

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ РУД МЕТОДАМИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ФЛОТАЦИИ

К.Г. Давитян, С.А. Арутюнян, А.К. Давидян, Т.Г. Паскевичян,
А.Р. Акопян

Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА

Продолжающееся истощение ограниченных запасов сульфидных цинксодержащих полиметаллических руд затрудняет удовлетворение растущего спроса на металлический цинк. Поэтому использование окисленных трудноперерабатываемых руд, а также эффективная их переработка по извлечению соединений цинка с обязательным учетом возникающих при этом экологических вопросов считаются важной научно-технической задачей.

Проведены исследования и определены технологические принципы глубокой сульфидизации поверхностных слоев частиц окисленной цинксодержащей полиметаллической руды, которая подвергается дешламизации водным раствором метасиликата натрия Na_2SiO_3 , последующему процессу измельчения с частичной сульфидизацией, эффективному и контролируемому проведению процесса флотации для обеспечения окончательной и полной сульфидизации. Сульфидизация цинксодержащей окисленной руды проводилась с помощью сульфида натрия Na_2S .

Измельчение окисленной руды в водной среде проводилось с целью увеличения контактной поверхности частиц с вводимым сульфидизатором Na_2S . Для повышения эффективности сульфидизации в процессе флотации, нейтрализации нежелательного влияния находящихся в руде различных соединений была использована аммонийная селитра NH_4NO_3 , что позволило увеличить извлечение цинксодержащих компонентов до 80%.

По результатам проведенных комплексных исследований были определены оптимальные параметры и условия процессов измельчения, обеспечивающие стабильное получение фракции $-0,074$ мм и окончательной сульфидной флотации. При этом был оптимизирован расход флотореагентов – собирателя в виде изоамилового ксантогената натрия (NaIX), активатора в виде сульфата меди CuSO_4 и вспенивателя, в качестве которого использовалось сосновое масло. Обязательным условием качественного процесса сульфидной флотации был контроль обеспечения $\text{pH}=10$.

На основе полученных результатов были разработаны технологические принципы и схема получения качественных цинковых концентратов из окисленных полиметаллических руд армянских месторождений с помощью глубокой сульфидизации при операциях измельчения и флотации.

Ключевые слова: полиметаллическая окисленная руда, соединения цинка, обогащение, сульфидирование, измельчение, флотация, концентрат.

Введение. Недра Армении среди ряда стратегически важных полезных ископаемых богаты запасами цинка, который добывается из полиметаллических сульфидных руд. Основным способом переработки сульфидных руд являются широкоприменяемые процессы флотации. Поскольку запасы таких руд истощаются с каждым годом, а потребность в цинке растет, возникает необходимость разработки эффективных технологий переработки труднофлотируемых окисдных цинковых руд [1]. Содержание цинка в полиметаллических рудах Армении колеблется в пределах 2,9...13% [2]. Главные рудные минералы, в основном, состоят из пиритов (FeS_2), сфалеритов (ZnS), халькопиритов (CuFeS_2), галенитов (PbS), молибденитов (MoS_2), а из окисдных цинковых минералов, наиболее часто встречающихся в окисленной зоне рудников, следует выделить смитсонит (ZnCO_3), адамин ($\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$), гемиморфит ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) [3, 4].

Известно, что при флотационном обогащении полиметаллических окисленных минералов получение полноценных концентратов не представляется возможным, поскольку карбонаты и сульфаты цинка не флотируются из-за отсутствия различий во флотационных свойствах минералов [5]. Труднообогащаемые окисдные минералы характеризуются высокой гидрофильностью, низкой флотационной активностью, нестабильностью состава, и эффективность переработки этих минералов зависит от соблюдения определенных условий [6-8]. Тем не менее, цинкоксидные минералы в настоящее время перерабатываются преимущественно флотационным методом с использованием аминов (органическими основаниями с ионом $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{NH}_3]^+$), однако в этом случае требуются высокие затраты дорогостоящего собирателя и детальный контроль флотационных реагентов [9-11].

С этой точки зрения, поставленная задача, целью которой является разработка технологических принципов сульфидирования цинксодержащих оксидов в минералах руд Армении с последующим получением качественных цинковых концентратов методом флотации и извлечения цинка с использованием известных металлургических технологий, является весьма актуальной и перспективной.

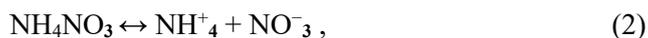
Постановка задачи и обоснование методики. Предлагаемая технология переработки цинксодержащих окисленных руд включает глубокое и полное сульфидирование окисленной руды методами измельчения и последующей флотации. Процесс сульфидирования (до 60% необходимого содержания серы) окисленных минералов осуществлялся сульфидом натрия (Na_2S) в шаровой мельнице, а оставшееся необходимое количество серы обеспечивалось в виде сульфидных пленок на поверхности измельченных частиц в процессе флотации. При этом нужно было учесть, что эти сульфидные пленки недостаточно устойчивы и могут разрушаться в условиях флотации [12]. Причиной этого является недостаточный уровень щелочной среды формирования пленок, и для высокой степени извлечения цинксодержащих соединений нужно было обеспечить значение pH не менее 7.

Результаты исследования. Для реализации процесса сульфидации цинксодержащих окисленных руд в качестве сульфидирующего агента был выбран сульфид натрия Na_2S , гидролиз которого приводит к сильнощелочной реакции растворов:



Гидроксид-ионы, образующиеся при гидролизе сульфида натрия Na_2S , а также карбонаты, образующиеся при взаимодействии сульфида натрия с поверхностью окисленного минерала, повышают основность пульпы и ухудшают процесс сульфидирования. Для снижения основности пульпы и получения прочной сульфидной плёнки в процесс сульфидирования добавляли нитрат аммония NH_4NO_3 . Соли аммония являются сильными электролитами и диссоциируют в воде.

Нитрат аммония NH_4NO_3 диссоциирует и реагирует с водой по следующим реакциям:



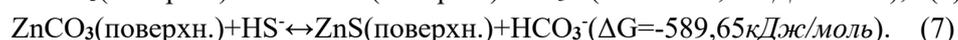
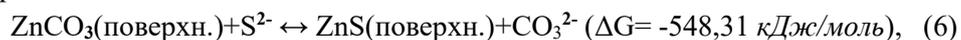
При добавлении сульфида натрия происходит реакция:



При этом ионы Na^+ и NO_3^- в растворе не участвуют в реакции.

Ионы H^+ в уравнении (3) будут нейтрализованы ионами OH^- в уравнении (5), поэтому последнее уравнение движется в положительном направлении согласно общей теории равновесия химических реакций. В растворе сульфид-ионы непрерывно гидролизуются за счёт гидролиза ионов аммония под постоянным воздействием H^+ ионов сероводорода. Поэтому концентрация

сульфид-ионов в растворе низкая. Химические реакции между сульфид-ионами и сероводородом на поверхности смитсонита протекают следующим образом:



Из термодинамического анализа уравнений (6) и (7) можно сделать вывод, что ввиду более отрицательного значения ΔG уравнение (7) с большей вероятностью будет протекать. Таким образом, можно сказать, что с увеличением количества ионов сероводорода в растворе будет образовываться больше сфалерита ZnS , поскольку ионы сероводорода легче реагируют с цинком на поверхности смитсонита ZnCO_3 , чем ионы сульфида. Следовательно, ионы аммония усиливают образование сульфида на поверхности смит-сонита ZnCO_3 , и можно ожидать, что в растворе растворится меньше цинка.

Основная проблема сульфидной флотации - наличие шлама, снижающего эффективность процесса сульфидации. Желательно, насколько возможно, шлам удалить перед сульфидацией, так как он может снизить общее извлечение металлов. Удаление шлама (дешламизация) увеличивает извлечение цинка на 0,7%, а его присутствие делает флотацию окисленных цинксодержащих руд практически невозможной. Соединения и/или некоторые соли кальция и магния, которые также присутствуют в окисленной руде, оказывают отрицательное влияние на процесс сульфидной флотации, и для нейтрализации их вредного воздействия использован нитрат аммония NH_4NO_3 , который следует подавать во флотационную камеру, а не в шаровую мельницу.

Влияние вносимого сульфида натрия Na_2S на степень сульфидации цинксодержащих окисленных руд показано на рис. 1.

Первичную сульфидацию (с 60% необходимого сульфидатора Na_2S) проводили в шаровой мельнице в течение 50 мин при комнатной температуре (соотношение т:ж:ш=1:0,5:8). Общий расход сульфидатора (в виде Na_2S) был выбран равным 100% в расчете на массу окисленного цинка в руде. Можно утверждать, что с увеличением содержания сульфида натрия Na_2S степень сульфидации цинка увеличивается, а дальнейшее снижение кривой может быть связано с активацией некоторых жильных плохосульфидимых минералов в руде. В процессе последующей флотации, помимо добавления остаточного количества (до 40%) сульфидатора Na_2S , учитывалось влияние остаточного шлама на действие собирателя - ксантогената, в качестве которого был использован изоамиловый ксантогенат натрия NaIX , а в качестве активатора -

сернокислая медь CuSO_4 в количестве 0,03 г/л. Процесс флотации проводился с контролем и соблюдением обеспечения условия $\text{pH} = 10$.

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения соединения цинка от концентрации изоамилового ксантогената NaIX при концентрации сульфида Na_2S в количестве 0,078 г/л.

Проведенные исследования показали, что добавление нитрата аммония NH_4NO_3 улучшает процесс флотационного обогащения соединений цинка, увеличивая извлечение цинка до 80%.

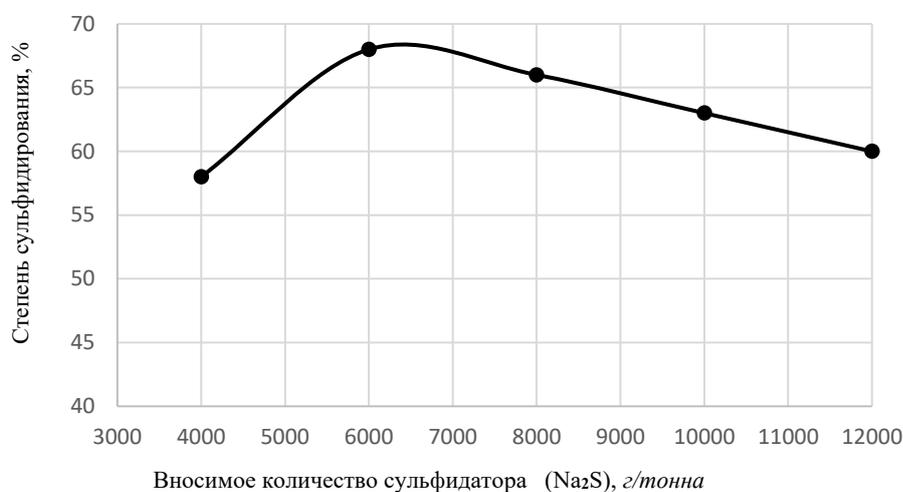


Рис. 1. Влияние количества сульфида натрия (Na_2S) на степень сульфидирования цинксодержащих окисленных руд

На рис. 3 представлена зависимость степени извлечения соединений цинка при флотационном обогащении в случае добавления в процесс нитрата аммония NH_4NO_3 . Анализируя и обобщая полученные результаты проведенных исследований и с учетом литературных источников, были разработаны технологические принципы и на их основе технология получения цинковых концентратов из окисленных руд, в основу которой заложены методы их двухстадийной сульфидации сульфидом натрия Na_2S и процессов измельчения - флотации.

На рис. 4 представлена технологическая схема получения цинковых концентратов из труднообогащаемой окисленной цинксодержащей руды армянских месторождений.

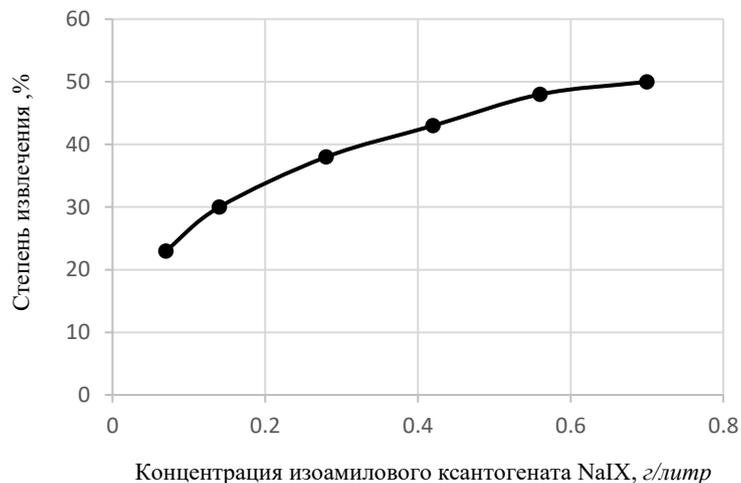


Рис. 2. Зависимость степени извлечения цинковых оксидов от концентрации изоамилового ксантогената натрия NaIX при содержании сульфида Na_2S 0,078 г/л

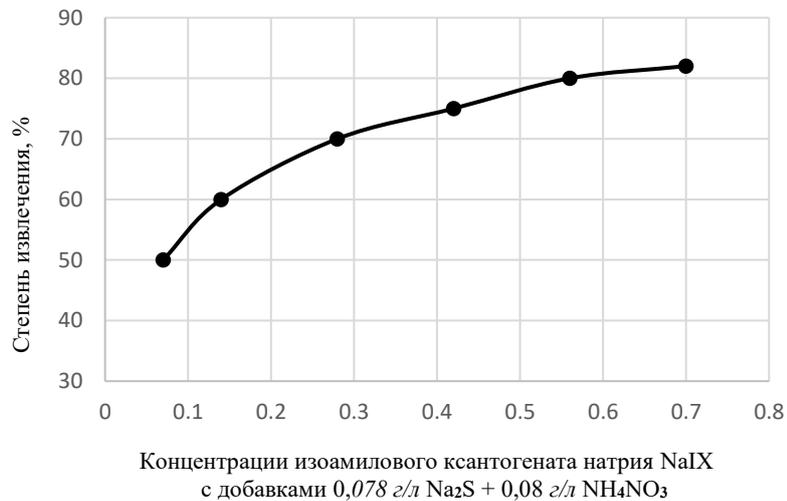


Рис. 3. Зависимость степени извлечения цинковых оксидов от концентрации изоамилового ксантогената натрия NaIX с добавками 0,078 г/л Na_2S + 0,08 г/л NH_4NO_3

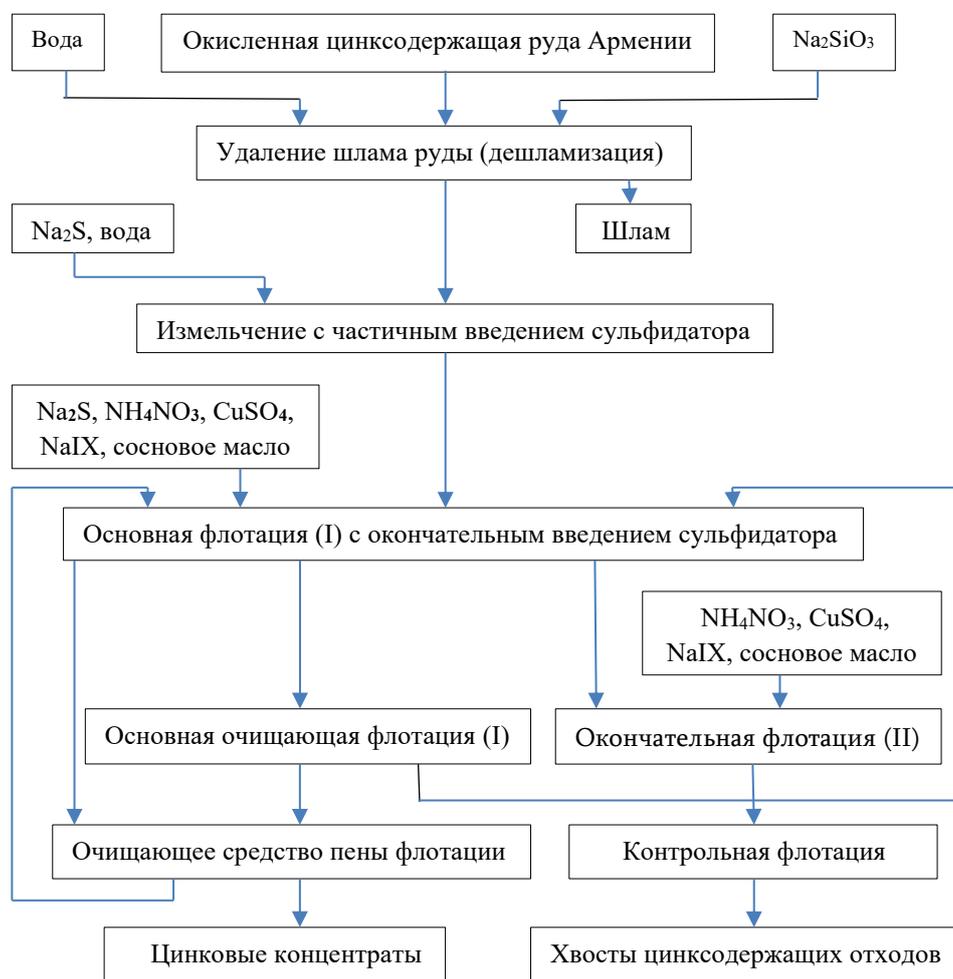


Рис. 4. Технологическая схема получения цинковых концентратов из труднообогащаемой окисленной цинксодержащей руды армянских месторождений

Заключение. Одним из эффективных решений проблемы переработки окисленной цинксодержащей руды армянских месторождений для получения качественных концентратов и других цинковых продуктов являются операции дешламизации, двухэтапного процесса сульфидирования методами измельчения и флотации, тщательный контроль и обеспечение щелочного уровня последней.

Оптимальной степенью измельчения окисленной цинксодержащей руды была выбрана ее фракция $-0,074$ мм в количестве не менее 85...87%.

Сульфидирование цинковых оксидных минералов проводилось с помощью сульфида натрия Na_2S . Расход сульфидатора был выбран равным 100% от массы окисленного цинка. С увеличением содержания сульфида натрия Na_2S степень сульфидации увеличивается до 70%. Для стабилизации процесса и улучшения сульфидной флотации цинковых оксидных минералов был использован нитрат аммония NH_4NO_3 . Показано, что такое добавление увеличивает степень извлечения цинка до 80%. Флотация проводилась при обеспечении $\text{pH}=10$ с использованием в качестве собирателя изоамилового ксантогената натрия (NaIX), активатора CuSO_4 , а в качестве вспенивателя - соснового масла.

Реализация разработанной технологии позволила проводить переработку труднообогатимой окисленной цинксоодержащей руды и обеспечить получение концентратов цинка, полностью соответствующих действующим в настоящее время стандартам.

Литература

1. Synergistic activation of smithsonite with copper-ammonium species for enhancing surface reactivity and xanthate adsorption / **W. Zhao, B. Yang, Y. Yi, et al** // Int. J. Min. Sci. Technol. -2023.- 33.- P. 519–527.
2. Խոշաբաղյան Գ.Ս. Սյունիքի հանքային նահանգ. Երկրաբանական կառուցվածքի, հանքաբերության, օգտակար հանածոների հանքավայրերի որոնման, հայտնաբերման, հետախուզման, ուսումնասիրման և նրանց գնահատման համառոտ պատմությունը: - Եր.: Փրինթինգո, 2016.-272 էջ:
3. **Mehdilo A., Irannajad M., Zarei H.** Smithsonite Flotation from Zinc Oxide Ore using Alkyl Amine Acetate Collectors // Sep. Sci. Technol.- 2014.- 49.- P. 445–457.
4. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore / **A. Chen, Z. Zhao, X. Jia, S. Long, et al** // Hydrometallurgy.- 2009.- 97.- P. 228–232.
5. **Бектурганов Н.С., Абишев Д.Н.** Комплексное использование оксидного сырья тяжелых цветных металлов.- Алма-Ата: Наука КазССР, 1989.-212 с.
6. **Абрамов А.А.** Флотационные методы обогащения.- 3-е изд.- М.: МГТУ, 2008.- 710с.
7. Enhanced sulfidization flotation mechanism of smithsonite in the synergistic activation system of copper-ammonium species / **Wenjuan Zhao, Meili Wang, BinYang, Qicheng Feng, et al** // Minerals Engineering.- 2022.- 187.
8. Investigation on matching relationship between surface characters and collector properties: Achieving flotation separation of zinc oxide minerals from quartz / **Liang Zhao, Wengang Liu, Wenbao Liu, et al.**- 2021.- 617.

9. **Pereira C.A., and Peres A.E.C.** Reagents in oxidised zinc ores flotation.- Reagents 04, Falmouth UK, 16 – 18 June 2004.
10. **Yuangan Chen, Yongsheng Sun, Yuexin Han.** Efficient flotation separation of lead-zinc oxide ores using mineral sulfidation reconstruction technology: A review // Green and Smart Mining Engineering.- 2024.- 1.- P. 175-189.
11. **Song Zhang, Guanyu Liang, Yongjun Xian, and Shuming Wen.** Enhancing sulfidization and flotation of smithsonite using eco-friendly triethanolamine: Insights from experimental and simulation studies // Molecules.- 2024.- 29.- P. 3433.
12. **Аскарова Э.Д., Алтынбекова М.О., Башов А.Б.** Основные свойства сернистого натрия как флотационный реагент // НТЖ “Геология, география и глобальная энергия”.- 2010.- №2(37).- С. 139-143.

*Поступила в редакцию 08.09.2025.
Принята к опубликованию 25.12.2025.*

**ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻՑ ՖԼՈՏԱՑՄԱՄԲ ՑԻՆԿԻ ԽՏԱՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՑՄԱՆ
ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ՝ ՄԱՆՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՖԼՈՏԱՑԻԱՅԻ
ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ**

Կ.Հ. Դավիթյան, Ս.Ա. Հարությունյան, Ա.Կ. Դավիդյան, Տ.Գ. Պասկևիչյան,
Ա.Ռ. Հակոբյան

Ցինկ պարունակող բազմամետաղական սուլֆիդային հանքաքարերի սահմանափակ պաշարների շարունակական սպառումը դժվարացնում է մետաղական ցինկի աճող պահանջարկի բավարարումը: Հետևաբար, օքսիդացված, դժվար մշակվող հանքաքարերի օգտագործումը, դրանց արդյունավետ մշակումը, ցինկի միացություններ արդյունահանելու համար, պարտադիր կերպով հաշվի առնելով այս դեպքում առաջացող բնապահպանական խնդիրները, համարվում է կարևոր գիտատեխնիկական խնդիր:

Կատարվել են հետազոտություններ, և որոշվել են օքսիդացված ցինկ պարունակող բազմամետաղական հանքաքարի մասնիկների մակերեսային շերտերի խոր սուլֆիդացման տեխնոլոգիական սկզբունքները, որը ենթարկվում է շլամազերծման նատրիումի մետասիլիկատի՝ Na_2SiO_3 -ի ջրային լուծույթով, որին հաջորդում են մասնակի սուլֆիդացման գործընթաց և այդ գործընթացի վերահսկվող իրականացում՝ ամբողջական արդյունավետ ֆլոտացիան ապահովելու համար: Ցինկ պարունակող օքսիդացված հանքաքարի սուլֆիդացումն իրականացվել է նատրիումի սուլֆիդով՝ Na_2S -ով:

Օքսիդացված հանքաքարի մանրացումը ջրային միջավայրում իրականացվել է մասնիկների շփման մակերեսը սուլֆիդարարի՝ Na_2S հետ մեծացնելու համար: Ֆլոտացիայի գործընթացում սուլֆիդացման արդյունավետությունը բարձրացնելու և հանքաքարում առկա տարբեր միացությունների անցանկալի ազդեցությունը

չեզոքացնելու համար օգտագործվել է ամոնիումի նիտրատ NH_4NO_3 , որը ցինկ պարունակող բաղադրիչների արդյունահանումը մեծացրել է մինչև 80%:

Համալիր ուսումնասիրությունների արդյունքների հիման վրա որոշվել են մանրացման գործընթացների օպտիմալ պարամետրերը և պայմանները՝ ապահովելով - 0.074 մմ ֆրակցիայի կայուն ստացումը և վերջնական սուլֆիդի ֆլոտացիան: Միաժամանակ, օպտիմալացվել է ֆլոտացիայի ռեակտիվների սպառումը որպես հավաքիչ՝ նատրիումի իզոամիլ քսանթատի NaIX , որպես ակտիվատոր՝ պղնձի սուլֆատի CuSO_4 և որպես փրփրեցնող՝ սոճու յուղի տեսքով: Սուլֆիդային ֆլոտացիայի գործընթացի արդյուավետ պայման է համարվում $\text{pH} = 10$ -ի ապահովումը:

Ստացված արդյունքների հիման վրա մշակվել են տեխնոլոգիական սկզբունքներ և սխեմա՝ Հայաստանի հանքավայրերի օբսիդացված պոլիմետաղական հանքաքարերից բարձրորակ ցինկի խտանյութեր ստանալու համար, օգտագործելով խոր մանրացման, սուլֆիդացման, ֆլոտացման գործընթացներում:

Առանցքային բառեր. բազմամետաղային օբսիդացած հանքաքար, ցինկի միացություն, հարստացում, սուլֆիդացում, մանրացում, ֆլոտացիա, խտանյութ:

DEVELOPING TECHNOLOGICAL PRINCIPLES FOR OBTAINING ZINC CONCENTRATES FROM OXIDISED ORES BY THE GRINDING AND FLOTATION METHODS

K.G. Davityan, S.A. Harutyunyan, A.K. Davidyan, T.G. Paskevichyan, A.R. Hakobyan

The continuing depletion of limited reserves of sulphide zinc-bearing polymetallic ores makes it difficult to meet the growing demand for metallic zinc. Therefore, the use of oxidised, difficult-to-process ores and their effective processing to extract zinc compounds, with due consideration for the environmental issues that arise in the process, is considered an important scientific and technical task.

Research has been conducted and technological principles have been established for the deep sulphidation of the surface layers of particles of oxidised zinc-bearing polymetallic ore, which is subjected to desliming with an aqueous solution of sodium metasilicate Na_2SiO_3 followed by grinding with partial sulphidation, and the effective and controlled flotation process to ensure the final and complete sulphidation. The sulphidation of zinc-containing oxidised ore was carried out using sodium sulphide Na_2S .

The grinding of oxidised ore in an aqueous medium was carried out to increase the contact surface area of the particles with the introduced sulphidising agent Na_2S . To increase the efficiency of sulphidation in the flotation process and neutralise the undesirable influence of various compounds present in the ore, ammonium nitrate NH_4NO_3 was used, which made it possible to increase the extraction of zinc-containing components upto 80%.

Based on the results of comprehensive studies, the optimal parameters and conditions for grinding processes were determined, ensuring the stable production of the -0.074 mm fraction and final sulphide flotation. At the same time, the consumption of flotation reagents was optimised: a collector in the form of sodium isoamyl xanthate NaIX, an activator in the form of copper sulphate CuSO_4 , and a frother, for which pine oil was used. A mandatory condition for a high-quality sulphide flotation process was to maintain a pH of 10.

Based on the results obtained, technological principles and a scheme for obtaining high-quality zinc concentrates from oxidised polymetallic ores of Armenian deposits were developed using deep sulphidation in the grinding and flotation processes.

Keywords: polymetallic oxidised ore, zinc compounds, enrichment, sulphidation, grinding, flotation, concentrate.