус"
+180	0,76	0,76	100,00	0,79	0,79	100,00
-180+90	13,63	14,39	99,24	12,26	13,05	99,21
-90+45	22,86	37,24	85,61	23,67	36,72	86,95
-45+20	18,69	55,93	62,76	18,67	55,39	63,28
-20	44,07	100,00	44,07	44,61	100,00	44,61
Всичко	100,00	-	-	100,00	-	-
Класи µm	"В-5" (75%Тв)-Обтриване 20'			"В-6" (75%Тв)-Обтриване 25'		
	Добив на класите			Добив на класите		
		сумарен, %			сумарен, %	
	%	по "плюс"	по "минус"	%	по "плюс"	по "минус"
+180	0,72	0,72	100,00	0,62	0,62	100,00
-180+90	12,37	13,09	99,28	12,67	13,29	99,38
-90+45	23,59	36,68	86,91	24,07	37,36	86,71
-45+20	18,66	55,34	63,32	18,36	55,72	62,64
-20	44,66	100,00	44,66	44,28	100,00	44,28
Всичко	100,00	-	-	100,00	-	-

Резултатите от извършените зърнометрични анализи на пробите меден отпадък („В-4”, „В-5” и „В-6”), след обтриване с продължителност 15, 20 и 25 минути показват, че процесът обтриване не оказва влияние върху зърнометричната характеристика на продукта „меден отпадък” от ОФ „Челопеч”.

IV.3. Лабораторни изследвания на химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран в алкални условия пирит и последваща пиритна флотация на пулп от меден отпадък от ОФ „ДПМ-Челопеч”

IV.3.1. Изследване влиянието на разхода на реагента - активатор амониеви соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация

За изучаване влиянието на разхода на амониевите соли **NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3** върху технологичните показатели на пиритна флотация (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), са проведени флотационни тестове при разход на всяка една от амониевите соли съответно – 200; 400; 600 и 800 g/t. *Тези разходи на реагент - активатор са за твърда фаза в операция пиритна флотация.* Получените технологични показатели са сравнени с резултатите от флотационни тестове със H_2SO_4, означени като еталонни.

IV.3.1.1. Изследване влиянието на разхода на реагента – активатор NH_4Cl, върху технологичните показатели на пиритна флотация

- ***Разход на NH_4Cl - 200 g/t***

Обобщените технологични резултати от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4Cl, при разход - 200 g/t са сравнени на Фиг. IV.30, IV.33, IV.36, IV.39.

Получените експериментални резултати показват, че разходът 200 g/t на амониевата сол NH_4Cl е недостатъчен за активиране на депресирания пирит. Постига се по-нисък добив на пиритния концентрат и съответно по-ниско извличане на Au в концентрата, в сравнение с тези показатели от активирането със H_2SO_4. Следва да се отбележи, че съдържанието на Au в пиритния концентрат при химичната активация с NH_4Cl е по-високо, в сравнение с това, при активация със H_2SO_4. При проведената химична активация, pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,82 до pH = 11,63 след агитацията.

- **Разход на *NH_4Cl* - 400 g/t**

На Фиг. IV.30, IV.33, IV.36, IV.39 са сравнени получените обобщени технологични параметри от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4Cl, при разход - 400 g/t.

Въз основа на получените резултати от лабораторните експерименти могат да се направят следните изводи: Полученият пиритен концентрат при химична активация на пирита с NH_4Cl, при разход 400 g/t е с почти двойно по-нисък добив, в сравнения с еталонния тест, от активация със H_2SO_4. Съдържанието на Au в пиритния концентрат при двата флотационни теста е еднакво – 7,13 g/t. Извличането на Au в концентрата при химичната активация на пирита с NH_4Cl е по-ниско, в сравнение с еталонния тест, поради по-ниския добив. При активацията с NH_4Cl (400 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,80 до pH = 11,47 след агитацията.

- **Разход на *NH_4Cl* - 600 g/t**

Обобщените технологични показатели от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4Cl, при разход - 600 g/t са сравнени на Фиг. IV.30, IV.33, IV.36, IV.39.

Получените технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата са близки по стойности и са съпоставими при условията на химична активация със H_2SO_4 и химична активация с NH_4Cl, с разход 600 g/t. При активацията с NH_4Cl (600 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,25 до pH = 10,45 след агитацията.

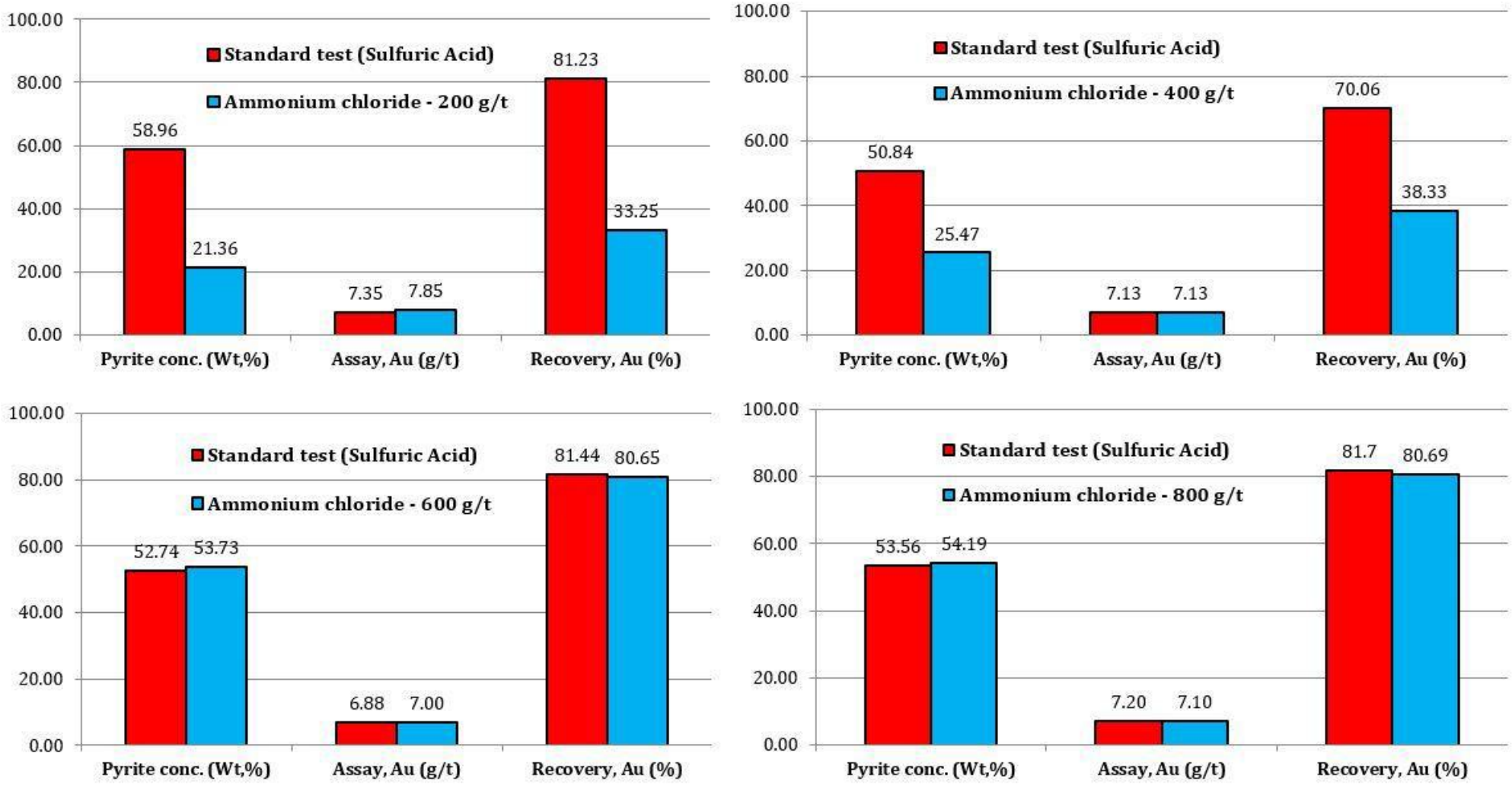
- **Разход на *NH_4Cl* - 800 g/t**

Обобщените технологични резултати от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4Cl, при разход - 800 g/t са показани на Фиг. IV.30, IV.33, IV.36, IV.39.

Получените технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата са близки по стойности и са съпоставими при условията на химична активация със H_2SO_4 и активация с NH_4Cl, при разход 800 g/t. При активацията с NH_4Cl (800 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,00 до pH = 10,18 след агитацията.

Обобщените параметри от двата типа експерименти - химично активиране на пирита със H_2SO_4 и активиране с NH_4Cl, при разходи - 200, 400, 600 и 800 g/t са представени на Фиг. IV.30, IV.33, IV.36, IV.39.

Получените резултати показват, че разходите на амониевата сол NH_4Cl - 200 и 400 g /t не са достатъчни за активиране на депресирания с вар пирит, но съдържанието на Au в концентрата е по-високо или еднакво със съдържанията на Au, получени от теста със H_2SO_4. При по-високи разходи на NH_4Cl - 600 и 800 g/t, технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата са подобни на тези от стандартния тест със H_2SO_4.



Фигура IV.30, IV.33, IV.36, IV.39*. Добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата при двата флотационни теста – химична активация със H_2SO_4 и с NH_4Cl (200,400, 600, 800 g/t)*

IV.3.1.2. Изследване влиянието на разхода на реагента – активатор $(NH_4)_2SO_4$, върху технологичните показатели на пиритна флотация

- **Разход на *$(NH_4)_2SO_4$* - 200 g/t**

На Фиг. IV.42, IV.45, IV.48, IV.51 са представени получените обобщени технологични резултати от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с $(NH_4)_2SO_4$, при разход - 200 g/t.

Получените експериментални резултати показват, че разходът на реагента активатор $(NH_4)_2SO_4$ (200 g/t) не е достатъчен за активиране на депресирания пирит. Постига се по-нисък добив на концентрат и съответно по-ниско извличане на Au в концентрата, в сравнение с тези показатели от активирането със H_2SO_4. Следва да се отбележи, че съдържанието на Au в пиритния концентрат, при химичната активация с $(NH_4)_2SO_4$ е по-високо, в сравнение с това, при активация със H_2SO_4. При активацията с $(NH_4)_2SO_4$ (200 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,86 до pH = 11,61 след агитацията.

- **Разход на *$(NH_4)_2SO_4$* - 400 g/t**

Обобщените технологични резултати от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация с $(NH_4)_2SO_4$, при разход - 400 g/t са показани на Фиг. IV.42, IV.45, IV.48, IV.51.

Въз основа на резултатите от лабораторните експерименти могат да се направят следните изводи: Полученият концентрат при химичната активация на пирит с $(NH_4)_2SO_4$, при разход 400 g/t е с по-нисък добив, в сравнение с еталонния тест с активация със H_2SO_4. Съдържанията на Au в пиритния концентрат при двата флотационни теста са близки. Извличането на Au в концентрата при активирането на пирита с $(NH_4)_2SO_4$ е по-ниско, в сравнение с еталонния тест, поради по-ниския добив. При химичната активация с $(NH_4)_2SO_4$ (400 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,61 до pH = 11,41 след агитацията.

- **Разход на *$(NH_4)_2SO_4$* - 600 g/t**

На Фиг. IV.42, IV.45, IV.48, IV.51 са представени получените обобщени технологични резултати от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с $(NH_4)_2SO_4$, при разход - 600 g/t.

Технологичните показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата са близки по стойности и са съпоставими при двата теста - активация със H_2SO_4 и активация с $(NH_4)_2SO_4$, при разход 600 g/t. При химичното активиране с $(NH_4)_2SO_4$ (600 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 10,80 до pH = 9,96 след агитацията.

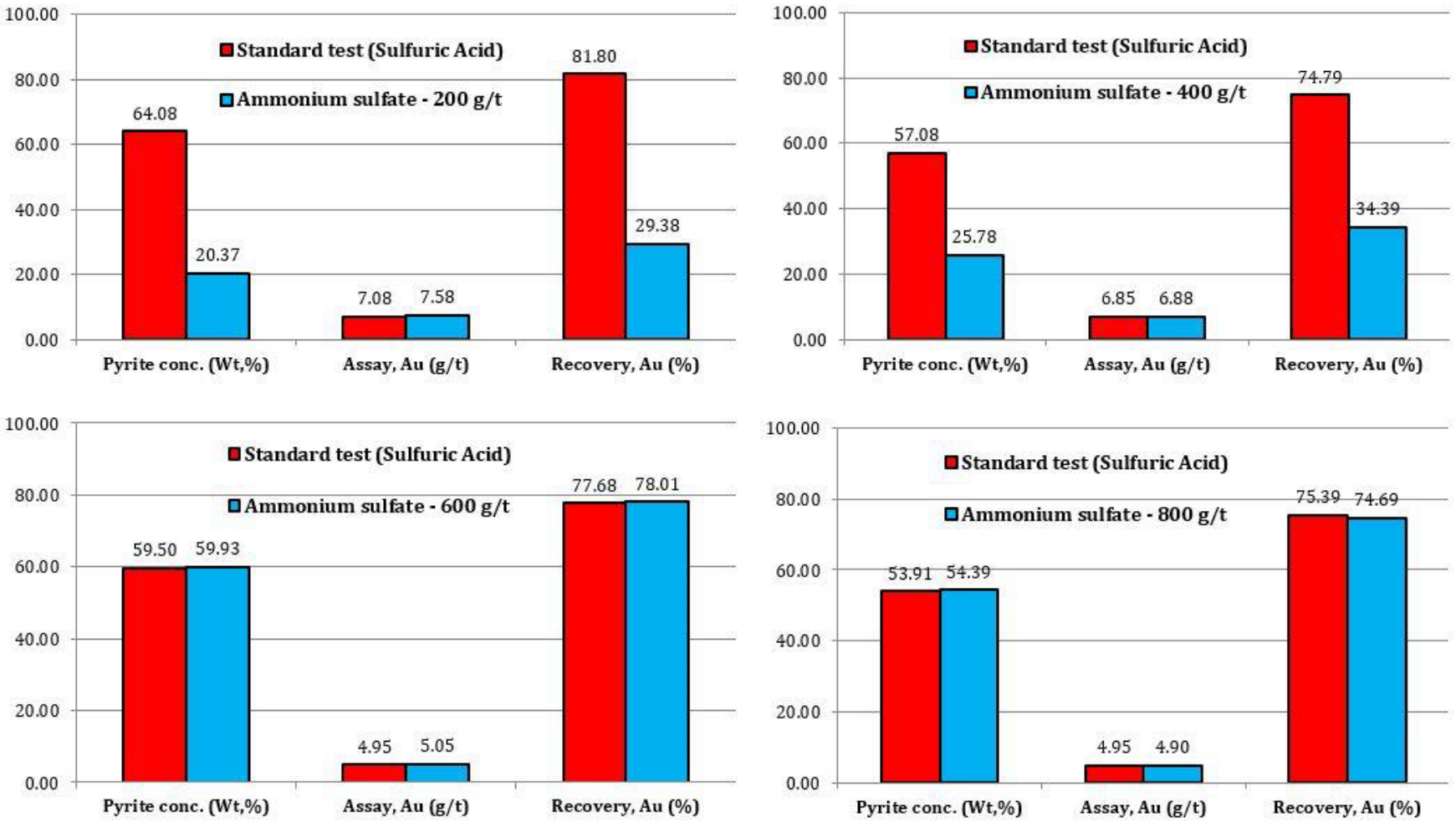
- **Разход на *$(NH_4)_2SO_4$* - 800 g/t**

Обобщените технологични резултати от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с $(NH_4)_2SO_4$, при разход - 800 g/t са показани на Фиг IV.42, IV.45, IV.48, IV.51.

Получените технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, са близки по стойности и са съпоставими при условията на активация със H_2SO_4 и химична активация с $(NH_4)_2SO_4$, при разход 800 g/t. При активирането с $(NH_4)_2SO_4$ (800 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 10,94 до pH = 10,08 след агитацията.

Следва да се отбележи, че при експериментите с 600 g/t и 800 g/t $(NH_4)_2SO_4$, качеството на пиритните концентрати е ниско – (Au = 4,9 - 5,0 g/t), което се дължи на ниското съдържание на Au в продукта, постъпващ на пиритна флотация. Същото се отнася и за тестовете със H_2SO_4.

Резултатите от флотационните експерименти показват, че разходите на реагента активатор - $(NH_4)_2SO_4$ - 200 и 400 g/t не са достатъчни за активиране на депресирания с вар пирит, но съдържанието на Au в получавания пиритен концентрат е по-високо или равно на това от теста със H_2SO_4. При по-високи разходи на $(NH_4)_2SO_4$ - 600 и 800 g/t, технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата са близки до тези от стандартния тест със H_2SO_4. Следва да се отбележи, че при експериментите с 600 и 800 g/t $(NH_4)_2SO_4$, съдържанието на Au в концентрата е ниско (Au = 4,9 - 5,0 g/t), което е свързано с ниското съдържание на Au в продукта, постъпващ на пиритна флотация. Същото се отнася и за тестовете със H_2SO_4.



Фигура IV.42, IV.45, IV.48, IV.51.*.Добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата при двата флотационни теста – химична активация със H_2SO_4 и с $(NH_4)_2SO_4$ (200,400, 600, 800 g/t)*

IV.3.1.3. Изследване влиянието на разхода на реагента – активатор NH_4HCO_3 , върху технологичните показатели на пиритна флотация

- **Разход на *NH_4HCO_3* - 200 g/t**

Обобщените технологични резултати от двата флотационни теста – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4HCO_3, при разход - 200 g/t са представени на Фиг. IV.54, IV.57, IV.60, IV.63.

Получените експериментални резултати показват, че разходът на реагента NH_4HCO_3 (200 g/t) е недостатъчен за активиране на депресирания пирит. Постига се по-нисък добив на концентрат и съответно по-ниско извличане на Au в концентрата, в сравнение с тези технологични показатели от активирането със H_2SO_4. Следва да се отбележи, че съдържанието на Au в пиритния концентрат при химичната активация с NH_4HCO_3 е по-високо, в сравнение с това, от активацията със H_2SO_4. При активирането с NH_4HCO_3 (200 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 12,05 до pH = 11,98 след агитацията.

- **Разход на *NH_4HCO_3* - 400 g/t**

На Фиг. IV.54, IV.57, IV.60, IV.63 са показани обобщените технологични резултати от проведените два флотационни теста – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4HCO_3, при разход - 400 g/t.

Въз основа на получените резултати от лабораторните експерименти могат да се направят следните изводи: Полученият концентрат при химична активация на пирита с NH_4HCO_3, при разход 400 g/t е с по-нисък добив, в сравнение с еталонния тест със H_2SO_4. Съдържанието на Au в концентрата при активацията със H_2SO_4 е по-високо – 7,50 g/t. Извличането на Au в концентрата при активирането на пирита с NH_4HCO_3 е по-ниско, в сравнение с еталонния тест, поради по-ниския добив. При химичната активация с NH_4HCO_3 (400 g/t), pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,43 до pH = 11,05 след агитацията.

- **Разход на *NH_4HCO_3* - 600 g/t**

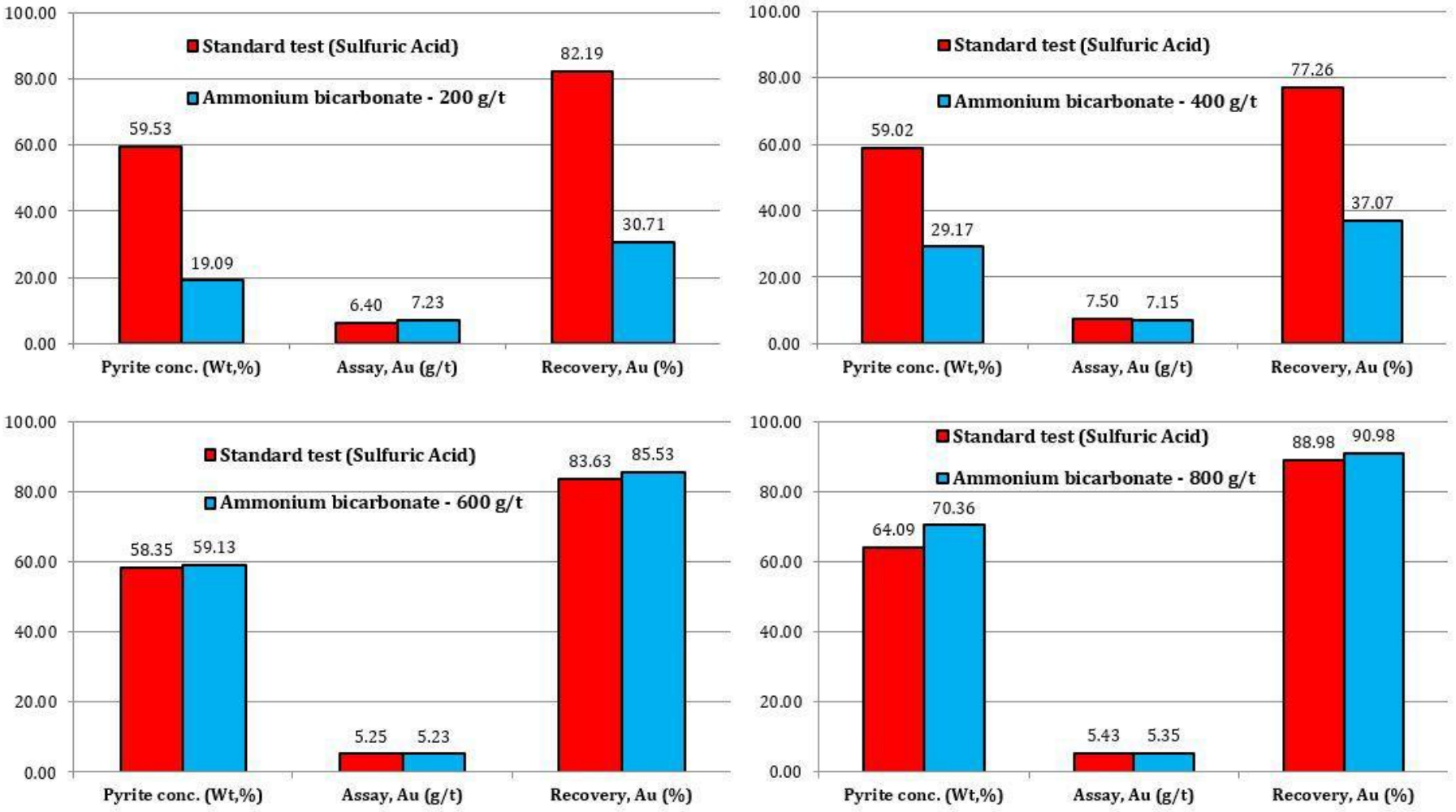
Обобщените технологични резултати от флотационните тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4HCO_3, при разход - 600 g/t са представени на Фиг. IV.54, IV.57, IV.60, IV.63.

Определено правят впечатление по-добрите технологични показатели – добив на пиритен концентрат и извличане на Au в концентрата, постигнати при условията на химична активация на пирита с NH_4HCO_3, при разход 600 g/t, в сравнение с тези, при активация със H_2SO_4. Съдържанията на Au и при двата флотационни теста са близки. При активирането с NH_4HCO_3, при разход 600 g/t, pH на медния отпадък се понижава от pH = 10,79 до pH = 9,36 след агитацията.

- **Разход на *NH_4HCO_3* - 800 g/t**

На Фиг. IV.54, IV.57, IV.60, IV.63 са показани обобщените технологични резултати от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита със H_2SO_4 и химична активация на пирита с NH_4HCO_3, при разход - 800 g/t.

При активирането на пирита с NH_4HCO_3, с разход 800 g/t са получени по-добри технологични показатели – добив на пиритен концентрат и извличане на Au в концентрата, в сравнение с тези, при активацията със H_2SO_4. Съдържанията на Au и при двата флотационни теста са близки. При химичната активация с NH_4HCO_3, с разход 800 g/t, pH на медния отпадък се понижава от pH = 11,20 до pH = 9,94 след агитацията. Ниските съдържания на Au в пиритния концентрат и при двата теста се дължат на ниското качество на медния отпадък.



Фигура IV.54, IV.57, IV.60, IV.63. *Добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата при двата флотационни теста – химична активация със H_2SO_4 и с NH_4HCO_3, (200,400, 600, 800 g/t)*

V.3.1.4. Изводи за влиянието на разхода на амониевите соли [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3] върху активирането на депресиран с вар пирит

Лабораторните флотационни тестове, проведени с избраните амониеви соли, показват следните резултати:

При химичното активиране на депресиран с вар пирит с изследваните амониеви соли (NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3) с нисък разход 200 и 400 g/t се постига много по-нисък добив на пиритен концентрат, съответно и извличане на Au в концентрата, в сравнение с тестовете със H_2SO_4. В същото време, съдържанието на Au в пиритния концентрат е близко по стойност или малко по-високо, в сравнение с еталонния тест със H_2SO_4.

При химичната активация на депресиран пирит с NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$, при разход 600 и 800 g/t се получават същите технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, както тези, при активацията със H_2SO_4.

По-високи технологични показатели – добив на пиритен концентрат и извличане на Au в концентрата, са постигнати при използването на пиритен активатор NH_4HCO_3 с разход 600 и 800 g/t, в сравнение с резултатите, от тестовете със H_2SO_4, а съдържанията на Au са близки. При лабораторните тестове с по-високи разходи (600 и 800 g/t) на избраните амониеви соли се регистрира понижаване на pH на пулпа от 12.0 до 9.50.

Получените експериментални резултати от проведените изследвания с меден отпадък – реална моментна проба от ОФ „Челопеч" определено показват, че химичната активация с амониеви соли – NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HCO_3 представлява алтернативна технологична възможност за заместване на химичната активация със сярна киселина, с цел елиминиране на гипсовите наслагвания при флотация на пирит в ОФ „Челопеч".

IV.3.2. Изследване влиянието на pH на пулп от меден отпадък при химична активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация

За определяне влиянието на pH на пулп от меден отпадък върху технологичните показатели на пиритна флотация, при химична активация с амониевите соли ***NH_4Cl***, ***$(NH_4)_2SO_4$*** и ***NH_4HCO_3***, са проведени флотационни тестове при различни стойности на pH на средата – pH = 10,50; 10,00 и 9,50. *Всички разходи на изследваните амониеви соли (g/t) са за твърда фаза в операция пиритна флотация.*

- **Химична активация на депресиран пирит при pH = 10,50**

Обобщени технологични показатели от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO, при pH=10,50 са представени на Фиг. IV.67, IV.71, IV.75.

Получените резултати дават основание да се направят следните изводи:

- При химичната активация на депресиран пирит с различните реагенти активатори - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, при pH=10,50 се постигат технологични показатели, които не отговарят на изискванията на ОФ ”Челопеч”.
- Най-добри технологични показатели се получават с реагент - активатор NH_4HCO_3, съответно:
  - Добив на пиритен концентрат – 52,78%;
  - Съдържание на Au в пиритния концентрат – 5,45%;
  - Извличане на Au в концентрата – 67,45%;
- Най-нисък разход на реагент – активатор до pH=10,50 се постига с NH_4HCO_3 – 1089 g/t, следван от NH_4Cl – 1735 g/t и $(NH_4)_2SO_4$ – 1854 g/t, които разходи потвърждават първоначалните експерименти с меден отпадък.

❖ Химична активация на депресиран пирит при pH = 10,00

Обобщени технологични показатели от проведените флотационни тестове – химична активация на пирита с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO, при pH=10,00 са показани на Фиг. IV.67, IV.71, IV.75.

Получените резултати дават възможност да се направят следните изводи:

- При химичната активация на депресиран пирит с различните реагенти активатори - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, при pH = 10,00 се постигат добри технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата.
- Най-добри технологични показатели се получават с реагент - активатор амониевата сол NH_4HCO_3, съответно:
  - Добив на пиритен концентрат – 61,50%;
  - Съдържание на Au в пиритния концентрат – 7,45%;
  - Извличане на Au в концентрата – 81,67%;
- Най-нисък разход на реагент – активатор до pH = 10,00 се получава с NH_4HCO_3 – 1754 g/t, следван от NH_4Cl – 3333 g/t и $(NH_4)_2SO_4$ – 3518 g/t, които разходи потвърждават първоначалните експерименти с меден отпадък.

❖ Химична активация на депресиран пирит при pH = 9,50

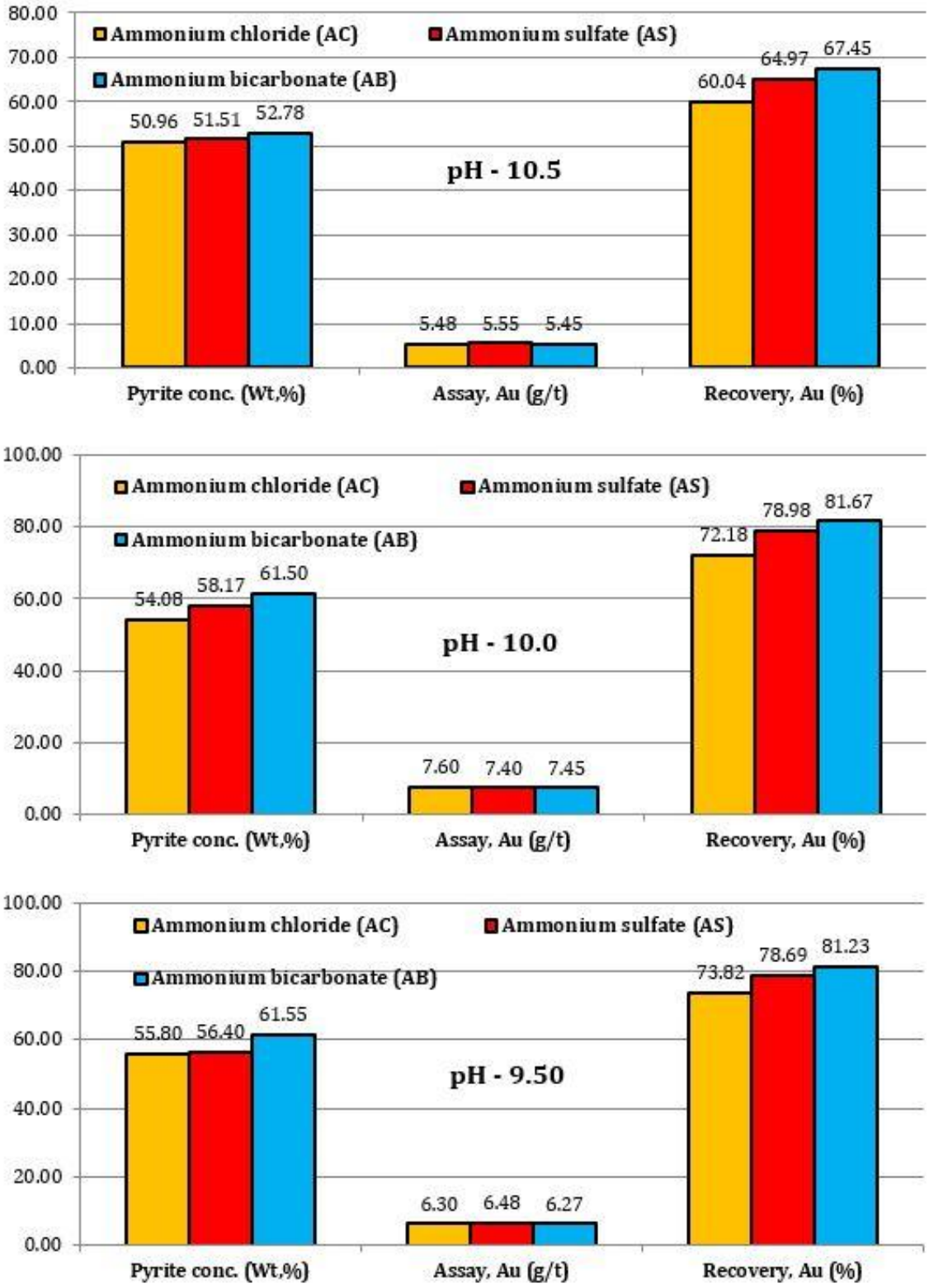
Обобщени технологични показатели от извършените флотационни тестове – химична активация на пирита с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO, при pH = 9,50 са показани на Фиг. IV.67, IV.71, IV.75.

Получените резултати дават основание да се направят следните изводи:

- При химичната активация на депресиран пирит с различните реагенти активатори - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, при pH = 9,50 се постигат добри технологични показатели – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата.
- Най-добри технологични показатели се получават с реагент - активатор амониевата сол NH_4HCO_3, съответно:
  - Добив на пиритен концентрат – 61,55%;
  - Съдържание на Au в пиритния концентрат – 6,27%;

- Извличане на Au в концентрата – 81,23%;

- Най-нисък разход на реагент – активатор до pH=9,50 се получава с NH_4HCO_3 – 1344 g/t, следван от NH_4Cl – 3054 g/t и $(NH_4)_2SO_4$ – 3522 g/t, които разходи потвърждават първоначалните експерименти с меден отпадък.



***Фигура IV.67, IV.71, IV.75.**. Добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, при флотационните тестове с амониеви соли при pH= 10.5, 10 и 9.5*

IV.3.3. Изводи за химичната активация с амониевите соли - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 на депресиран с вар пирит

Резултатите от лабораторните експерименти, проведени с меден отпадък – реални моментни проби от ОФ „Челопеч" показват, че може да се постигне активирането на депресиран с вар пирит с амониевите соли - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, при стойности на pH = 10,0 и 9,5. Технологичните параметри – добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, са много добри и са близки до получаваните досега параметри, с използването на активатор H_2SO_4.

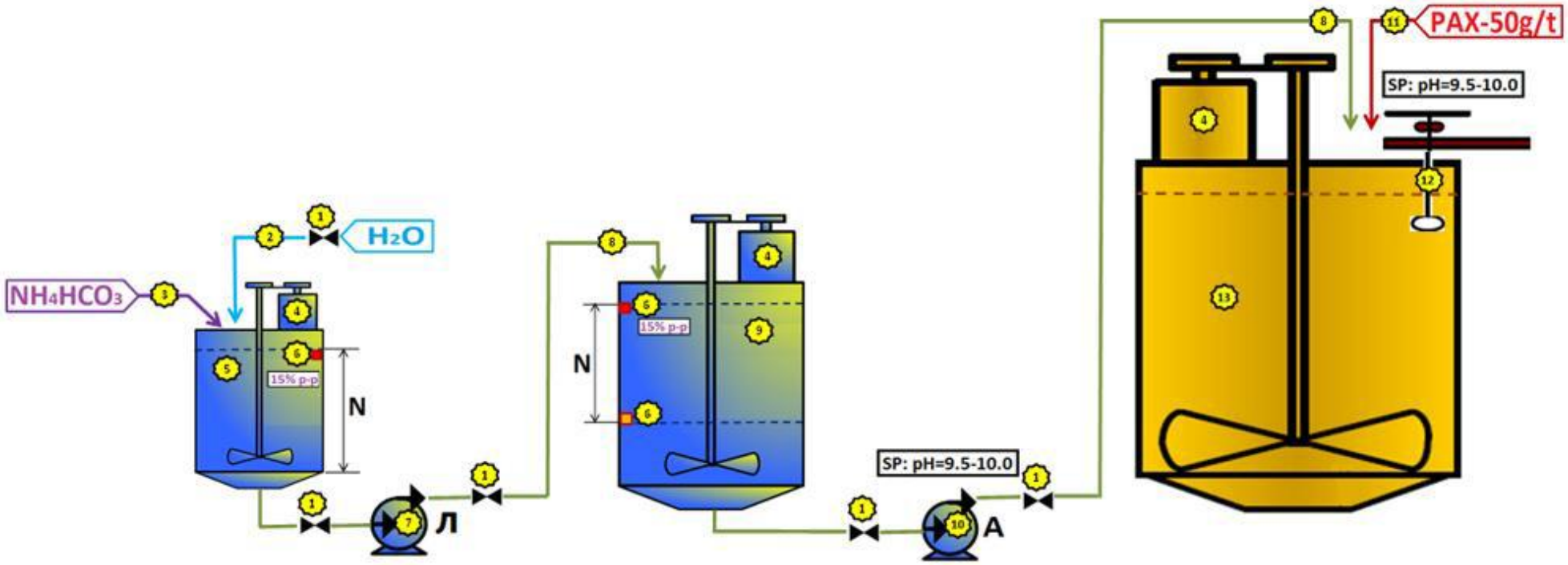
За разлика от реагента H_2SO_4, който активира депресирания с вар пирит при pH на средата 9,0 - 9,5, предимството на амониевите соли се състои и в по-високите стойности на pH - 9,5 - 10,0, при които се извършва активирането на пирита.

Най-добрите технологични параметри - добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата, са постигнати с използването на NH_4HCO_3 като реагент-активатор, в сравнение с другите две амониеви соли, като разходът на NH_4HCO_3 е почти два пъти по-нисък от разходите на NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$.

Получените резултати от лабораторните флотационни експерименти с проби от меден отпадък (пиритна флотация) от ОФ „Челопеч" показват, че химичното активиране на пирита с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, представлява ефективна технологична възможност за заместване на използваната досега H_2SO_4, за да се елиминират отлаганията на гипс по време на пиритната флотация.

IV.3.4. Разработване на принципна схема за приготвяне на разтвор от амониев хидрогенкарбонат и включването му в технологичната верига на ОФ „ДПМ-Челопеч"

Разработена е принципна схема на инсталация за приготвяне на разтвор от амониев хидрогенкарбонат и включването му в технологичната верига на ОФ „ДПМ-Челопеч". На Фиг. IV.76 са показани необходимите съоръжения за приготвяне на разтвор от NH_4HCO_3. Инсталацията включва: съд с бъркалка и сензор за ниво за приготвяне на първоначалния разтвор на амониев хидрогенкарбонат; помпа за дозиране на разтвора от NH_4HCO_3, работеща на локален режим; буферен съд с бъркалка и сензор за ниво за съхраняване на разтвора и помпа, работеща на автоматичен режим за дозиране на разтвора от NH_4HCO_3 в агитатора на меден отпадък.



Фигура IV.76. *Принципна схема на инсталация за приготвяне на разтвор от NH_4HCO_3*

1 – Ръчен кран; 2 – Свежа вода; 3 – Място на подаване на NH_4HCO_3 ; 4 – Бъркалка; 5 – Съд за приготвяне на разтвор от NH_4HCO_3; 6 – Сензор за ниво; 7 – Помпа за дозиране на р-ра от NH_4HCO_3, работеща на локален режим; 8 – Разтвор от NH_4HCO_3; 9 - Буферен съд за разтвор на NH_4HCO_3; 10 – Помпа за дозиране на разтвор от NH_4HCO_3, работеща на автоматичен режим; 11 – Място на подаване на ксантогенат; 12 – Пехаметър; 13 – Агитатор на меден отпадък

ОБЩИ ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Проведените моделни и лабораторни изследвания са фокусирани върху изучаване на алтернативните технологични възможности за елиминиране на гипсовите налепи при пиритната флотация в ОФ“ДПМ – Челопеч“, чрез заместване на сярната киселина като активатор на депресиран в алкална среда пирит, с по-малко агресивни реагенти или с механична активация.

- При предварителните *моделни* изследвания с рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) е установено, че активирането на депресиран с вар пирит, може да бъде постигнато чрез *механично* активиране и чрез *химична* активация, с използването на реагент-активатор амониевите соли NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl.

- Резултатите от *лабораторните* технологични изследвания, проведени върху депресиран с вар пирит (меден отпадък от ОФ „ДПМ Челопеч”) показват, че активирането на пирита може да бъде постигнато по два метода – чрез механична активация с обтриване и посредством химична активация с три различни вида амониеви соли - NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl.

- Изследванията извършени с меден отпадък от ОФ „Челопеч” показват, че оптималните параметри на механичната активация чрез обтриване на депресиран пирит са следните:
  - ❖ Съдържание на твърда фаза в пулп от меден отпадък - 75 %;
  - ❖ Време на обтриване – 20 min.

  При тези параметри на механичната активация са получени по-добри технологични показатели (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), в сравнение с резултатите от извършваната досега химична активация със H_2SO_4. Добивът на пиритен концентрат нараства почти със 7 %, съдържанието на Au в концентрата се увеличава с 2.3 %, а извличането на Au в операцията пиритна флотация нараства с 8 %. Зърнометричните анализи показват, че процесът обтриване не променя зърнометричната характеристика на пирита.

- Получените резултати от проведените експериментални изследвания с меден отпадък от ОФ „Челопеч”, дават основание да се приеме, че механичната активация на депресиран с вар пирит, представлява алтернативна технологична възможност, за заместване на химичната активация със H_2SO_4 при флотацията на пирит.

- Лабораторните технологични изследвания на химичната активация на депресиран с вар пирит са извършени с три различни амониеви соли - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, като е изучено влиянието на разхода (200,

400, 600, 800 g/t), на всеки един от реагентите, както и влиянието на pH на пулпа (pH = 10.5; 10.0 и 9.5), върху технологичните показатели на пиритна флотация.

- Установено е, че при разходи 600 и 800 g/t на реагентите NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$ се получават същите технологични показатели, както от еталонните тестове със H_2SO_4. При тези разходи (600 и 800 g/t) на амониевата сол NH_4HCO_3 се постигат по-добри технологични параметри – добив на пиритен концентрат и извличане на Au в концентрата, в сравнение с резултатите от активацията със H_2SO_4, като съдържанията на Au са близки.

- При стойности на pH на пулпа 10.00 и 9.00 и химична активация на депресирания с вар пирит с NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3 се постигат добри технологични показатели (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), съпоставими с тези, получавани с използването на H_2SO_4.

- Най-добри технологични показатели - добив на пиритен концентрат 61.55%, съдържание на Au в концентрата 6.27% и извличане на Au в концентрата 81.23%, се постигат с реагент-активатор NH_4HCO_3 при pH = 9.5, при най-нисък разход на реагент, в сравнение с останалите две амониеви соли.

Резултатите от проведените моделни и лабораторни технологични експерименти, са в добро съответствие и определено показват, че химичната активация с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, на депресирания с вар пирит, представлява ефективна технологична възможност, за заместване на използваната досега H_2SO_4, с което ще се елиминира отлагането на гипс при флотацията на пирит в ОФ „ДПМ-Челопеч”.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Научно-приложните приноси, реализирани при разработването на настоящия дисертационен труд, могат да бъдат синетезирани както следва:

1. Определени са химизмът и структурните особености на пирита от находище "Челопеч", с помощта на микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи. Установено е, че пиритът се характеризира с финозърнест и микропорест строеж, състав близък до теоретичния и наличие на известно количество изоморфен примес от Cu.

2. С предварителни моделни изследвания е изучена активиращата способност на три различни вида амониеви соли - NH_4HCO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl, на депресиран в алкална среда с вар пирит. Изследвано е поотделно влиянието на всяка една от трите амониеви соли с различни концентрации, върху алкален разтвор от CaO. Установено е, че при концентрации на амониевите соли 4.0 и 5.0 g/l се постига най-значително понижаване на стойностите на pH на разтвора. Най-силна активираща способност показва NH_4HCO_3, следван от NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$.

3. С помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) е изучена повърхностната химия на пирита в естествено състояние и след третиране с различни реагенти – депресори и активатори. Определени са повърхностните свойства на пирита след депресиране с вар и след последващо активиране по три начина – с механична активация чрез обтриване, посредством химична активация със H_2SO_4 и с амониевата сол NH_4HCO_3. Установено е, че върху повърхността на депресирания с вар пирит се образува фино покритие предимно от CaO и подчинено количество $Ca(OH)_2$. С добавянето на H_2SO_4 се постига разтваряне и пълно отстраняване на $Ca(OH)_2$, като остава незначително количество CaO, вероятно в микропразнини и пори на пиритните агрегати.

4. С рентгенова фотоелектронна спектроскопия е доказано, че ефективното премахване на хидрофилните калциеви фази от повърхността на пирита може да бъде извършено с механична активация чрез обтриване и чрез химична активация с NH_4HCO_3. Потвърдени са данните от предварителните моделни изследвания за високата активираща способност на амониевата сол NH_4HCO_3

5. Определени са оптималните параметри на механичната активация на депресиран пирит (меден отпадък от ОФ"Челопеч") - съдържание на твърда фаза 75 % и време на обтриване 20 min. При тези параметри са постигнати по-добри технологични показатели на пиритната флотация (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), в сравнение с показателите, получавани с активатор H_2SO_4.

6. Установено е от проведените моделни и лабораторни технологични експерименти, че механичната активация чрез обтриване, може да представлява алтернативна технологична възможност за заместване на

химичната активация със сярна киселина, прилагана за активиране на депресиран с вар пирит, с цел елиминиране на гипсовите наслагвания при флотация на пирит в ОФ „Челопеч”

7. Доказано е, че процесът обтриване при експериментално установените оптимални параметри на механичната активация на депресиран пирит, не оказва влияние върху зърнометричната характеристика на продукта „меден отпадък” от ОФ „Челопеч”.

8. Изучено е влиянието на разхода на реагента-активатор за всяка една от изследваните амониеви соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, върху технологичните показатели на пиритна флотация. При химичната активация с NH_4HCO_3 и разход 600 и 800 g/t се получават по-добри технологични показатели (добив на пиритен концентрат и извличане на Au в концентрата), в сравнение с тези, при теста със H_2SO_4, като съдържанията на Au са близки. При същия разход на реагентите NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$, технологичните показатели са еднакви, с показателите от активацията със H_2SO_4.

9. Изучено е влиянието на различните стойности на pH на пулпа, при химичната активация с изследваните три амониеви соли. Добри технологични показатели, съпоставими с тези, получавани със H_2SO_4 са установени при стойности на pH на пулпа 10.00 и 9.00. Най-добри технологични показатели (добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата), са постигнати с реагент-активатор NH_4HCO_3 при pH = 9.5, при най-нисък разход на реагент, в сравнение с останалите две амониеви соли.

10. Получените данни от извършените изследвания показват, че заместването на използваната досега в практиката H_2SO_4, с амониевите соли NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4HCO_3, представлява ефективна технологична възможност, с която ще се елиминира отлагането на гипс при флотацията на пирит. Преимущество на амониевите соли са и по-високите стойности на pH на пулпа, в сравнение със H_2SO_4, при които се извършва агитацията на пирита. Доказано е от извършените моделни и лабораторни експерименти, че с най-висока активираща способност от изследваните амониеви соли се характеризира NH_4HCO_3. Амониевият хидрогенкарбонат (бикарбонат) е най-подходящият реагент с потенциално промишлено приложение, като заместител на агресивната H_2SO_4.

11. Разработена е принципна схема за приготвяне на разтвор от NH_4HCO_3 и включването му в технологичната верига на ОФ „ДПМ-Челопеч”. В схемата е показана инсталацията с необходимите съоръжения за приготвяне и дозиране на разтвора от NH_4HCO_3 в агитатора на меден отпадък, в автоматичен режим.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Dzhamyarov, S., I. Grigorova, M. Ranchev, Tz. Ivanova, I. Nishkov. Mechanical activated flotation of depressed pyrite, In: Proceedings of the XVII Balkan Mineral Processing Congress, Antalya, Turkey, November, pp. 283 – 288, 2017

Dzhamyarov, S. Gypsum scale formation in hydrometallurgical operations and flotation, Journal of Mining and Geological Sciences, Vol. 60, Part II Technology and Mineral Processing, pp. 78 – 82, 2017a

Dzhamyarov, S., M. Vassileva, I. Avramova, Tz. Ivanova. Surface chemistry investigations of pyrite before and after treatment by different reagents, Journal of Mining and Geological Sciences, Vol. 60, Part II Technology and Mineral Processing, pp. 73 – 77, 2017b

Dzhamyarov, S., I. Grigorova, M. Ranchev, I. Nishkov. Ammoniacal activation of lime depressed pyrite, In: Proceedings of the XXIX International Mineral Processing Congress, Moscow, Russia, September 17-21, pp. 222-231.

Заглавие на дисертационния труд:

АЛТЕРНАТИВНИ ТЕХНОЛОГИЧНИ ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ФЛОТАЦИЯ НА ДЕПРЕСИРАН ПИРИТ

Автор: маг. инж. Станислав Николаев Джамяров

Основната цел на дисертационния труд е насочена към изучаване на възможностите за прилагане на нови, алтернативни технологични решения за флотация на депресиран пирит, с оглед елиминиране образуването и натрупването на гипсови налепи в машините и съоръженията, при флотацията на активиран със H_2SO_4 пирит в ОФ “ДПМ – Челопеч“.

За реализацията на поставените цели и задачи са извършени моделни лабораторни и експериментални технологични изследвания за изучаване на механичната и химична активация на депресиран пирит. Технологичните изследвания са проведени с реални моментни проби пулп от меден отпадък.

Обект на изследване в дисертационната разработка е активацията на депресиран пирит по два метода – с механична активация и чрез химична активация с три вида амониеви соли - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HCO_3. При механичната активация на пирита е изучено влиянието на два вида параметри – съдържание на твърдата фаза и времето на обтриване. При химичната активация на пирита е изучено влиянието на разхода на реагентите-активатори и на pH на пулпа, върху технологичните показатели на пиритна флотация - добив на пиритен концентрат, съдържание и извличане на Au в концентрата.

Предмет на изследванията е изучаването и разработването на нови алтернативни технологични възможности за флотацията на депресиран пирит, с цел заместване на H_2SO_4 като основен пиритен активаторен реагент, с по-малко агресивни реагенти или с механична активация, за да се елиминира образуването на гипсови налепи при флотацията на пирит в ОФ “ДПМ – Челопеч“.

Научната новост на дисертационния труд се изразява в получаването на важни и недостатъчно разпространени знания за алтернативните технологични възможности при флотацията на депресиран пирит

Дисертационният труд е в обем от 160 страници и включва въведение, 5 части с 8 глави за решаване на формулираните задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо 87 литературни източници, от които 86 са на латиница и 1 на кирилица. Работата включва общо 76 фигури и 50 таблици.

Изследванията по дисертационния труд са извършени в специализираните лаборатории към катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини, МТФ и към ГПФ, МГУ „Св. Иван Рилски; в лабораторията по „Електронна спектроскопия на твърди повърхности” в ИОНХ – БАН и в Обогатителна фабрика“ДПМ – Челопеч“.

Практическата значимост на дисертационния труд се заключава в установяването на най-подходящия реагент-активатор на пирит (NH_4HCO_3), с потенциално промишлено приложение във флотацията като заместител на H_2SO_4, използвана досега в ОФ“ДПМ – Челопеч“ и в повечето световни обогатителни фабрики, преработващи медни и полиметални сулфидни руди.

Title of dissertation: **FLOTATION OF DEPRESSED PYRITE - ALTERNATIVE TECHNOLOGICAL POSSIBILITIES**

Author: MSc. Eng. Stanislav Nikolaev Dzhamyarov

ABSTRACT

The major goal of the dissertation is to investigate the possibilities for application of new, alternative technological solutions for flotation of depressed pyrite, in order to eliminate the gypsum scale formations and accumulations over the machines and equipments, during the flotation of activated with H_2SO_4 pyrite in "DPM - Chelopech" Processing Plant.

For the realization of the set goals and tasks model laboratory and experimental technological researches for studying the mechanical and chemical activation of depressed pyrite have been performed. Technological research has been conducted with copper tail real samples.

The dissertation research subject is the activation of depressed pyrite by two methods - by mechanical activation and by chemical activation with three types of ammonium salts - NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HCO_3. In the mechanical activation of pyrite the impact of two types of parameters - solid phase content and attrition time has been studied. In the chemical activation of pyrite, study the impact of activator reagents dosage and the pH of the pulp on the technological parameters of pyrite flotation – pyrite concentrate mass pull, content and recovery of Au in the pyrite concentrate has been studied.

The research subject is to study and the development of new alternative technological possibilities for the flotation of depressed pyrite, in order to replacing H_2SO_4 as the main pyrite activator reagent, with less aggressive reagents or with mechanical activation in order to elimination the gypsum scale formation during the pyrite flotation in “DPM – Chelopech” Processing Plant.

The scientific novelty of the dissertation is expressed to obtaining of a valuable and insufficiently disseminated knowledge about the alternative technological possibilities in the flotation of depressed pyrite.

The dissertation has a volume of 160 pages, including an introduction, 5 parts with 8 chapters for solving the formulated tasks, a list of the major contributions, a list of publications and references. A total of 87 literary sources are cited, of which 86 were in Latin and 1 in Cyrillic. The work includes a total of 76 figures and 50 tables.

The dissertation research work was performed out at the specialized laboratories at the Department of Mineral Processing and Recycling of Raw Materials, MTF and at GPF, UMG “St. Ivan Rilski; in the laboratory of "Electron spectroscopy of solid surfaces" in IGIC - BAS and in the "DPM - Chelopech" concentrator.

The dissertation practical significance lies in the establishment of the most appropriate pyrite activator reagent (NH_4HCO_3), with potential industrial application in the flotation for replacing H_2SO_4, used so far in "DPM - Chelopech" concentrator and in most concentrators plants in world, processing copper and polymetallic sulphide ores.