

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

ЕРГЕШЕВ АКИМ РУСЛАНОВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ ТРУДНООБОГАТИМОЙ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор В.А. Игнаткина

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
ГЛАВА 1 Анализ состояния проблемы переработки свинцово-цинковых руд сложного минерального состава	11
1.1 Ресурсная база свинцово-цинковых полиметаллических руд	11
1.1.1 Мировая добыча и переработка свинцово-цинковых руд	11
1.1.2 Горно-геологические особенности месторождений, минералогия свинца и цинка.....	14
1.2 Технологические схемы обогащения свинцово-цинковых руд	18
1.3 Реагентный режим флотации свинцово-цинковых руд	30
1.4 Электрохимические аспекты смачиваемости галенита и сфалерита.....	31
1.4.1 Влияние состава пульпы и реагентного режима на адсорбцию тиольных собирателей на сульфидных поверхностях: экспериментальные данные и ТФП/AIMD-моделирование.....	36
1.5 Практика переработки руд, содержащих значительные количества природного углеродсодержащего материала	44
Выводы к главе 1	50
ГЛАВА 2 Объекты, методы и методики исследований.....	53
2.1 Объекты исследований.....	53
2.1.1 Подготовка проб руды, галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов к исследованиям.....	53
2.1.2 Подготовка аншлифов-брикетов	55
2.2 Методы и методики исследования	58
2.2.1 Методы изучения вещественного состава руды	58
2.2.1.2 Рентгено-флуоресцентный анализ для определения элементного состава руды, мономинералов и углеродсодержащих образцов	60
2.2.2 Методы изучения мономинералов и углеродсодержащих образцов.....	61
2.2.2.1 Измерение удельной поверхности галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов	61
2.2.2.2 Определение содержания общего углерода, водорода, азота, кислорода, серы и кислорода	61
2.2.2.3 Инфракрасная спектроскопия для определения состава углеродсодержащих образцов	62
2.2.2.4 Рентгено-фазовый анализ для определения минеральных фаз природного углеродсодержащего материала	63
2.2.2.5 Рамановская спектроскопия для определения структурной характеристики природного углеродсодержащего материала.....	64
2.2.2.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для определения поверхностного элементного состава углеродсодержащих образцов.....	65
2.2.2.7 Калориметрический метод измерения теплот смачивания ($\Delta_{смН}$) галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов в воде при 298,15 К	66

2.2.2.8 Адсорбция индикаторов Гаммета для определения активных кислотных и основных центров на поверхности галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов	67
2.2.2.9 Измерение зависимости электрокинетического потенциала (ЭКП) поверхности галенита и сфалерита от изменения pH среды.....	70
2.2.2.10 Адсорбция сульфгидрильных собирателей на поверхности галенита и сфалерита в статических условиях	71
2.2.3 Флотационный методы исследования	71
2.2.3.1 Метод беспенной флотации	72
2.2.3.2 Исследование кинетики флотации галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов методом пенной флотации.....	75
2.2.3 Лабораторные технологические испытания флотации свинцово-цинковых руд.....	79
2.2.3.1 Изучение кинетики измельчения	79
2.2.3.2 Флотационные испытания на руде.....	80
Выводы к главе 2	82
ГЛАВА 3 Исследования вещественного состава пробы полиметаллической сульфидной руды. Состав и особенности структуры углеродсодержащих образцов	84
3.1 Анализ химического состава свинцово-цинковой руды.....	84
3.2 Гранулометрический состав пробы исходной пробы	84
3.3 Комплексные минералогические исследования	88
3.4.1 Элементный состав и удельная поверхность мономинералов галенита и сфалерита	97
3.4.2 Элементный состав и удельная поверхность углеродсодержащих образцов	97
3.4.3 Результаты исследований состава углеродсодержащих образцов с применением ИК спектроскопии	99
3.4.4 Результаты рентгено-фазового анализа определения минеральных фаз природного углеродсодержащего материала	102
3.4.5 Результаты определения структурной характеристики природного углеродсодержащего материала с применением рамановской спектроскопией.....	103
3.4.6 Результаты определения элементного состава поверхности углеродсодержащих образцов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией.....	104
Выводы к главе 3	106
ГЛАВА 4 Исследование физико-химических свойств поверхности и флотации галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов	109
4.1.1 Результаты измерения удельной теплоты смачивания галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов	109
4.1.2 Характеристика кислотно-основных центров на поверхности сульфидов и углеродсодержащих образцов	111
4.1.3 Результаты измерения зависимости электрокинетического потенциала галенита и сфалерита от изменения pH среды	113
4.1.4 Результаты адсорбции сульфгидрильных собирателей на поверхности галенита и сфалерита	114
4.2 Флотационные методы исследования	116

4.2.1 Беспенная флотация в трубке Халлимонта галенита и сфалерита с различными сульфгидрильными собирателями	116
4.2.2 Кинетика флотации для оценки флотируемости галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов	119
4.2.2.1 Результаты определения кинетики флотации углеродсодержащих образцов.....	119
4.2.2.2 Флотация галенита и сфалерита в сравнении с природным углеродсодержащим материалом	122
Выводы по главе 4	128
ГЛАВА 5 Разработка технологии обогащения свинцово-цинковой руды месторождения шалкия	131
5.1 Обоснование применения частично-коллективно-селективной схемы флотации с предварительным удалением природного углеродсодержащего материала	131
5.2 Кинетика измельчения пробы полиметаллической руды	132
5.3 Тесты по флотации свинцово-цинковой руды по схеме прямой селективной флотации в открытом режиме	133
5.4 Изучение влияния тонины помола на результаты коллективной схемы флотации свинца и цинка в открытом режиме	135
5.5 Изучение влияния собирателей на показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме	137
5.6 Изучение влияния депрессоров природного углеродсодержащего материала на показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме	140
5.7 Оценка влияния пенообразователя на показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме	142
5.8 Укрупненные лабораторные флотационные испытания в замкнутом цикле	144
Выводы по главе 5	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	150
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	155
ПРИЛОЖЕНИЕ А	172
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	173
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	175

Введение

Актуальность работы. Во всем мире наблюдается общая устойчивая тенденция к снижению качества минерально-сырьевой базы твердых полезных ископаемых, в том числе промышленных руд свинца и цинка. В промышленную переработку вовлекаются труднообогатимые сульфидные полиметаллические руды с тонкой вкрапленностью, сложным минеральным составом, включая присутствие органического углерода. Природный углеродсодержащий материал (УМ), обладая высокой природной флотоактивностью, существенно осложняет процессы обогащения, особенно флотацию, которая остаётся основным методом извлечения сульфидов, что приводит к ухудшению технологических показателей флотационного обогащения. Присутствие в товарных концентратах УМ негативно влияет на металлургическую переработку минеральных концентратов плавкой, осложняя контроль теплового дисбаланса в плавильных агрегатах. В гидрометаллургии присутствие природного углеродсодержащего материала приводит к адсорбции на его поверхности ионов и комплексов полезных компонентов и, соответственно, к увеличению потерь металлов.

Повышение эффективности флотационного обогащения труднообогатимых сульфидных руд представляет собой важную научную и практическую проблему, актуальную для Российской Федерации и Республики Казахстан, где имеются значительные промышленные запасы сульфидных руд с повышенным содержанием природного углеродсодержащего материала. Вовлечение в переработку ранее экономически нерентабельных запасов приобретает стратегическое значение для развития горнодобывающей и металлургической отраслей.

Научно-практическими задачами в области переработки труднообогатимых полиметаллических руд занимались: чл.-кор. АН СССР Плаксин И. Н., д.т.н. Митрофанов С. И., д.т.н., Бочаров В. А., к.т.н. Сорокин М. М., д.т.н. Глембоцкий В. А., д.т.н. Классен В. И., д.т.н. Богданов О. С. акад. РАН Чантурия В. А., чл.-кор. РАН Александрова Т. Н., д.т.н. Абрамов А. А., д.т.н. Адамов Э. В., д.т.н. Игнаткина В. А., д.т.н. Горячев Б. Е., д.т.н. Чантурия Е.Л., д.т.н. Морозов Ю. П., д.т.н. Тусупбаев Н.К., к.т.н. Турысбеков Д.К., к.т.н. Телков Ш.А., Gaudin A. M., Fuerstenau D. W., Fuerstenau M. C., Mao G., Taggart A. F., Bulatovic S., Finkelstein N. P. Richardson P. E., Ralston J., Finch J. A., O'Connor C. T., Trahar W. J., Laskowski J. S., Livschitz A. K. и др.

Основные трудности при флотационном обогащении сульфидных углеродсодержащих свинцово-цинковых руд определяются присутствием в их составе природногидрофобных УМ и

сульфида свинца галенита, снижающих контрастность технологических свойств разделяемых минералов.

Несмотря на многочисленные исследования, в научной периодике отсутствуют результаты системного и комплексного изучения состава, поверхностных и технологических свойств природного углеродсодержащего материала в сравнении с галенитом и сфалеритом. В этой связи установление особенностей физико-химических свойств УМ, галенита и сфалерита, и их влияния на процесс флотации с целью повышения эффективности флотационного обогащения труднообогатимых углеродсодержащих сульфидных свинцово-цинковых руд является весьма актуальным.

Настоящее исследование выполнено при поддержке Комитета Науки Министерства науки и Высшего Образования Республики Казахстан (Грант №. AP19680419).

Цель работы – повышение эффективности флотационного обогащения углеродсодержащей свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия на основе комплексного изучения состава и физико-химических свойств природного углеродсодержащего материала, галенита и сфалерита.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

— Анализ состояния проблемы переработки тонковкрапленных сульфидных свинцово-цинковых руд, а также других промышленных типов руд с высоким содержанием УМ.

— Исследование вещественного состава пробы руды месторождения Шалкия; изучение особенностей состава углеродсодержащих образцов и УМ, мономинеральных фракций галенита и сфалерита.

— Определение физико-химических свойств поверхности природных углеродсодержащих образцов, включая УМ выделенного из свинцово-цинковой руды, галенита и сфалерита.

— Экспериментальное изучение флотируемости природных углеродсодержащих образцов, включая УМ выделенного из свинцово-цинковой руды, мономинеральных фракций галенита и сфалерита в различных реагентных режимах с использованием аполярного и сульфгидрильных собирателей, а также подавителей УМ на основе лигниносульфонов.

— Технологические лабораторные исследования пробы полиметаллической руды месторождения Шалкия, содержащей УМ для разработки технологической схемы и реагентного режима, апробированные в замкнутом режиме.

Научная новизна

1. Установлена многофазность природного углеродсодержащего материала, которая идентифицируется методом ИК-спектроскопии по характеристическим волновым числам карбонатов ($1452, 884 \text{ см}^{-1}$), кремнезёма ($1036, 800, 464 \text{ см}^{-1}$) и алюмосиликатов ($1092, 780, 516 \text{ см}^{-1}$), при этом поверхность карбонатно-силикатных минералов тесно ассоциирована с углеродом, что является одной из причин снижения контрастности флотационных свойств между УМ и сульфидами.

2. Экспериментально определены значения теплоты смачивания фракций природного углеродсодержащего материала ($0,19 \pm 0,04 \text{ Дж/м}^2$), галенита ($1,67 \pm 0,19 \text{ Дж/м}^2$) и сфалерита ($1,75 \pm 0,35 \text{ Дж/м}^2$), подтвердившие высокую природную гидрофобность УМ в сравнении с галенитом и сфалеритом, что обуславливает высокую флотоактивность УМ.

3. Установлена причинно-следственная связь между существенным количеством основных центров Бренстеда в диапазоне рКа ($7,7-12,8$) для природного углеродсодержащего материала ($4,27-31,34 \text{ мкмоль/м}^2$) и сульфидов ($3,08-25,31 \text{ мкмоль/м}^2$) и низкой контрастностью технологических свойств при флотации УМ и сульфидов, что согласуется с результатами кинетики флотации.

Практическая значимость.

1. Обоснована эффективность частично-коллективно-селективной схемы и разработан реагентный режим флотации труднообогатимой полиметаллической руды месторождения Шалкия (Республика Казахстан). Разработаны технологическая схема и реагентный режим флотации, которые в замкнутом режиме укрупненно-лабораторных исследований позволили получить свинцовый концентрат с массовой долей свинца $47,8\%$ при извлечении свинца $81,70\%$ и цинковый концентрат с массовой долей цинка $53,6\%$ с извлечением цинка в него – $79,70\%$. Эффективность флотации свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия, рассчитанная по критерию Ханкока–Луйкена при переходе от прямой селективной схемы флотации к частично-коллективно-селективной схеме с предварительным выделением природного углеродсодержащего материала значительно возросла. Для свинца показатель увеличился с $63,84\%$ до $85,23\%$, а для цинка — с $65,20\%$ до $80,05\%$, что отражает более полное извлечение ценных компонентов и снижение потерь с хвостами. Одновременно селективность флотации, рассчитанная по Митрофанову, повысилась с $\eta_{\text{Pb/Zn}} = 132,8\%$ (прямая селективная схема флотации) до $\eta_{\text{Pb/Zn}} = 161,4\%$ (разработанная схема и реагентный режим флотации).

2. Выданы рекомендации для полупромышленных испытаний разработанных технологических решений по переработке полиметаллической руды месторождения Шалкия.

3. Адаптирована методика определения типов активных кислотно-основных центров применительно к углеродсодержащим образцам и сульфидам.

Методы исследований. Для изучения вещественного состава пробы руды применены методы химического, гранулометрического, минералогического анализов с применением оптической (Nikon SMZ-1500) и электронной микроскопии (FEI Quanta 600 SEM) в сочетании с локальным рентгеноспектральным анализом (EDAX SDD с программным обеспечением Genesis), входящими в автоматизированный минералогический комплекс (MLA).

Химический элементный и фазовый состав углеродсодержащих образцов, мономинеральных фракций галенита и сфалерита исследовали методами:

— рентгено-флуоресцентного анализа (РФА, Elvax) для определения элементного состава;

— термического анализа для определения зольности (ГОСТ 11022–95); С, Н, N — по ГОСТ 32979-2014 (LECO CHN-628, США); серы (S) — по ГОСТ 2059-95; кислорода (O) — по ГОСТ 2408.3-90; карбонатного углерода (CO₂) — по ГОСТ 13455-91;

— инфракрасной спектроскопии для идентификации фазового состава углеродсодержащих образцов (Specord M80, «Карл Цейс Йена», Германия, ПО Soft Spectra);

— рентгенофазового анализа для определения фазового состава природного углеродсодержащего материала руды (Rigaku MiniFlex 600, Япония), а также галенита и сфалерита (Bruker D2 Phaser, США);

— рамановской спектроскопии для определения структуры углерода в УМ (Thermo Scientific DXR, США);

— рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения элементного состава поверхности углеродсодержащих образцов (РФЭС, PHI Versa Probe II 5000, Physical Electronics, США).

— метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) для измерения удельной поверхности (анализатор Nova 2200E (Quantachrome)).

Адсорбционные и поверхностные свойства углеродсодержащих образцов, галенита и сфалерита изучали с использованием:

— индикаторного метода Гаммета для определения активных кислотно-основных центров поверхности;

— спектрофотометрический метод определения адсорбции сульфгидрильных собирателей на фракциях $-41 + 10$ мкм в статическом режиме при Т:Ж = 1:100 по разности

концентраций «исходная – остаточная» (контроль по УФ-полосам (301/241/224 нм) на спектрофотометре (UV-VIS-NIR Cary 6000i Agilent, США);

—калориметрический метод измерения энтальпии смачивания ($\Delta_{\text{смH}}$) на полуадиабатическом калориметре ТАМ III при 298,15 К;

—методы измерения электрокинетического потенциала (ЭКП, ζ -потенциала) (ELS) LDE/PALS (метод электрофоретического рассеяния света (ELS)/ лазерный доплеровский электрофорез (LDE)/ метод фазового анализа рассеянного света (PALS) при $25 \pm 0,1$ °С в суспензии Т:Ж = 1:2000 с регулированием pH HCl/NaOH (Malvern Zetasizer Nano ZEN 3600, Великобритания).

Флотационные исследования проводили методом беспенной флотации на трубке Халлимонда, исследования кинетики флотации методом пенной флотации – на лабораторной флотомашине ФМЛ-0,3; лабораторные флотационные испытания технологических схем – на механических флотомашинках конструкции Гинцветмет (объем камеры 3 л) и Механобр (объем камер 1 и 0,5 л)

Аналитический химический состав выполнен в ЗАО РАЦ «Механобр инжиниринг аналит» (Аттестат аккредитации № RA. RU/21AB83).

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждены использованием прецизионного сертифицированного оборудования и комплекса современных методов анализа и исследований. Установленные зависимости и закономерности результатов экспериментальных исследований модельных систем согласуются с результатами укрупненно-лабораторных испытаний в замкнутом режиме на пробе руды месторождения Шалкия. Обработка экспериментальных данных выполнена методами математической статистики; доверительная вероятность не ниже 95% ($\alpha \leq 0,05$).

Положения, выносимые на защиту:

1. Причины трудной обогатимости свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия заключаются в тонкой вкрапленности сульфидов и присутствии в руде маложелезистой разновидности сфалерита (клеюфана) и природного углеродсодержащего материала.

2. Особенности химического, структурного состава углеродсодержащих образцов, включая УМ, и сфалерита из руды месторождения Шалкия, УМ идентифицирован как многофазная ассоциация порообразующих минералов (карбонатов и силикатов) с повышенным содержанием в поверхностном слое углерода типа битуминозного угля, зрелого керогена и графитоподобных структур.

3. Низкая контрастность флотации галенита, сфалерита (клеюфана) и природного углеродсодержащего материала из свинцово-цинковой руды обусловлена преобладанием на их

поверхности основных центров Бренстеда; величиной ζ -потенциала поверхности сфалерита близкой к изоэлектрической точке (ИЭТ); низкой смачиваемостью поверхности порошков природного углеродсодержащего материала.

4. Повышение контрастности флотации галенита и сфалерита за счет применения в реагентном режиме дитиофосфатов и посредством предварительного выделения флотацией природного углеродсодержащего материала в пенный продукт.

5. Повышение эффективности обогащения труднообогатимой свинцово-цинковой руды, достигнутое в результате разработанных частично-коллективно-селективной схемы флотации и реагентного режима, что отражено в росте значения критерия Ханкока—Луйкена для рекомендованных технологических решений по сравнению с прямой селективной схемой флотации: по свинцу до 85,23% (против 63,84%) и по цинку до 80,05% (против 65,20%).

Апробация работы. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты докладывались на международных научных конференциях, таких как: Актуальные проблемы недропользования «XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов» 2022 г. Санкт-Петербург, «Неделя горняка» 2024 г. Москва, «Дни науки МИСиС» 2024 г. Москва, «Плаксинские чтения – 2024» (г. Апатиты), «Московский международный конгресс обогатителей», 2025 (г. Москва), XVI International Mineral Processing and Recycling Conference (IMPRC) 2025 (г. Белград).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 10 работ, 4, входящих в базу данных Scopus, в том числе 2 в журналах, рекомендованных из перечня ВАК, 4 тезисов и 1 доклад опубликованы в сборниках материалов в рамках конференций и научных симпозиумов, 1 НОУ-ХАУ зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСИС № 11-654-2025 ОИС от 22 сентября 2025 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников из 185 наименований и 3 приложений. Диссертация содержит 175 страницы текста, включая – 36 таблиц, 54 рисунков и 185 источников списка литературы.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии соискателя в планировании научных экспериментов, получении, анализе, обработке и интерпретации результатов; участии в укрупненных флотационных испытаниях в замкнутом режиме; в адаптации методики определения активных кислотно-основных центров применительно к углеродсодержащим образцам, включая УМ выделенного из свинцово-цинковой руды, и сульфидам выполненным лично автором; в подготовке научных публикаций по результатам выполненных исследований и в апробации результатов исследований; в самостоятельном написании и оформлении диссертации.

ГЛАВА 1 Анализ состояния проблемы переработки свинцово-цинковых руд сложного минерального состава

1.1 Ресурсная база свинцово-цинковых полиметаллических руд

1.1.1 Мировая добыча и переработка свинцово-цинковых руд

Свинец и цинк являются цветными металлами, обладающими уникальными физико-химическими свойствами. Свинец – ковкий, сравнительно легкоплавкий тяжелый металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом. Его основная сульфидная форма представлена галенитом, оксидная – церусситом и англезитом. Для удовлетворения неуклонно растущей потребности различных отраслей промышленности в этих металлах компании-производители постоянно увеличивают объемы добычи и переработки свинцово-цинковых руд. Ожидается, что общий объем поставок достигнет максимума в период 2025–2030 гг. для свинца и 2030–2050 гг. для цинка [1].

Свинец является одним из наиболее широко используемых металлов, более 60% всего производимого свинца используется в производстве свинцово-кислотных аккумуляторов. Также находит применение в других отраслях промышленности – при изготовлении свинцовой фольги, сантехники, припоя, средств звукоизоляции, боеприпасов, добавок к стеклу для блокировки вредного излучения от экранов телевизоров и компьютеров, а также в качестве средства защиты от ультрафиолетовых лучей в ПВХ-пластиках и др. Свинец обладает токсичными свойствами, и из-за возможных проблем, связанных с окружающей средой и здоровьем, его использование в пигментах и антидетонационных присадках в бензине сократилось. Более 50% производимого металла получают из лома, в основном свинцово-кислотных батарей, более 90% которых утилизируются.

Цинк – хрупкий, кристаллический, голубовато-белый металл, в основном добывается в минеральной форме как первичный сульфидный сфалерит, обычно связанный с галенитом. Сфалерит содержит 67% Zn и часто следы кадмия, галлия, германия и индия в виде простых сульфидов в твердом растворе. Вторичные минералы цинка – виллемит (Zn_2SiO_4), смитсонит ($ZnCO_3$) и каламин (гемиморфит) ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) - встречаются в зоне окисления руд. В пирометаллургии цинк легко сочетается с другими металлами, образуя сплавы - латунь (медь и цинк), бронзу (медь, олово и цинк) и никель-серебро (медь, никель и цинк).

Цинк является третьим из наиболее потребляемых цветных металлов после алюминия и меди. Около 50% его производимого количества используется для оцинкования стали, чтобы

защитить ее от ржавчины. Соединения цинка также применяются в косметике, производстве пластмасс, резины, мазей, солнцезащитных кремов, мыл, красок, чернил, удобрений и батарей. Около 30% цинка, используемого в странах Европы и Америки, поступает в переработку в процессе утилизации.

Мировым лидером по добыче свинца по состоянию на 2019 г. был Китай (2,1 млн т свинца или 46,7% от общемирового объема). Вклад других ведущих производителей, включая Австралию, Перу и США, в 2019 г. составил менее 10% от мирового производства [2]. По данным 2021 г. производство рафинированного цинка в мире (14,13 млн т) демонстрирует опережающий рост по сравнению с потреблением (14,09 млн т) [3].

Согласно утверждённой распоряжением Правительства РФ от 11.07.2024 № 1838-р «Стратегии развития минерально-сырьевой базы до 2050 года», свинец и цинк относятся ко второй группе полезных ископаемых — видов сырья, по которым достигнутые уровни добычи недостаточно обеспечены запасами до горизонта 2035 г.; для выравнивания баланса требуется прирост запасов и восполнение выбывающих мощностей. Оба металла отмечены как стратегически значимые (С), что подчёркивает их значение для экономической безопасности и высокотехнологичных цепочек переработки [4].

По данным Государственного доклада-2023, Россия имеет значительную сырьевую базу свинца и стабильно входит в число крупнейших производителей свинцовых концентратов (более 5 % мирового объёма); значительная часть продукции экспортируется, по объёмам поставок концентратов Россия занимает второе место в мире (после Перу). Добыча свинца из недр в России составила 332,8 тыс. т, что на 4,6 % выше уровня 2022 г. При этом в 2019–2023 гг. извлечение свинца из техногенного сырья практически прекратилось вследствие приостановки разработки отвалов Горевского месторождения. По запасам цинка занимает III место в мире по объёму минеральных ресурсов (после Китая и Австралии); качество отечественных руд в целом сопоставимо с зарубежными. В 2023 г. на фоне развития Озёрного месторождения (Респ. Бурятия) в добыче стали преобладать стратиформные свинцово-цинковые руды (медноколчеданные сместились на вторую позицию, опережая колчеданно-полиметаллический тип). По производству цинка в концентратах Россия занимает 8-е место в мире; по выпуску металлического цинка её доля превышает 1 %. На 01.01.2024 балансовые запасы цинка — 58,54 млн т (в 137 месторождениях); забалансовые — 6,64 млн т (ещё 25 месторождений содержат только забалансовые запасы). В структуре сырьевой базы преобладают полиметаллические руды (47,3 % балансовых запасов), свинцово-цинковые (28,8 %) и медноколчеданные (20,4 %) [5].

Главными природными источниками свинца и цинка являются руды сульфидных месторождений, а промышленно важными минералами свинца и цинка - галенит и сфалерит [6, 7]. Основными полезными минералами в рудах месторождения Шалкия являются сфалерит, галенит и пирит, которые имеют вкрапленность от пылевидной до 0,1 мм и характеризуются тесным взаимопроращением между собой, а также с минералами пустой породы, в частности кварцем и карбонатами.

Общие запасы цинка по данным исследовательской компании Brook Hunt составляют более 30% от всех запасов Республики Казахстан и являются пятыми в мире по величине. Доказанные и вероятные запасы составляют 6,5 млн тонн цинка по классификации JORC. Запасы руды по кат. В+С1+С2 – 127,5 млн тонн с содержанием цинка 4,27% и свинца 1,28%. Весьма тонкая вкрапленность минералов свинца и цинка осложняется присутствием в них углеродсодержащего вещества, который присутствует как во вмещающих породах, так и в полезных минералах. Ранее выполненными исследованиями по разработке технологии обогащения руды Шалкиинского месторождения были рекомендованы коллективно-селективные и селективные схемы флотации [8-10].

При этом разработка технологии обогащения руд Шалкиинского месторождения осложнена следующими обстоятельствами:

1. Сложный минеральный состав руд, тонкая вкрапленность и тесное взаимопроращение сульфидных минералов по всему рудному телу.

Руды месторождения Шалкия не содержат повышающих ценность попутных ценных компонентов, характерных для полиметаллических руд, при этом содержат вредные примеси в виде углеродсодержащих веществ, которые в силу высоких сорбционных свойств затрудняют процесс флотации и увеличивают расход реагентов. В качестве примера можно привести отсутствие достаточно эффективных технологий переработки аналогичных руд месторождений Жайрем (Казахстан) и Озерное (РФ) [11-15].

2. На данный момент отсутствуют эффективные технологии обогащения высокоуглеродистых свинцово-цинковых руд, а также селективного разделения природногидрофобных углеродсодержащих веществ и сульфидных минералов, в т.ч. таких, как галенит.

В течение последних 20 лет новые месторождения свинца и цинка практически не разрабатывались, вследствие чего прослеживается тенденция истощения существующих ресурсов и актуальной становится задача переработки труднообогатимых руд с низкими содержаниями ценных компонентов [16, 17].

Дополнительным фактором, осложняющим разработку технологии переработки подобных руд, является то, что извлечение цинка из них весьма затруднено [18].

1.1.2 Горно-геологические особенности месторождений, минералогия свинца и цинка

Мировые запасы цинка (без СНГ) оцениваются в 319 млн т, свинца – 177 млн т., достоверные запасы соответственно равны 270 и 112 млн т. Основная доля разведанных запасов цинка (75 %) и свинца (80 %) сосредоточены в Австралии, США и Канаде. Значительные запасы этих металлов имеются в ЮАР, Мексике, Испании, Иране и Перу [19].

Свинец и цинк чаще всего встречаются в ассоциации с сульфидной минеральной группой. В группу других металлов, связанных с сульфидными рудами, входят: медь, железо, ртуть, мышьяк, кадмий, серебро и небольшие количества золота. Эти металлы встречаются в разном количестве в свинцовых и цинковых рудах. Галенит (PbS) и сфалерит (ZnS) являются основными минералами, добываемыми для извлечения свинца и цинка соответственно. Месторождения, которые содержат более одного из этих извлекаемых металлов, называются «полиметаллическими рудами» и характеризуются наличием экономически более ценным среди содержащихся металлов, за которым следуют меньшие составляющие [20].

Основная доля мировых запасов свинца и цинка приходится на галенит (PbS) и сфалерит (ZnS) – 90 и 95 % соответственно [21].

Таблица 1.1 – Основные минералы Pb и Zn

Минерал	Химическая формула (формула)	Плотность, г/см ³	Содержание элемента, %
1	2	3	4
Свинец			
Галенит	PbS	7,57	86,6
Церуссит	PbCO ₃	6,55	77,5
Бурнонит	PbCuSbS ₃	5,93	42,5
Англезит	PbSO ₄	6,56	68,3
Буланжерит	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	6,21	55,4
Плюмбоярозит	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	3,67	19,22
Пироморфит	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	7,04	76,1
Ванадинит	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	6,88	73,1
Вульфенит	PbMoO ₄	6,57	51,5
Цинк			
Сфалерит	ZnS	4,08	67,0
Смитсонит	ZnCO ₃	4,43	51,9
Цинкит	ZnO	5,68	80,2
Вюртцит	ZnS	3,98–4,09	67,0
Каламин	Zn ₄ (Si ₂ O ₇)(OH) ₂ ·H ₂ O	3,3–3,35	52,6

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Виллемит	Zn_2SiO_4	4,20	58,4
Гидроцинкит	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	4,00	59,3

Свинцово-цинковые руды подразделяются:

1. В зависимости от содержания свинца или суммарного содержания свинца и цинка – на богатые, рядовые и бедные;

2. В зависимости от степени окисления – на окисленные, смешанные и сульфидные. Главными критериями для классификации руд служат содержания Pb и Zn в оксидной форме (таблица 1.2) [21].

Таблица 1.2 – Классификация Pb-Zn руд по степени окисления

Типы руд	Содержание оксидов цинка, %	Содержание оксидов свинца, %
Окисленный	>50	>50
Смешанный	11-50	16-50
Сульфидный	≤10	≤15

Существует большое множество генетически разнообразных месторождений свинца и цинка. На данный момент все известные месторождения свинцово-цинковых руд подразделяются на пять промышленных типов, указанных в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Классификация промышленных типов месторождений Pb-Zn руд

Тип месторождений в промышленности	Структура и морфология рудных тел	Ведущие текстуры руд	Основные рудные минералы	Попутные компоненты	Качество руд	Месторождения
1	2	3	4	5	6	7
Жильные	Жильные зоны, жилы выполнения	Вкрапленные, прожилково-вкрапленные, массивные, брекчиевые и пятнистые	Сфалерит, галенит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, магнетит.	Медь, серебро, золото, молибден, теллур, сурьма, кадмий	Богатые, бедные, рядовые	Ново-Широкинское, Садонская группа (Российская Федерация (РФ)), Керр-д'Ален (США), Фрайберг (Германия), Говедарник, Маджарово (Болгария).
Скарновые и метасоматические залежи в известняках	Жилы и жильные зоны, трещино-жильные тела, трубо-, пластообразные и субпластовые залежи	Вкрапленные, полосчатые, массивные, пятнистые	Сфалерит, галенит, пирротин, арсенопирит, халькопирит	Золото, серебро, висмут, кадмий		Тетюхинское рудное поле (РФ), Чипровцы (Болгария), Топкан (Узбекистан), Руда-Баня (Венгрия)
Свинцово-цинковые, стратиформные	Секущие жило- и линзообразные тела, согласные пластообразные залежи	Вкрапленные, прожилково-вкрапленные, массивные	Сфалерит, галенит, барит	Серебро, кадмий, таллий, германий	Рядовые	Шалкия, Ачисай, Миргалимсай (Казахстан), Седмочисленцы (Болгария), Бытам, Олькуш (Польша), Миссисипи (США)

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7
Фанерозойские колчеданно-полиметаллические в вулканогенно-осадочных толщах в терригенных толщах	Линзообразные и пластовые залежи, жилородные и лентовидные тела. Столбообразные, линзовидные и комбинированные залежи	Полосчатые, брекчиевые, массивные и колломорфные Вкрапленные, массивные, полосчатые	Сфалерит, галенит, халькопирит, пирит, барит Сфалерит, галенит, пирит, халькопирит	Серебро, золото, теллур, селен, кадмий Серебро, кадмий, теллур, селен	Бедные, рядовые, богатые Бедные, рядовые, богатые	Озерное, Рубцовское (РФ), Риддер-Сокольное, Белоусовское, Тишинское, Зыряновское (Казахстан) Катехское, Кацдагское, Филизчайское (Азербайджан)
Докембрийские колчеданно-полиметаллические: в метаморфических комплексах в вулканогенно-терригенно-карбонатных толщах	Лентовидные и плитообразные залежи. Ленто-пластообразные залежи, часто изогнутые согласно с вмещающими пластами.	Плоичатые и полосчатые, массивные Плоичатые и полосчатые, массивные	Галенит, пирит, сфалерит, пирротин Галенит, пирит, сфалерит, пирротин	Кадмий, серебро Кадмий, серебро	Рядовые и богатые Богатые	Холоднинское (РФ), Брокен-Хилл, Мак-Артур-Ривер, Маунт-Айза (Австралия), Сулливан (Канада) Горевское (РФ), Балмат (США)

Для промышленной значимости содержание цинка в цинковых рудах должно быть не менее 5 %, а свинца в свинцовых рудах - не менее 3 %. Для свинцово-цинковых руд этот показатель снижается: для цинка - не менее 2 %, для свинца - не менее 1 %. В комплексных полиметаллических рудах требования по содержанию свинца и цинка еще ниже [19].

1.2 Технологические схемы обогащения свинцово-цинковых руд

Свинцово-цинковые руды широко распространены, имеют неоднородный вещественный состав и добываются почти на 1400 рудниках мира. В странах СНГ переработкой свинцово-цинковых руд занимаются на Шалкиинской, Зыряновской, Текелийской, Карагайлинской, Салаирской, Алтайской и других горно-обогатительных фабриках.

С каждым годом возрастает количество вовлекаемых в переработку труднообогатимых, некондиционных, тонковкрапленных и забалансовых руд, поэтому основной целью настоящего исследования являлось обоснование рациональных показателей обогащения труднообогатимых свинцово-цинковых руд. Несмотря на неоднородность состава сульфидных свинцово-цинковых руд, они преимущественно перерабатываются по двум принципиальным схемам обогащения – гравитационно-флотационной и флотационной. Более половины (60%) обогатительных фабрик США применяют гравитацию в схемах флотации; в Канаде, Италии и в странах бывшего СССР используют такие гравитационные методы, как: винтовую сепарацию, отсадку и обогащение в тяжелых средах.

На Зыряновском горно-обогатительном комбинате перерабатывают сульфидные и смешанные руды, где реализуют тяжелосредное обогащение после предварительного дробления до крупности -100+10 мм и промывки руды. Плотность пульпы определяется в зависимости от плотности вкрапленности минеральных сростков и плотности пород. Все схемы данного вида обогащения включают в себя классификацию руды, восстановление (регенерация) суспензии и саму флотацию [22].

Технологическую схему обогащения свинцово-цинковых руд выбирают в зависимости от структурных и текстурных особенностей, содержания окисленных и сульфидных минералов цинка, свинца и железа, характера их взаимосвязи между собой и ассоциациями породных минералов, степенью окисления, количества и физико-химических свойств шламов и водорастворимых солей.

Раздельное обогащение сульфидных, смешанных и окисленных руд применяют для:

- снижения вредного воздействия растворимых солей и шламов на селективность разделения при флотации сульфидных минералов;
- использования индивидуальных схем из-за специфических характеристик вещественного состава руд;
- сокращения расхода реагентов;
- снижения уровня потерь металлов, происходящих за счет переизмельчения хрупких и мягких окисленных соединений свинца и цинка.

Вышеописанные причины объясняют раздельную переработку смешанных и окисленных руд практически на всех обогатительных фабриках. Если в рудах содержатся существенные количества растворимых солей и охристо-глинистых первичных шламов, то их удаляют при промывке крупнодробленой руды. Промывку руды проводят в скрубберах с последующим грохочением (фабрика «Сартори»), логошере («Бутгеру»), бутарах («Берг Аукас»), на грохотах («Галетти»). Промывка осуществляется с целью улучшения селективного разделения сульфидов, позволяет снизить расход реагентов и ускорить флотацию окисленных минералов цинка и свинца. Необходимость удаления первичных шламов особенно важно при наличии в руде марганецсодержащих сажистых минералов, так как из-за них резко увеличивается расход реагента-сульфидизатора. Перед флотацией шламы обычно удаляют, чтобы повысить качество свинцовых и цинковых продуктов обогащения и степень извлечения металлов, находящихся как в сульфидных, так и в окисленных минеральных формах. При отсутствии данной операции перед флотацией окисленных соединений цинка флотация цинковых минералов проходит с минимальным полезным эффектом. На рис. 1.1-1.4 для примера приведены технологические схемы обогащения руд на обогатительных фабриках «Берг Аукас», «Галетти», «Бутгеру» и схема обогащения руды с большим содержанием охристо-глинистых шламов [23].

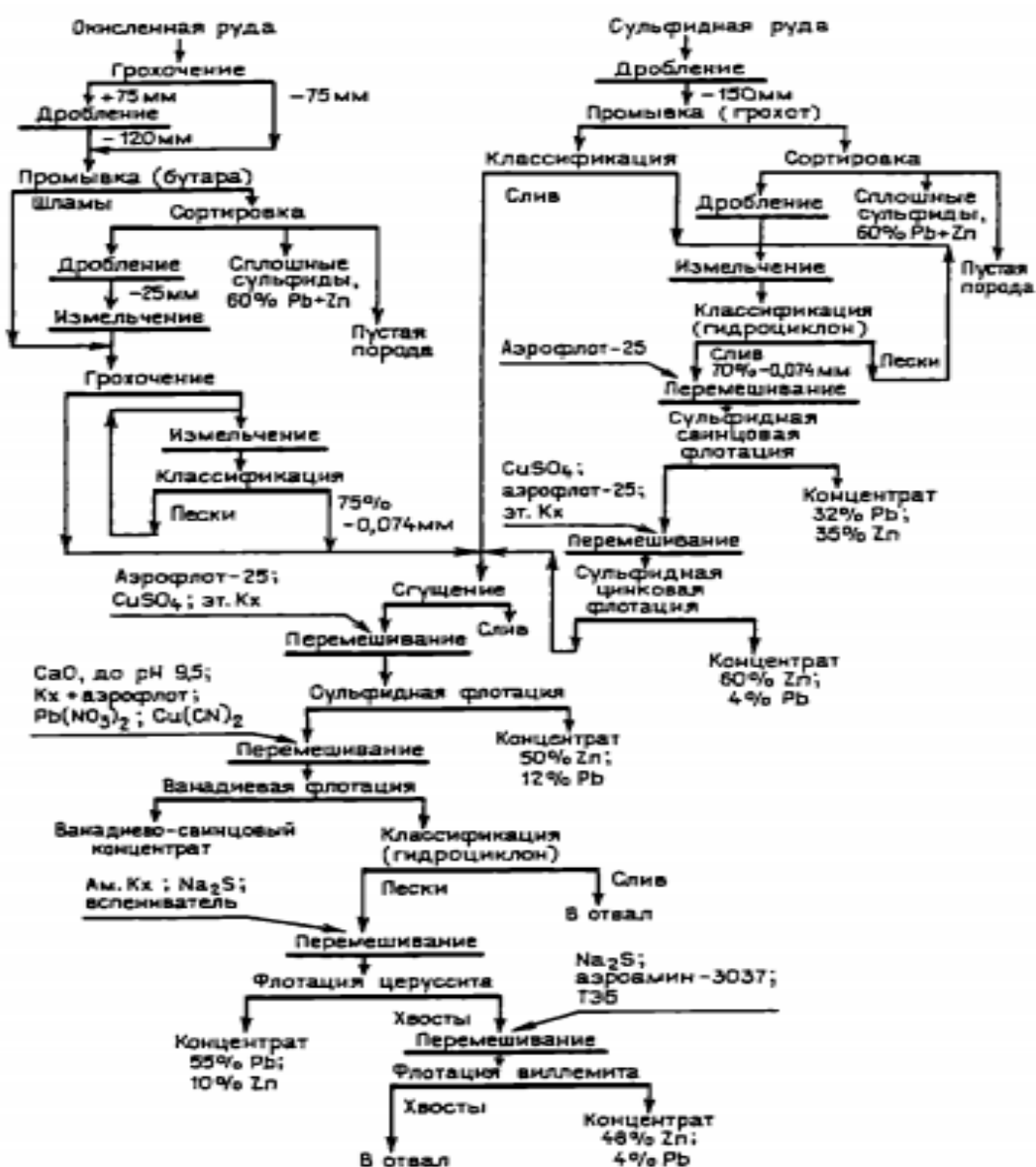


Рисунок 1.1 – Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Берг Аукас» [23].

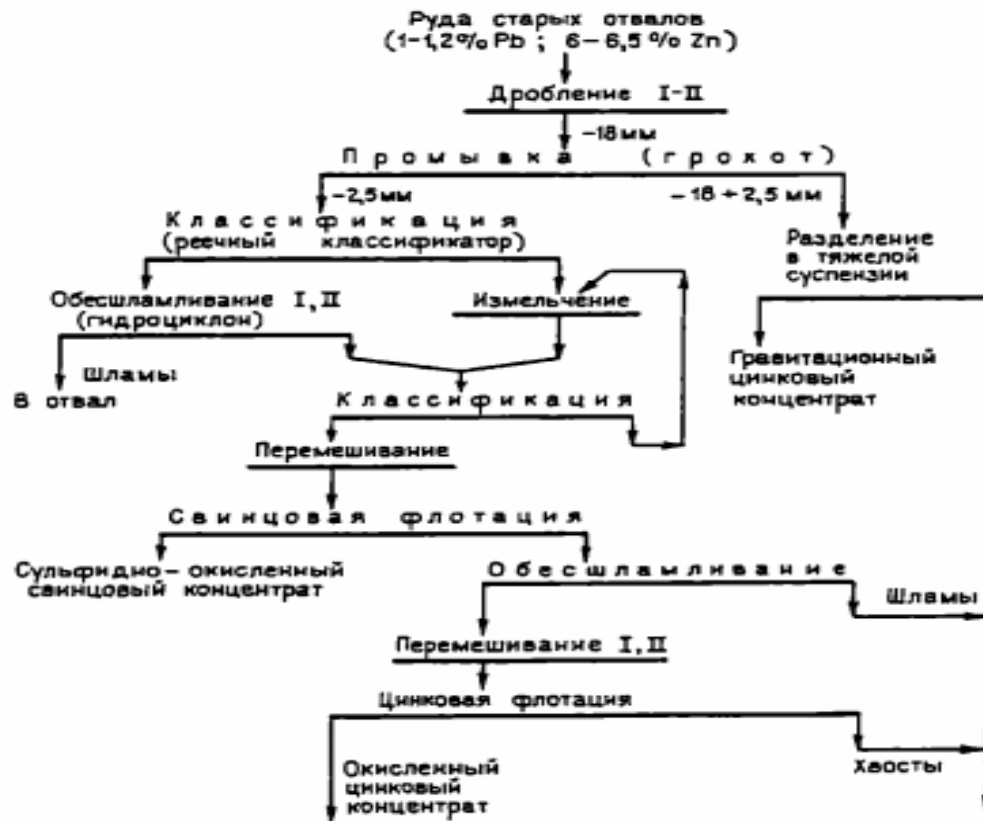


Рисунок 1.2 – Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Галетти» [23].

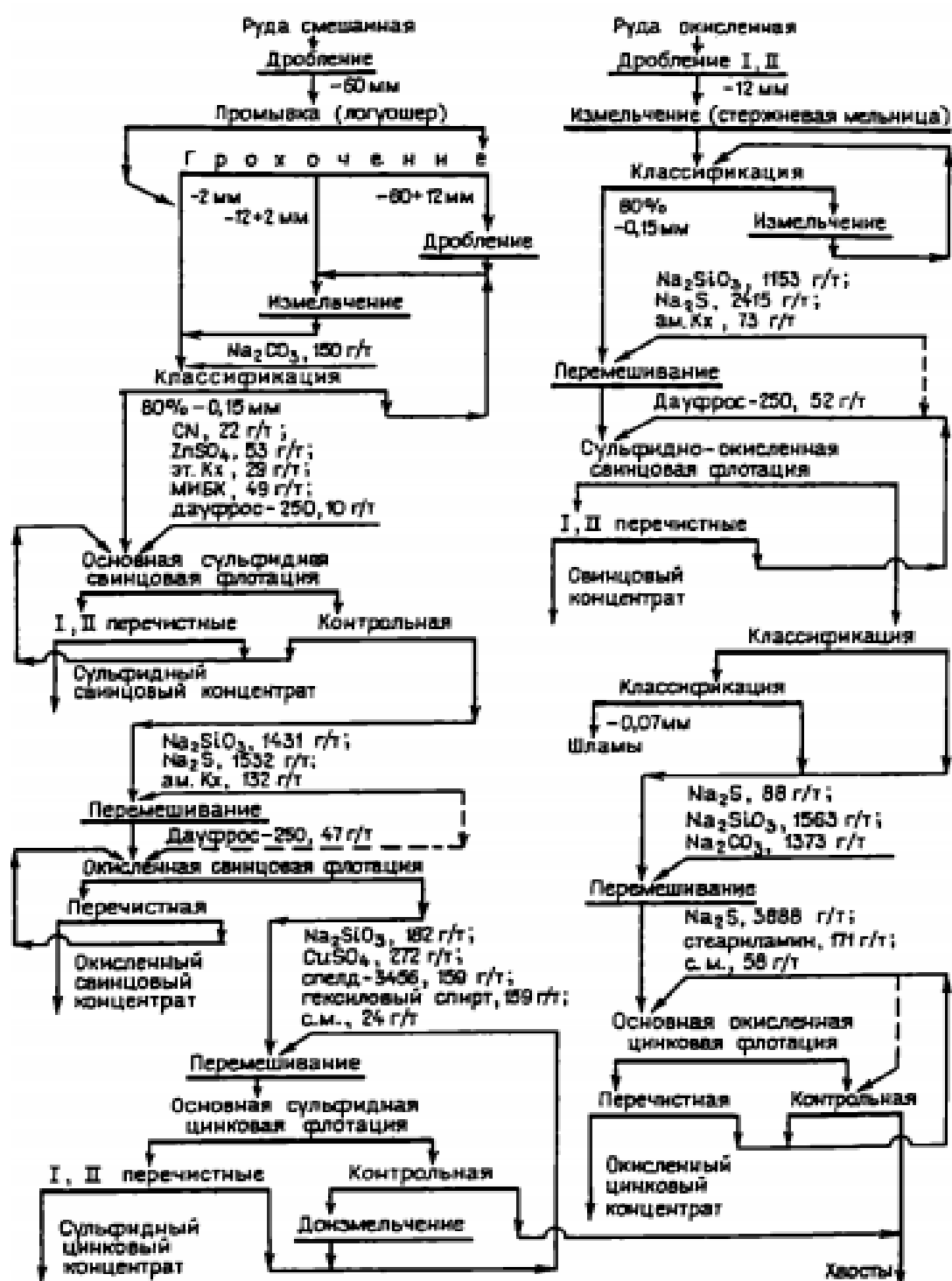


Рисунок 1.3 – Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Буггеру» [23]

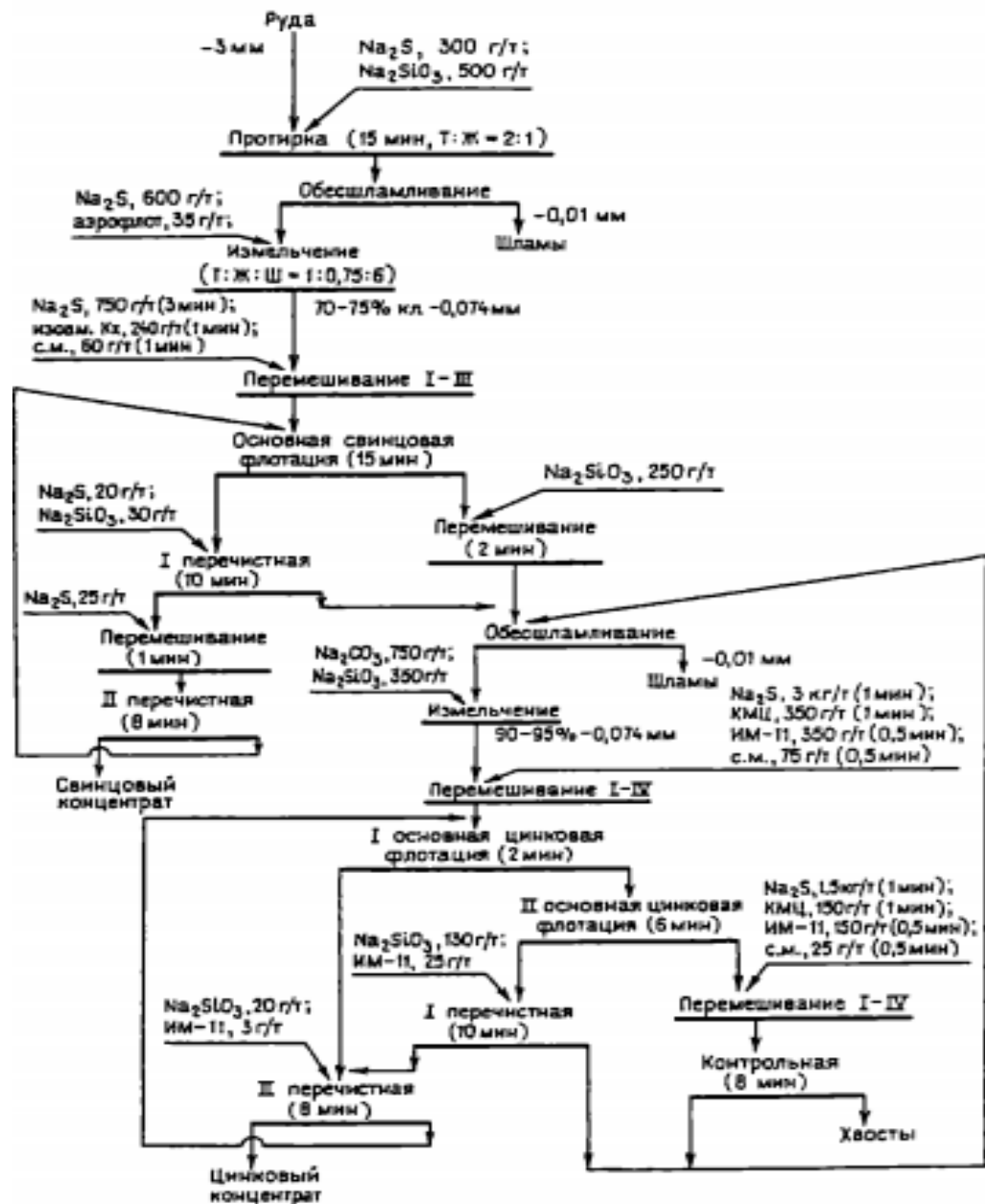


Рисунок 1.4 – Технологическая схема обогащения руды с большим содержанием охристо-глинистых шламов [23]

Комбинированные гравитационно-флотационные схемы обогащения с использованием отсадки для выделения крупнозернистого материала в голове процесса позволяет извлечь из руд нерчинских месторождений в гравитационный концентрат такие труднофлотируемые минералы как пироморфит, сильноожеженный церуссит и миметезит. Эффективность включения гравитационного предварительного обогащения в

технологическую схему доказываются внедрением таких схем в практику работы фабрик «Мамели», «Олькуш», Ожел Белый» [24].

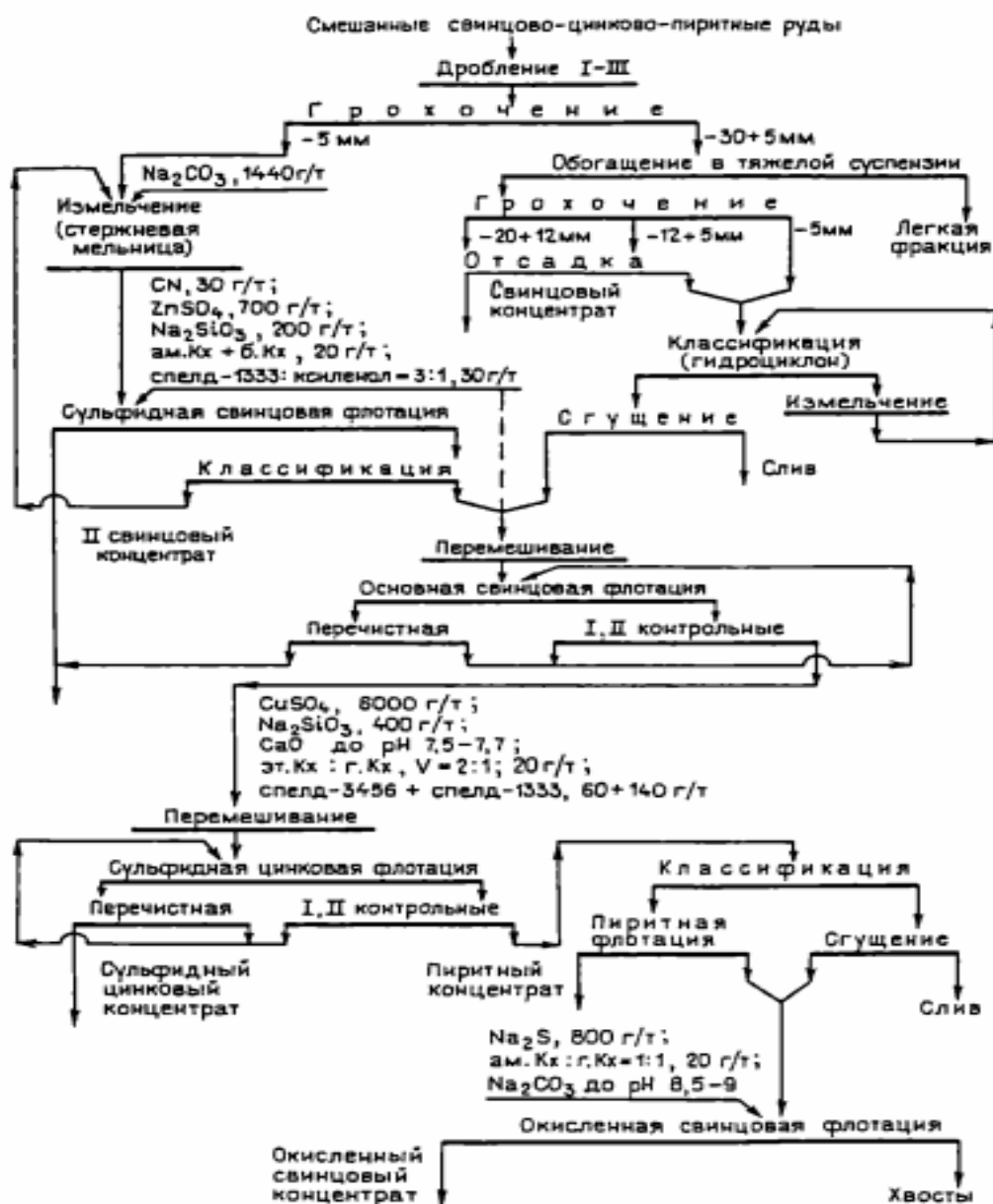


Рисунок 1.5 – Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Мамели» [23]

На всех обогатительных фабриках (ОФ) преимущественно применяют три типа схем, предусматривающих: прямую селективную флотацию – «Лейк Джордж» (Австралия) и др.; с первоначальной операцией коллективной флотации сульфидов с целью получения коллективного концентрата – Лениногорская ОФ и др.; коллективно-селективную флотацию – «Таширо», Зыряновская ОФ и Алмалыкская ОФ и др. [25].

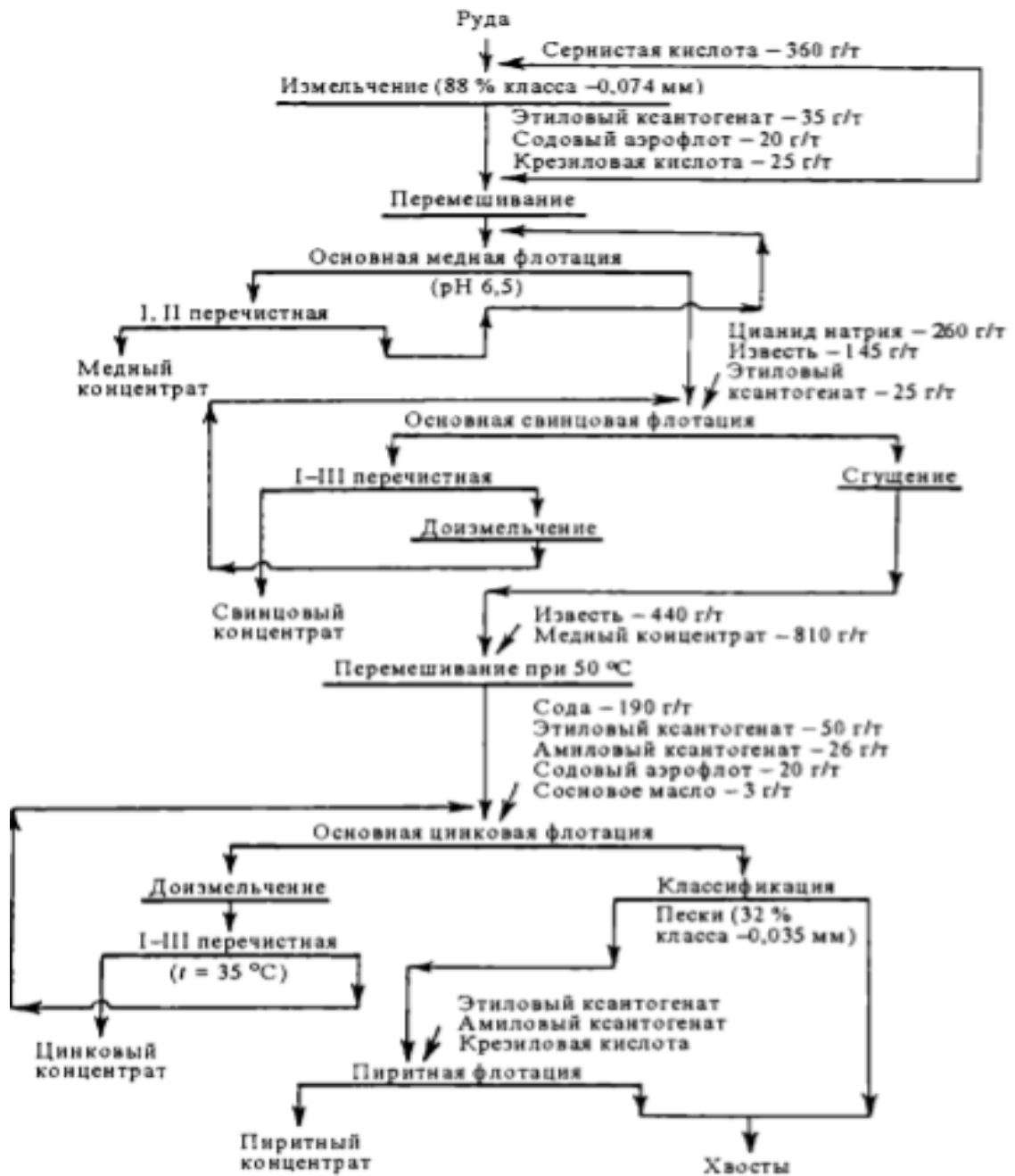


Рисунок 1.6 – Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Лейк Джордж»

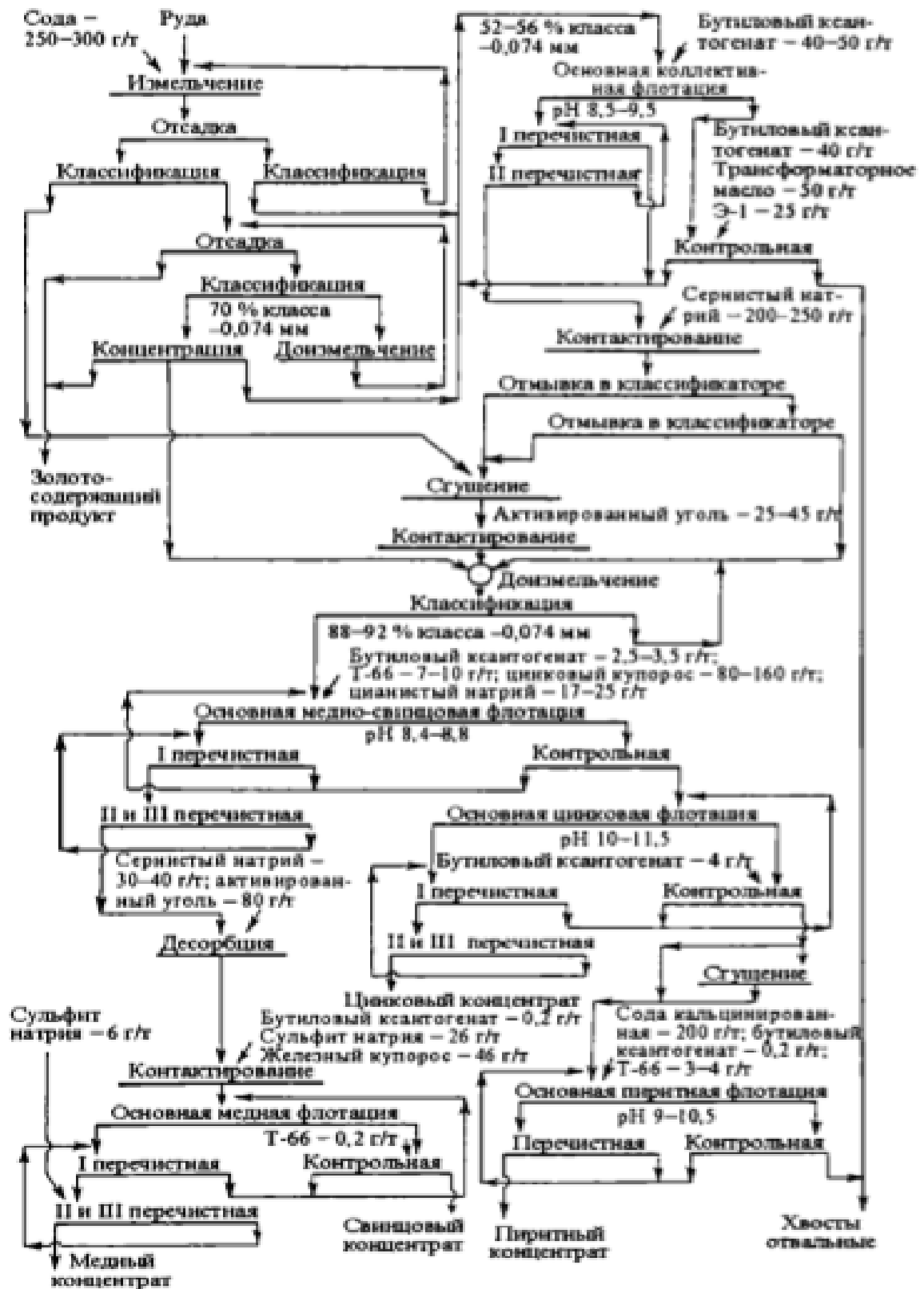


Рисунок 1.7 – Технологическая схема и режим обогащения руд на Лениногорской фабрике № 3 [23]

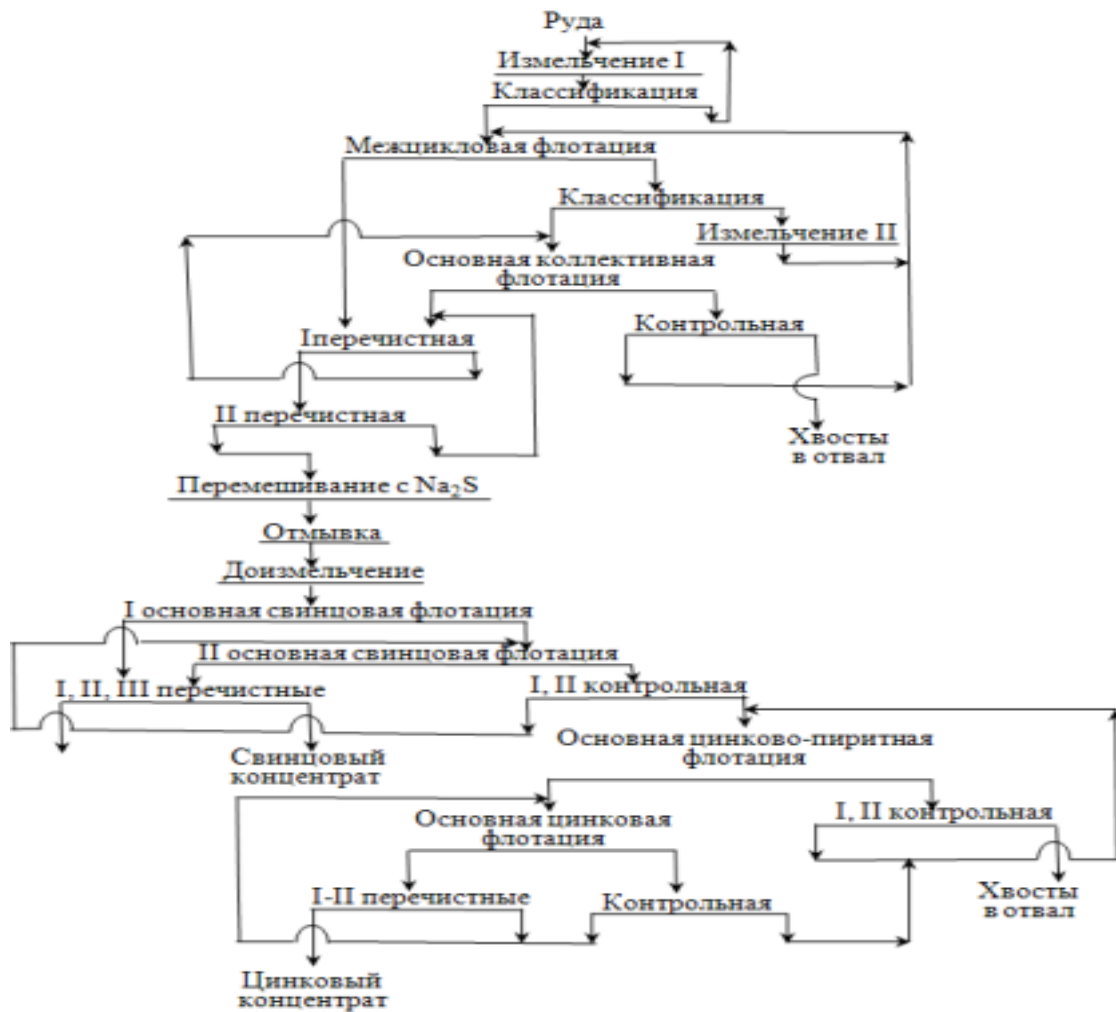


Рисунок 1.8 – Схема коллективно-селективной флотации свинцово-цинковых руд на Алмалыкской свинцовой фабрике [26]

На обогатительной фабрике по переработке свинцово-цинковой руды Алмалыкского горно-металлургического комбината (рис. 1.8) обогащали руды трех месторождений по коллективно-селективной схеме. Руды Сардобского и Алтын-Топканского месторождений поступали на дробление до крупности -20 мм в три стадии с последовательным грохочением и промывкой, затем на обогащение. Руда из месторождения «Кургашин» обогащалась отдельно с получением коллективного концентрата. Далее коллективные концентраты объединялись и поступали на селективную флотацию [26].

Опыт Хуаншапинского свинцово-цинкового рудника (Китай) демонстрирует, что устойчивые технологические результаты достигаются не выбором «идеальной» универсальной схемы, а последовательной адаптацией схемы и химии пульпы к меняющейся минералогии. На фабрике последовательно были опробованы и внедрены шесть вариантов:

коллективная флотация с двухстадийным измельчением; частичная-коллективная (Pb–Zn) с одной стадией измельчения; одностадийная коллективная; «изофлотабельная»; изофлотабельная с приоритетной флотацией Zn из хвостов; современная селективная Pb→Zn с последующим получением серного концентрата (гравитация+флотация). Текущая селективная схема характеризуется низкой установленной мощностью, высокой адаптивностью к изменению свойств руды и стабильными показателями концентратов; на дробление и измельчение приходится ~29,93 % суммарного электропотребления, что подчёркивает их решающую роль в энергоэффективности производства [27].

Траектория реагентной политики в Хуаншапин также эволюционировала: уже в 1977 г. реализован безцианидный режим; в 1980 г. применён диэтилдитиокарбамат натрия в сильнощелочной среде; в конце 1990-х серия модернизаций снизила установленную мощность >400 кВт и преодолела «порог 45 % Zn» в концентрате (при марматите ~47,01 % Zn). В 2018 г. известковая система перечисток заменена на безизвестковую при естественном pH, что дало прирост извлечения Pb на 0,3 %, Zn — на 1,5 %, а также +9,82 % по сопутствующему извлечению Ag из свинцового концентрата, при одновременных экономических и экологических выгодах. По нашему мнению, эти решения иллюстрируют системную тенденцию к «мягкой» селективности (минимизация сверхвысоких pH и жёстких депрессоров) и опору на автоматизацию дозирования/контроля pH, особенно в перечистках [27].

Опыт месторождения Гёргю (Малатья, Турция) подтверждает, что устойчивые результаты на карбонатно-окисленных Pb–Zn рудах достигаются связкой процесс-минералогии и адаптивной реагентной стратегии: при минералогии с доминированием доломита/кальцита и заметной долей смитсонита эффективная стадия свинцовой флотации требовала повышенных доз сульфидизации и диспергации (Амиловый Кс ≥ 500 г/т, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \geq 4000\text{--}5000$ г/т, Na_2SiO_3 4000–6000 г/т, Na_2CO_3 2000–3000 г/т; pH $\approx 12,1$), что давало качество свинцового концентрата ~38,5 % Pb при извлечении Pb ~70,6 %; замена $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ухудшала показатели. В качестве альтернативы паре $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ применим гексаметафосфат натрия ($\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$) (~5000 г/т) с сопоставимым качеством/извлечением Pb. Добавка ZnSO_4 в свинцовом контуре выраженного эффекта не дала. На цинковой стадии даже при активаторе $\text{CuSO}_4 \approx 1,5\text{--}2,0$ кг/т и высоких дозах сульфидизации получали извлечение Zn <17,7 % при качестве цинкового концентрата <17,0 % Zn, с выраженным механическим выносом гидрофильных частиц и неустойчивой пеной [28].

Коллективно-селективную схему флотации можно рассмотреть согласно практике обогащения свинцово-цинковых руд на Алмалыкской ОФ. Руда в присутствии сульфида натрия (60-65 г/т) и карбоната натрия (50-80 г/т) измельчается до 30-45 % класса -0,071+0 мм, далее проводят межцикловую флотацию с подачей бутилового ксантогената (15-22 г/т) и сульфата меди (75-98 г/т). Далее хвосты после предварительного доизмельчения до 77-85 % класса крупности -0,074+0 мм поступают на основную коллективную флотацию, куда подается ксантогенат (11-16 г/т) и сульфат меди (35-54 г/т). Контрольную коллективную флотацию проводят при добавлении ксантогената (4-8 г/т) и сульфида натрия (35-41 г/т).

Коллективный концентрат после двух стадий перечисток поступает на десорбцию собирателя раствором сульфида натрия (100-150 г/т руды), далее направляется на отмывку и доизмельчение до 83-85 % класса -0,044+0 мм. Благоприятной средой для десорбции является повышенная щелочность и температура (85°C), это позволяет снизить расход сульфида натрия и повысить селективность флотации. Одновременно во время доизмельчения в мельницу подают сульфит натрия (45-46 г/т), сульфат цинка (100-110 г/т) и цианид натрия (18-20 г/т) для депрессии сфалерита. Первую основную свинцовую флотацию проводят с добавлением 5-6 г/т бутилового ксантогената, а во вторую основную свинцовую флотацию подают бутиловый ксантогенат (9 г/т), сульфат цинка (ZnSO_4 – 45-50 г/т), цианид натрия (NaCN – 7-9 г/т), сульфит натрия (Na_2SO_3 – 20-21 г/т). Первую контрольную свинцовую флотацию проводят при подаче ZnSO_4 (2-3 г/т), Na_2SO_3 (10-11 г/т), бутилового ксантогената (2-3 г/т). Далее проводятся перечистные операции с подачей ZnSO_4 (25-30 г/т в I), NaCN (5-6 г/т в I и 30-10 г/т во II) и Na_2SO_3 (12-13 г/т в I и 7-8 г/т во II).

Хвосты контрольной свинцовой флотации направляются на основную цинково-пиритную (Zn-FeS_2) флотацию, где они активируются медным купоросом (CuSO_4) и куда подается ксантогенат (9-12 г/т), в результате чего получают цинково-пиритный коллективный концентрат. Контрольная и основная цинково-пиритная флотации проводятся с одинаковыми реагентами, но при контрольной флотации расход CuSO_4 составляет 25-30 г/т и бутилового ксантогената - 5-6 г/т; продуктом этой операции являются отвальные хвосты.

Цинково-пиритный концентрат направляют на цинковую флотацию, где необходимо поддерживать pH известью на уровне 10,5-11,0, и добавляют бутиловый ксантогенат (1-2 г/т) и CuSO_4 (1-2 г/т). В контрольную цинковую флотацию дозируют CuSO_4 (2-5 г/т) и бутиловый ксантогенат (1-2 г/т). При высоком содержании пирита в руде в цинковую флотацию подают цианистый натрий. После проведения двух стадий перечисток получают

цинковый концентрат с содержанием Zn 54-55 % при извлечении 75 %. Свинцовый концентрат содержит 50-54 % Pb при извлечении в него свинца 83 %.

Сульфидные свинцово-цинковые руды с малой долей сульфидов меди и пирита являются наиболее легкообогатимыми. Обычно в рудах такого типа сфалерит нефлотоактивен и легко депрессируется небольшими порциями цианида и сульфата цинка.

Активировать сфалерит можно сульфатом меди, максимальный расход которого - около 500 г/т [26].

1.3 Реагентный режим флотации свинцово-цинковых руд

Разделение галенита и сфалерита (основных минералов свинца и цинка) обычно проводят путем флотации, которая используется для выделения целевого минерала из сложных руд за счет различия в смачиваемости поверхности твердых частиц. Эффективность флотационного разделения зависит от добавления коллекторных молекул, предназначенных для селективной адсорбции на минералах и создания гидрофобной поверхности для прикрепления пузырьков воздуха [29, 30].

В настоящее время довольно подробно изучены флотационные свойства галенита. Галенит, благодаря своим физико-химическим и структурно-текстурным особенностям, является природно гидрофобным минералом. Галенит при определенных условиях легко окисляется: уже через минуты в воде при доступе кислорода на поверхности формируются тонкие плёнки $PbSO_4$. Состав продуктов окисления зависит от pH/Eh: при $pH < 6$ — $PbSO_4$; при $pH > 9$ — возможен $HPbO_2^-$; при $pH > 11$ — $HPbO_2^-$ доминирует; при наличии CO_3^{2-} ($pH < 9$) может образовываться $PbCO_3$. Умеренная окисленность повышает адсорбцию анионных коллекторов, но глубокое окисление ухудшает флотацию. Наиболее распространенными собирателями, используемыми при флотации сульфидных минералов, являются тиоловые реагенты, включая ксантогенаты, дитиокарбаматы (ДК) и дитиофосфаты (ДТФ). Для флотации PbS с ксантогенатом необходим кислород: в обескислороженной воде флотация слабая, добавка $\sim 0,1$ мг/л O_2 резко её улучшает; интерпретация — участие O_2 в формировании на поверхности диксантогенида (Kc_2), критически важного для устойчивой гидрофобизации. Восстановители ($Na_2S_2O_4$ и др.) удаляют O_2 /оксиды и депрессируют PbS. Как правило, дитиофосфаты проявляют лучшую селективность, чем ксантогенат, при разделении свинца и цинка, механизм их действия подробно описан во многих работах [31-35].

Галенит является наиболее изученным объектом среди сульфидных минералов вследствие доступности мономинеральных выделений. Относится к трудноокисляемым сульфидам, что обеспечивает устойчивость поверхностных свойств при исследовании флотации [12, 36-38]. Обычно в практике переработки свинцовых руд с зернистым, либо неравномерно вкрапленным галенитом применяют комбинированные гравитационно-флотационные схемы обогащения. Глембоцкий В.А. и Дмитриева Г.М. [39] исследовали 28 образцов галенита с содержанием свинца от 86,07 % до 62,16 %, однако, четкой взаимосвязи между типом проводимости и флотационной активностью галенита не выявлено. Авторами выделено 2 группы галенита. Одна группа имеет минимальное количество примесей, активно взаимодействует с этиловым ксантогенатом и дитиофосфатом. Для другой группы галенита характерна повышенная неоднородность поверхности, большая склонность к окислению, что сопровождается слабым взаимодействием с этиловым ксантогенатом и неподдающийся флотации дитиофосфатом.

Флотоактивность галенита зависит от pH среды, при индивидуальном использовании этилового ксантогената (ЭтКс) и диэтилового дитиофосфата (ДТФ) при pH=9 извлечение сопоставимы, при совместной подаче данных собирателей на извлечение в концентрат влияет очередность подачи, более высокое извлечение получено при первой подаче ксантогената при его меньшей доле в смеси (ЭтКс: ДТФ =10:90). ЭтКс и ДТФ на галените закрепляются в ионной форме [40].

1.4 Электрохимические аспекты смачиваемости галенита и сфалерита

Свежеобразованная поверхность PbS плохо смачивается водой (естественно гидрофобен), однако без собирателя устойчивого контакта «пузырёк–частица» не наблюдается: фиксируется лишь слабое взаимодействие в широком интервале потенциалов от -0,7 до +1,1 В. При введении бутилового ксантогената гидрофобизация резко возрастает и при бесточном потенциале около -50 мВ сила отрыва достигает ~0,22 мН (pH≈6,9) (рис. 1.9), что демонстрирует зависимость адгезии от потенциала поляризации и состава адсорбированного слоя.

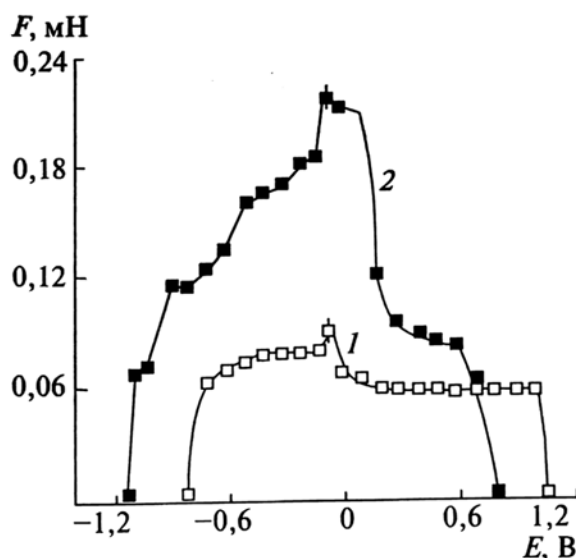


Рисунок 1.9– Изменение силы отрыва воздушного пузырька от поверхности мономинерала галенита в зависимости от потенциала поляризации: 1 – без добавления тиолового собирателя (ксантеганата); 2 – с добавлением 50 мг/л БутКс [41]

Устойчивая адгезия фиксируется в области термодинамической устойчивости PbS; избыточная анодная поляризация разрушает поверхностный ксантогенат свинца (реакция (1.1)) и снижает адгезию (практический запрет на «переполюсовку» в реальной пульпе).



Ключевой результат Топери и Толун: прилипание пузырька возможно лишь в зоне потенциал–рН, где стабильно сосуществуют $\text{PbX}/\text{X}_2/\text{X}^-$ (ксантогенат свинца, диксантогенид, ксантогенат-ион); такое состояние достигается аэрацией или электрохимической поляризацией поверхности. С увеличением длины радикала у ксантогенатов сила отрыва возрастает по эмпирической зависимости $F = \exp(0,3075 x) \cdot 8,312$ (где x — число атомов С алкильного радикала), а катодная граница потенциалов адгезии смещается; при этом критический контактный угол $\sim 55^\circ$ выступает универсальным порогом флотации PbS для гомологического ряда ксантогенатов. Кислород необходим для флотации, но его действие не сводится к переводу PbS в р-тип: по прямым сорбционным измерениям синтетические PbS р- и п-типа адсорбируют сопоставимые количества ксантогената; снижение сорбции при малых анодных потенциалах отражает более сложную поверхностную химию окисления и форму адсорбированного комплекса [42-45].

Несмотря на расчёты по K_{sp} , показывающие невозможность вытеснения S^{2-}/HS^- ксантогенатом, изотермы с мечеными атомами подтверждают реальную адсорбцию X^- на PbS даже при присутствии HS^-/S^{2-} . Практически флотация начинается, когда концентрация S^{2-} падает ниже критической; приведены ориентиры по Na_2S (мг/л) для начала флотации: PbS 0,15–0,20; $CuFeS_2$ 0,10–0,15; ZnS 0,05; FeS_2 0,70. Управляя «сернистостью» и аэрацией, можно добиться селективной флотацией PbS от пирита/сфалерита [31].

Исследователи отмечают изменение флотационного поведения галенита в присутствии пирита, начиная с измельчения, когда резко возрастает интенсивность окисления и изменяются флотационные свойства [46].

Практический вывод. Для PbS: работать в «окне» потенциалов, где устойчивы $PbX/X_2/X^-$; избегать избыточной анодной поляризации (деструкция PbX); подбирать ксантогенат по длине радикала под требуемую гидрофобность; контролировать оксидные/сульфидные плёнки. Для ZnS: опираться на pH-контроль и режимы активации/депрессии (ввиду отсутствия собственной проводимости), учитывать рост времени индукции с pH и обеспечивать тонкую «чистую» поверхность перед адсорбцией коллекторов [41].

Экспериментально адсорбция ксантогената, дитиокарбамата и дитиофосфата на поверхностях сульфидных минералов была изучена с помощью инфракрасной и УФ-спектроскопии [47-50], рентгеновской адсорбционной спектроскопии [51] и термодимических измерений [52-56].

Образование комплексов «металл-ксантогенат» на поверхностях сульфидных минералов рассматривается как электрохимический процесс с переносом заряда (Ralston, 1991). Анодные реакции проходят по уравнениям (1.2), (1.3), в то время как восстановление кислорода проходит на катоде по уравнению (1.4) [57].



где MS, MX_2 , X^- и X_{ads} представляют сульфидный минерал, ксантогенат металла, ион ксантогената и адсорбированный ксантогенат соответственно. S представляет элементарную серу или полисульфид.

На поверхности сульфидов образуется диксантогенид в результате анодного окисления ионов ксантогената по формуле (1.5).



Извлечение мелкозернистых частиц галенита является еще одним важным предметом исследований в области переработки полезных ископаемых. Согласно предыдущим отчетам, мелкие частицы обладают большей поверхностной энергией и, следовательно, более низкой гидрофобностью.

В работе Лу и соавт. исследовано, как размер частиц галенита влияет на окисление и флотацию: три фракции ($-0,074+0,038$; $-0,038+0,025$; $-0,025$ мм) испытывали в контролируемых условиях (ЕХ 10 мг/дм³, сосновое масло 5 мг/дм³, рН 7,3; 9; 12), фиксируя растворение Pb²⁺ (ААС/ЭТА), состав поверхностных продуктов (РФЭС) и извлечение в микрофлотации с N₂. Показано, что по мере уменьшения крупности растёт суммарное окисление: тонкая фракция даёт значительно больше Pb²⁺ и толще плёнку гидроксо-/сульфоксоединений свинца; максимум окисления для тонких частиц наблюдали при рН ≈ 7,3, далее рН 12, затем рН 9; при рН 7,3–9 на поверхности доминируют PbОН/Pb(ОН)₂, при рН 12 — PbОН и тиосульфат-ионные виды. Во флотации крупная фракция извлекается лучше промежуточной, а тонкая — хуже всех; зависимость извлечения от рН тем сильнее, чем меньше размер: извлечение растёт к ~рН 7 и падает в щёлочи. Хотя скорость сорбции ксантогената у тонких частиц выше (бóльшая удельная поверхность), её эффект нивелируется образованием стойких гидрофильных продуктов окисления, которые конкурируют с коллектором и не полностью вытесняются даже повышенными дозами, вследствие чего поверхность остаётся гидрофильной, и флотация ухудшается. Для повышения извлечения тонкой фракции галенита ключевым является подавление её окисления (контроль O₂/Eh, рН и условий помола/кондиционирования) [58].

Отдельного анализа требует работа с тонкими и ультратонкими классами. Сводные исследования показывают, что полностью освобождённые частицы 0–10 мкм системно демонстрируют более низкое извлечение по сравнению с промежуточными размерами из-за (I) сниженной вероятности коллизии с пузырьками (ограниченная инерция/пересечение струй вокруг пузырька) и (II) недостаточной гидрофобизации поверхности (дефицит адсорбции коллектора на большой удельной поверхности и/или покрытие гидрофильными компонентами). В прикладном плане это означает, что сверхтонкий помол сам по себе не является универсальным решением: его необходимо сопровождать корректировкой химии пульпы и гидродинамики. Практически важны отдельная кондиция фракции 0–10 мкм, корректировка рН и Eh, а также подача коллектора, рассчитанная на удельную поверхность минерала.

Ключевым фактором, связывающим помол и флотацию тонких частиц, является среда измельчения. Показано, что переход на полностью электрохимически инертные или высокохромистые мелющие среды повышает извлечение тонких (≤ 10 мкм) ценных частиц за счёт снижения загрязнения поверхности гидроксидами железа, тогда как мягкая сталь ухудшает адсорбцию коллектора и селективность (вплоть до роста извлечения сфалерита при попытках «компенсировать» дополнительным коллектором). Эффект среды помола усиливается по мере перехода к более тонким d80; технологически востребованы перемешиваемые мельницы с керамическими средами (марки IsaMill или SMD) и корректный Eh/pH-контроль при/после помола. На наш взгляд, это не «вспомогательная настройка», а составная часть реагентной стратегии, поскольку формирует исходное состояние минеральной поверхности к адсорбции ксантогената и дитиофосфата [59].

Сульфит-ион (SO_3^{2-}) — маломолекулярный неоксидный депрессант, широко применяемый для селективного подавления галенита в системах Cu–Pb: в присутствии Na_2SO_3 на поверхности PbS формируются гидрофильные соединения (PbSO_3 , далее PbSO_4), которые гидратируются, образуя слой связанной воды и тем самым затрудняя адсорбцию коллектора и прикрепление пузырьков; гидратированный слой PbSO_4 формирует прочную водную плёнку, которая препятствует адсорбции коллектора и прикреплению пузырьков, что и даёт подавление флотации галенита (Eh–pH расчёты показывают устойчивость $\text{PbSO}_3/\text{PbSO}_4$ в рабочих условиях) ; (II) в растворе сульфит потребляет O_2 и понижает Eh пульпы, снижая образование диксантогенида и «свинцового диксантогенида», а также способен химически разлагать уже образованный PbX_2 до PbSO_3 с высвобождением X^- ($2\text{ROCSS}^- + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROCSSO}^- + \text{ROH} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{CO}_2$; $\text{PbX}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_3 + 2\text{X}^-$) — этим объясняется устойчивое подавление PbS в присутствии ксантогенатов; (III) в микрофлотации при $\text{pH} \approx 8,5\text{--}9$ извлечение галенита монотонно снижается с дозой Na_2SO_3 и падает до $\sim 30\%$ при > 800 мг/л, тогда как многие другие сульфиды, например халькопирит, практически не депрессируются ($> 80\%$ извлечения во всём диапазоне доз), поскольку сульфит для них выступает скорее «антиоксидантом» (подавляет самоокисление, стабилизирует гидрофобный CuS), а не образует прочные гидратированные слои; отсюда и технологическая селективность «галенит $\ll$ медные сульфиды» в системах с SO_3^{2-} ; в более «жёстких» режимах селективность можно усиливать добавлением жидкого стекла (Na_2SiO_3), которое переводит поверхность PbS в PbSiO_4 и ещё сильнее гидратирует её [60].

1.4.1 Влияние состава пульпы и реагентного режима на адсорбцию тиольных собирателей на сульфидных поверхностях: экспериментальные данные и ТФП/AIMD-моделирование

При малых концентрациях коллекторов рост pH долго почти не влияет на адсорбцию, но по достижении критического pH (~9 для этилксантогената) адсорбция резко снижается (из-за растворения Pb-оксофаз с образованием HPbO_2^- и сдвига равновесий; условие: $\lg[\text{HPbO}_2^-] + 2\lg[\text{X}^-] - 3\text{pH} = 44,71$). На очень высоких pH (>12) возможно «ре-оголение» сульфидной матрицы и рост флотуемости. CN^- сам по себе слабо депрессирует PbS (устойчивых Pb-цианокомплексов нет); заметный эффект часто связан с щёлочностью и порядком дозирования (предварительный контакт с CN^- замедляет образование PbX). Бихромат/хромат Cr(VI) — специфический депрессор PbS: окисляет поверхность, образует малорастворимый PbCrO_4 и окисляет X^- при $\text{pH} \leq 7,5$; максимальная десорбция X^- наблюдается при $\text{pH} \approx 6,5-7$. Жидкое стекло (силикаты) — более мягкий депрессор; сульфиты (Na_2SO_3 и др.) также депрессируют PbS и могут заменять CN^- при подавлении ZnS/FeS_2 [31].

Электрохимические измерения показывают, что введение SO_3^{2-} заметно смещает открытый потенциал галенита в более восстановительную область и подавляет анодные пики на циклической вольтамперометрии (ЦВ), что согласуется с формированием пассивирующей плёнки PbSO_3 ; в аэрации эта плёнка частично и быстро переходит в более стойкий PbSO_4 , что делает депрессию долговременнее. Важная деталь механизма — сопряжённое «растворение-реосаждение»: катионные формы свинца, возникающие в пульпе при растворении/гидролизе поверхности (Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, HPbO_2^-), реагируют с сульфитом в объёме, и образующийся PbSO_3 реосаждается на поверхность, наращивая гидрофильный слой; скорость и устойчивость слоя определяются специализацией ионов Pb(II) и соотношением $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ (pH-зависимость).

Практически подтверждён эффект порядка кондиционирования: предварительная краткая (~1–3 мин) обработка SO_3^{2-} до введения коллектора даёт более выраженную и воспроизводимую пассивацию (при обратном порядке эффект слабее), что видно, как по электрохимии (сдвиг ОВП, подавление токов), так и по микрофлотации. Эти наблюдения уточняют ранее приведённую схему: депрессия обусловлена не только замещением PbX_2 на поверхности, но и электрохимически контролируемым ростом гидратированного слоя $\text{PbSO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4$, опосредованным растворением и повторным осаждением свинца из пульпы

[36]. Уменьшение количества адсорбированного собирателя подавляет флотацию минералов. В селективной флотации Pb-Zn руд, богатых сфалеритом, растворимый Zn^{2+} вводят для усиления депрессии сфалерита: при $pH \approx 9-12$ на поверхности ZnS формируются гидролизированные катионные узлы Zn–ОН (например, $Zn(OH)^+$ /полиядерные гидроксоформы), которые служат активными центрами для последующей адсорбции депрессоров. В качестве анионных депрессоров используют сульфит-ион (SO_3^{2-}) и бисульфит-ион (HSO_3^-), а также иные анионы в зависимости от режима. Их координация на предварительно «подготовленной» поверхности образует гидрофильный слой, экранирующий центры сульфида цинка и блокирующий адсорбцию коллектора, что избирательно подавляет флотацию ZnS. Такой комбинированный приём ($ZnSO_4 +$ сульфит/бисульфит) применяют на стадии свинцовой флотации, чтобы стабильно флотировать галенит, депрессируя сфалерит до последующего цинкового цикла флотации [61].

Статический расчет, основанный на теории функционала плотности (ТФП) и моделировании *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) использовались для изучения влияния Zn^{2+} и SO_3^{2-} на флотацию разделения галенита/сфалерита. Статический расчет выполняется только при 0 К, тогда как температура в классическом моделировании MD может быть изменена до той, которая близка к реальной экспериментальной среде. Моделирование AIMD позволяет точно исследовать процессы адсорбции на границах раздела жидкость-твердое тело и конечных температурах [62, 63]. В классическом моделировании MD выбор и установление рационального силового поля определяют точность моделирования, требуя большого количества экспериментальных и вычислительных данных. Моделирование AIMD не требует установления силового поля, в котором внешние силы, действующие на частицы, могут быть определены с помощью расчета ТФП. Благодаря включению электронов химические связи могут разрываться и образовываться в процессе моделирования AIMD, что позволяет изучать химические молекулярные процессы и реакционную способность [61].

В последнее время значительный прогресс в исследованиях в области флотации был достигнут с использованием статических расчетов [64-68] и моделирования AIMD. Влияние растворителя на адсорбцию собирателей на минеральных поверхностях изучалось с помощью статических расчетов на основе ТФП. Присутствие молекул воды может снизить прочность адсорбции собирателя на чистой поверхности сфалерита и мало влияет на прочность на поверхности сфалерита, активированного Pb^{2+} [69, 70].

Работа [70] показала, что для разделения галенит/сфалерит эффективна реагентная система: собиратели семейства «аэрофлот» (дибутилдитиофосфат аммония (ДДА), анилиновый аэрофлот (ААФ)) в комбинации с депрессантами Zn^{2+} и SO_3^{2-} ; при этом ТФП и AIMD использованы для прояснения атомистических механизмов селективности. В лабораторных опытах переход от ксантатов к смеси ДДА+ААФ при $pH \approx 7,5$ (регулятор — Na_2CO_3 вместо извести) повысил селективность и показатели по Pb; оптимальные дозы в черновой флотации составили порядка 500 г/т $ZnSO_4$, 250 г/т Na_2SO_3 , 40 г/т ДДА и 200 г/т ААФ, а в замкнутом цикле получен концентрат с извлечением Pb $\approx 75,2$ % при содержании Pb ≈ 51 % и при одновременном снижении вовлечения Zn и Fe, что подтверждает преимущество «аэрофлотов» над ксантатами и синергизм пары $Zn^{2+}+SO_3^{2-}$ в подавлении сфалерита. На уровне статики ТФП установлено: (I) Zn^{2+} и особенно $Zn(OH)^+$ предпочитают адсорбироваться на поверхности сфалерита сильнее, чем на галените; (II) SO_3^{2-} имеет более высокую энергию адсорбции на ZnS (110), чем на PbS(100); (III) на предварительно гидроксильной поверхности ZnS (с адсорбированным $Zn(OH)^+$) адсорбция SO_3^{2-} ещё более усиливается (энергетически наиболее выгодная конфигурация), что согласуется с идеей «активных центров» Zn–OH для последующей координации депрессора. AIMD при 298 К напрямую фиксирует образование на поверхности сфалерита комплексных узлов $(Zn^{2+})_n-(SO_3^{2-})_m$, экранирующих центры адсорбции собирателя; таким образом, механистическая картина, вытекающая из ТФП/AIMD, объясняет наблюдаемую в опытах селективную депрессию ZnS при сохранении флотоактивности PbS в свинцовой стадии. Дополнительно показано, что замена CaO на Na_2CO_3 ($pH \approx 7,5$) снижает сопутствующее вовлечение пустой породы и улучшает извлечение Pb, а причинно-следственная связь между селективностью депрессии и «реакционностью» поверхностных катионов на разных гранях интерпретируется через «теорию оборванных связей» (у поверхностного Zn^{2+} на ZnS (110) меньше координационных связей, чем у Pb^{2+} на PbS (100), что повышает его склонность к координации SO_3^{2-}). В совокупности эти результаты задают практический ориентир для стадии свинцовой флотации: дозированное введение $ZnSO_4$ для формирования гидроксильных Zn-узлов на ZnS, последующая подача Na_2SO_3 для прочной гидрофиллизации сфалерита, использование «аэрофлотов» вместо ксантатов и работа при умеренном pH с Na_2CO_3 , что повышает контраст флотируемости PbS/ZnS и устойчивость селективного режима.

Измерения силы отрыва показывают, что максимальная гидрофобность неактивированного ZnS без коллекторов наблюдается при $pH \approx 6-8$; при дальнейшем росте

pH поверхность гидрофилизуется — сила отрыва падает, а время индукции увеличивается, что подтверждает ухудшение условий закрепления пузырька. Эти тренды прослежены на образцах из разных месторождений (Алтайское, Тетюхенское, Садонское). Сфалерит не обладает собственной проводимостью, поэтому прямая электрохимическая обработка пульпы не изменяет напрямую его смачиваемость и флотируемость; влияние потенциала среды реализуется опосредованно — через сопутствующие сульфиды (например, пирит) и режимы активации/депрессии в разделении Pb/Zn. Это определяет приоритет регулирования pH, доз и форм меди при активации, а также депрессоров сопутствующих фаз. Рост pH увеличивает индукционное время закрепления пузырька (при прочих равных), что требует тонкой подготовки поверхности (снятие сульфоксидных плёнок, контроль аэрации/редокса) и аккуратной последовательности реагентов, чтобы минимизировать кинетический барьер. Эффективность флотации сфалерита определяют: (I) pH-контроль вблизи 6–8, (II) корректная активация CuSO_4 (учёт форм $\text{Cu}^{2+}/\text{CuOH}^+$ и т. п.), (III) депрессия сопутствующих сульфидов, (IV) обеспечение «чистой» поверхности для сокращения времени индукции [40]. Примесный состав влияет на технологические свойства и отражается разным цветом минерала от светло-желтого для наиболее чистой по примесям разновидности ZnS (клеюфан) до темно-коричневого из-за массовой доли железа, которая может изменяться от 5 до 22% (марматит). Наличие в руде клейофана отрицательно влияет на контрастность технологических свойств при разделении галенита от сфалерита [22, 31]. Известно, что адсорбционная и флотационная активность сфалерита повышается в присутствии меди как примеси, либо при обработке медным купоросом в щелочной среде. Другие ионы тяжелых металлов также могут активировать флотацию сфалерита [72-74].

Возможно, одной из наиболее интенсивно исследуемых областей в обсуждаемый период было явление активации, наиболее характерное для активации сфалерита сульфатом меди. Фактически существует большое количество литературы по теме активации сфалерита сульфатом меди, что непонятно, остается ли эта область какой-либо дальнейшей заинтересованности. Годен и др. (1959) [75] предположили, что эта активация произошла в результате ионного обмена между Zn и Cu, приводящего к образованию CuS . Они обнаружили, что первые два слоя CuS образуются быстро, а после этого поглощение путем обмена Cu/Zn продолжается путем медленной параболической диффузии. Эта точка зрения до сих пор пользуется большой поддержкой. Они изучали активацию сфалерита радиоактивными ионами меди и дезактивацию комплексообразующими агентами, такими как цианид и аммиак. С тех пор многие исследовательские группы, включая группы,

возглавляемые, в частности, Финкельштейном и его коллегами из NIM/Mintek в Южной Африке [76], Ричардсоном и др. в Горном бюро США [77-80] опубликовали многочисленные работы по этой теме.

Значительные усилия были предприняты с использованием различных методов анализа поверхности, чтобы понять поверхностные реакции, происходящие на сфалерите во время активации сульфатом меди. Это привело к альтернативному предложению, что Cu^{2+} восстанавливается до Cu^{1+} и что это сопряжено с окислением S^{2-} до элементарной S, которая способствует флотации. Противоречивые результаты, полученные в лабораторных исследованиях и на растениях в этих исследованиях, были приписаны относительной роли растворенного кислорода, ионов Cu и тиолового собирателя. Некоторые эксперименты показали, что ионы Cu подвижны и диффундируют во внутреннюю часть частицы [81] и, следовательно, могут терять свою эффективность. Несколько противоречивая литература по этой теме еще раз подчеркивает, что лабораторные исследования часто далеки от реальности заводской практики, в которой работает очень сложная смесь минералов и ионов. Например, в ходе заводских испытаний сообщалось, что сульфат меди может приводить к образованию нежелательно устойчивой пены [82]. Также имеются многочисленные сообщения об активации сфалерита ионами свинца (возможно, гидроксидом свинца) или его подавлении коллоидами гидроксида цинка [83-85]. Гидроксид свинца также может активировать кремний, что является нежелательным так как это может приводить к выносу в пенный продукт минералов пустой породы [86]. Широкое использование сульфата цинка при свинцово-цинковой флотации направлено на предотвращение активации сфалерита ионами свинца, возникающими в результате окисления галенита [87].

Термодинамико-электрохимический разбор системы «сфалерит—Fe(II)» показывает, что действие FeSO_4 определяется совместным влиянием на химию пульпы (pH, ОБП) и на состояние поверхности ZnS. В слабощелочной области pH≈8 осадков $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не образуется, а $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOH}^+$ выступают потенциалопределяющими катионами, сдвигая ОБП и потенциал минерального электрода сфалерита в более восстановительную сторону; при переходе к pH=10–12 начинается выпадение $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При pH=10 рост концентрации FeSO_4 заметно снижает ОБП, тогда как при pH=12 влияние дозы на ОБП мало и доминирует осадкообразование. Во флотационных тестах это согласуется с кинетикой: при pH≈12 малые дозы FeSO_4 дают активирующий эффект (рост извлечения с тиоловыми коллекторами), тогда как при pH≈8 возможен противоположный тренд; следовательно, FeSO_4 — не «замена» CuSO_4 , а модификатор пульпы, для которого дозу, щелочность и тип/соотношение

коллекторов следует оптимизировать совместно. Рассчитанные реакции взаимодействия поверхности ZnS с гидролизными формами Fe(II) (Fe^{2+} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$) указывают на возможность формирования FeS-подобного слоя при одновременном переходе цинка в растворимые гидроксо-формы; часть путей при $\text{pH} \approx 10$ термодинамически благоприятна ($\Delta G < 0$). При этом важно разграничивать «термодинамически допустимые» и практически достижимые концентрации коллекторов: в щелочной пульпе хемосорбция комплексов FeX_2 и $\text{Fe}[(\text{RO})_2\text{PSS}]_2$ (на пирротиноподобной плёнке) требует завышенных активностей; в реальных условиях преобладают дисульфидные формы — X_2 для ксантогената и $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{—S—S—P}(\text{S})(\text{OR})_2$ для дитиофосфата — как физически адсорбированные компоненты слоя. Окисление тиол-анионов до дисульфидов идёт как кислородом, так и Fe(III)-содержащими видами, изменяя долю X_2 /дисульфида дитиофосфата в плёнке и тем самым кинетику; дополнительно учитывается различие растворимостей FeX_2 и $\text{Fe}[(\text{RO})_2\text{PSS}]_2$, которое сужает диапазон устойчивого присутствия комплекса железа (II) с дитиофосфатом в растворе относительно железа (II) с ксантогенатом [88].

Сопоставление термодинамики, электродных измерений и флотационных тестов задаёт практический профиль режима: при $\text{pH} \approx 8$ обработка Fe(II) формирует адсорбционный слой коллектора на ZnS (что подтверждается сдвигами потенциала минерала в растворах $\text{K}[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2]$ / $\text{Na}[(\text{RO})_2\text{PSS}]$, а при $\text{pH} = 10\text{--}12$ Fe(II) существенно перестраивает кинетику флотации; именно при $\text{pH} \approx 12$ и малых дозах FeSO_4 фиксируется рост начальных скоростей и/или предельного извлечения. Переход от ксантогената к диалкилдитиофосфату не меняет принципиально природу слоя на Fe-модифицированной поверхности (в практических концентрациях доминируют дисульфиды), но из-за различной растворимости комплексов $\text{FeX}_2/\text{Fe}[(\text{RO})_2\text{PSS}]_2$ сужает поле устойчивого присутствия последнего в жидкой фазе. Отсюда инженерная рекомендация: использовать смеси $\text{X}^- + (\text{RO})_2\text{PSS}^-$ и регулировать pH/Eh (ОВП) вместе с дозой FeSO_4 , чтобы поддерживать требуемую долю дисульфидных форм на модифицированной поверхности ZnS, избегая чрезмерного выпадения [89].

Свинцово-цинковые руды в большинстве случаев обогащают по схеме прямой селективной флотации. В первую очередь извлекают минералы свинца, подавляя при этом флотацию сфалерита. Сфалерит депрессируют по методу Шеридана – Гризволда. Далее проводят активацию сфалерита медным купоросом и ведут цинковую флотацию с депрессией пирита известью. Если в руде содержится большое количество кварца, его флотацию предотвращают депрессией жидким стеклом либо кремнефтористым натрием.

Селективную флотацию галенита так же проводят, используя в качестве депрессоров сфалерита и пирита цианид (2-100 г/т) и сульфат цинка (30-700 г/т). Флотацию галенита в большинстве случаев ведут при $\text{pH}=7-9$, создаваемого содой (100-300 г/т) либо известью. Сода, подаваемая в измельчение, является еще и вспомогательным реагентом для предотвращения активации сфалерита. Сульфат цинка и цианид чаще подают сразу в основную свинцовую флотацию, при этом нельзя допустить превышения расхода сульфата цинка, так как в этом случае он понизит флотируемость галенита [22, 90-93].

В работе [56] авторами показаны адсорбционные конфигурации и энергии ксантогената, ДТФ и ДТК на поверхности галенита в отсутствие воды. Согласно полученным данным, порядок значений энергии адсорбции составляет: для ДТФ -96,67 кДж / моль, ксантогената -80,93 кДж / моль и ДТК -55,21 кДж / моль. Учитывая расстояние взаимодействия, то ее длина между ДТФ и поверхностью галенита ($\text{S1-Pb1: } 2,997 \text{ \AA}$, $\text{S2-Pb2: } 2,853 \text{ \AA}$) является самой короткой, в то время как для ксантогената и ДТК они точно такие же, что свидетельствует о том, что взаимодействие ксантогената / ДТК с поверхностью галенита одинакова. Порядок энергии адсорбции для ксантогената и ДТК плохо согласуется с результатом взаимодействия при большом расстоянии. Причину можно объяснить структурными искажениями во время адсорбции, которые потребляют энергию.

В присутствии молекул воды – ксантогенат, дитиокарбамат и дитиофосфат сохраняют способность к адсорбции на поверхности предварительно гидратированного PbS (100). При этом гидратация усиливает взаимодействие ДТК с минералом, ослабляет адсорбцию ксантогената и практически не влияет на взаимодействие ДТФ с поверхностью галенита.

Расстояния между атомом S ксантогената/ ДТФ / ДТК и атомом Zn сфалерита составляют около 2,36–2,45 $\text{\AA}$, что близко к сумме атомных радиусов Zn и S, равной 2,37 $\text{\AA}$. Это означает, что между этими тремя реагентами и поверхностью сфалерита существует относительно сильное взаимодействие. Рассчитанные энергии адсорбции составляют – 87,63 кДж/моль, – 100,3 кДж/моль и – 60,49 кДж/моль соответственно, что предполагается как хемосорбция. Из рассчитанных результатов можно сделать вывод, что ксантогенат, ДТФ и ДТК могут флотировать сфалерит, что не соответствует результату флотации. Хорошо известно, что неактивированный сфалерит очень плохо реагирует на ксантогенат с короткой цепью [94, 95]. Кроме того, ДТФ и ДТК обычно используются для преимущественной флотации свинца при разделении свинца и цинка, и они показывают слабую собирательную способность по отношению к сфалериту.

Как правило, ксантогенат, ДТК и ДТФ не флотируют неактивированный сфалерит. Во-первых, собиратель с трудом электрохимически адсорбируется на поверхности сфалерита, поскольку чистый сфалерит является изолятором и непроводящим. Во-вторых, продукты растворимости (K_{sp}) этих трех собирателей с Zn^{2+} , относительно высоки, что не могло давать стабильный продукт в водной среде [96]. В-третьих, сфалерит демонстрирует относительно сильную гидрофильность, а естественная флотируемость слабая, что не благоприятствует адсорбции тиолового собирателя. Следовательно, модель адсорбции молекулы собирателя на поверхности сфалерита в отсутствие молекулы воды не подходит для моделирования реального процесса флотации. Результаты показывают, что следует учитывать влияние воды.

Углы контакта поверхности галенита и сфалерита с водой составляют 82° и 44° соответственно. Эти экспериментальные значения хорошо согласуются с результатами микрокалориметрии, согласно которым теплота смачивания для галенита и сфалерита составляет $2,0 \text{ Дж/м}^2$ и $4,04 \text{ Дж/м}^2$ соответственно. Результаты [56, 97] подтверждают, что сфалерит является более гидрофильным, чем галенит.

В работе Long X. и соавторы [56] также представлены результаты моделирования адсорбционных конфигураций и энергий взаимодействия ксантогената, дитиофосфата (ДТФ) и дитиокарбамата (ДТК) на поверхности сфалерита (ZnS) в условиях предварительной гидратации. Показано, что после адсорбции воды на сфалерите энергии адсорбции ксантогената, ДТФ и ДТК резко уменьшаются ($-5,83 \text{ кДж/моль}$, $-37,79 \text{ кДж/моль}$ и $-7,33 \text{ кДж/моль}$), что свидетельствует о том, что в присутствии воды не происходит хемосорбции на поверхности сфалерита и наличие молекул воды будут препятствовать адсорбции коллектора. ИК - Фурье-ATR спектры адсорбции этилового ксантогената на природном сфалерите подтвердили, что диэтилдиоксантогенид не был сформирован на неактивированном сфалерите [98]. Авторы в литературе [99] провели *ab initio* расчеты взаимодействия гидроксильного иона и этилового ксантогената на поверхности, легированного медью и чистого сфалерита, результаты показали, что адсорбция этилового ксантогената не может происходить на поверхности гидроксидированного сфалерита. Адсорбция воды может снизить электрохимическую активность атомов сфалерита Zn и S , и, следовательно, не способствует взаимодействию с ксантогенатом.

Свободный цианид также используется в качестве депрессора для подавления флотации сфалерита в свинцово-цинковых рудах в контуре флотации свинца, чтобы улучшить селективность флотации с ксантогенатом в качестве собирателя. Однако

подавляющее действие свободного цианида на сфалерит неэффективно по сравнению с пиритом. Исследование конкретного случая на цинково-свинцовом руднике Рош-Пинах [100] показывает, что максимальное снижение извлечения сфалерита с 37% до 28% было достигнуто путем добавления до 100 г/т NaCN с 50 г/т коллектора SNPX при pH 8,5. Механизм, с помощью которого цианид подавляет флотацию сфалерита, еще недостаточно изучен. Некоторые исследователи считали, что поверхность сфалерита может быть покрыта нерастворимым гидрофильным соединением $\text{Zn}(\text{CN})_2$ [72]. Хотя эта гипотеза не была подтверждена, существенное количество $\text{Zn}(\text{CN})_2$ выделяется при соотношении CN/Zn меньше 4, согласно исследованию видообразования цианидов [101, 102]. Спорные точки зрения были высказаны, когда XPS был использован для определения модификации цианида на поверхности сфалерита. Анализ XPS показал, что образующийся цианид цинка оставался в растворе, а не на поверхности сфалерита из-за слабого сродства между комплексами цианида металла и исходным минералом [103]. Предполагается, что комплексы ксантогената цинка отвечают за гидрофобность сфалерита при флотации ксантогенатом, чему способствует окисление сфалерита при положительных значениях потенциала пульпы [100]. Следовательно, понижение электрохимической активности свободного цианида может объяснить снижение его реакционной способности при флотации сфалерита [104].

Минералого-химические особенности также определяют флотоспособность. Так, примесные элементы в галените оказывают разнонаправленное влияние: Ag и Bi в целом повышают электрохимическое окисление/адсорбцию ксантогената и извлечение, тогда как Zn и Sb — снижают, что требует адаптации «диапазона» Eh, подбора коллекторов и, при необходимости, режима депрессии/активации в селективной схеме $\text{Pb} \rightarrow \text{Zn}$. Это подтверждает целесообразность связывать выбор реагентов и электрохимический режим не только с текстурой и степенью раскрытия, но и с легирующим составом PbS.

1.5 Практика переработки руд, содержащих значительные количества природного углеродсодержащего материала

Все большее вынужденное вовлечение в переработку разных промышленных типов руд, содержащих УМ, требует изучение состава и свойств УМ для управления технологическими свойствами данной вредной примеси.

Наличие природного углеродсодержащего материала затрудняет получение качественных флотоконцентратов, снижает эффективность обогащения разных промышленных типов руд, а также повышает упорность золотосодержащих руд к цианированию [105, 106]. Присутствие УМ в золотосодержащих рудах относит их к рудам двойной упорности при цианировании [107, 108].

Выявлены противоречивые данные как по составу УМ в рудах (остатки угля, графита, тяжелых нефтяных фракций), так и способах борьбы с природным углеродсодержащим материалом – подавление, либо предварительная флотация аполярными собирателями [107, 109-112]. Исследователи из Queen's University, Canada [108] показали, что природный углеродсодержащий материал многокомпонентный, состоит из остатков графита и угля, а также включений кварца и доломита; тонкодисперсное, в большей степени аморфное, чем кристаллическое. Проведены микроскопические исследования, которые выявили многофазность углеродсодержащего материала в виде графита, аморфного углерода (в том числе керогена) и других минералов [12, 108, 113, 114]. Однако характеристика углеродсодержащих минералов при флотации свинцово-цинковой руды изучалась редко.

В сульфидных рудах природный углеродсодержащий материал может включать гуминовые кислоты, но чаще всего он имеет значительные графитовые структуры с вариациями размеров кристаллитов, ориентации и степени разупорядоченности, а также поверхностные функциональные группы [115-117]. Моделированием и инструментальными методами исследования поверхности показано, что базальная плоскость графита имеет естественное гидрофобное состояние поверхности, в то время как торцевая плоскость имеет окисленные центры C-O-C, C=O др. [118-120].

Природный углеродсодержащий материал из разных типов сырья удаляют флотацией без флотореагентов, либо с минимальными их расходами. В реагентных режимах флотации сульфидных руд применяют бутиловый или амиловый ксантогенаты, которые окисляются и поставляют во флотационную систему молекулярную форму диксантогенид, который дополнительно активизирует флотацию УМ [11, 106, 121-125].

Авторами исследований [12] отмечено, что природный углеродсодержащий материал проявляет собственную флотационную активность и может частично замещать сульфиды в составе пенной фазы, тем самым снижая качество концентратов. Предварительная флотация аморфного углерода или его удаление гравитационным способом является обычной практикой [126-129]. Проблема присутствия органического углерода в руде рудника Red Dog была решена с помощью процесса предварительной флотации углерода. Процесс

предварительной флотации проводится только в присутствии вспенивателя. Гредель [11] изучал флотацию углерода в свинцово-цинковых углеродсодержащих сульфидных рудах рудника Century Mine (Zinifex) путём использования дизельного топлива в качестве собирателя и МИБК – пенообразователя. В случае золотых руд присутствие природных углеродсодержащих материалов влияет на извлечение золота при цианировании [12, 114].

Углеродсодержащие частицы (уголь, графитистые фазы) обладают низкой поверхностной свободной энергией и природной гидрофобностью, поэтому при тонком измельчении (обычно $<0,5$ мм) способны вовлекаться в пену даже без коллекторов: пенообразователь стабилизирует пенную фазу, а естественно гидрофобные зерна закрепляются на пузырьках и уносятся в пенный продукт. Данный режим используют как предварительном флотации углерода (pre-float) для снижения золы/минеральной примеси, но его эффективность ограничена: возрастает вовлечение шламов, чувствительность к окисленности поверхности и к режиму аэрирования/дозировке пенообразователя. Потому в промышленной практике чаще переходят к аполярным масляным коллекторам (керосин, дизель, алканы $C_{12}-C_{16}$) либо к их смесям с ПАВ, чтобы понизить межфазное натяжение «масло–вода», повысить скорость и селективность адсорбции на даже частично окисленной поверхности углерода. Такой подход даёт тот же «эффект естественной гидрофобности», но стабильнее и с меньшими расходами. Одиночные масляные коллекторы (керосин/дизель/додекан) традиционны, но на окисленных углях их диспергирование и закрепление хуже из-за избытка кислородсодержащих групп на поверхности ($-COOH$, $-OH$, $C=O$). Смеси «масло + ПАВ» (анионные/катионные/неионогенные) и эмульгированные масляные коллекторы существенно улучшают смачиваемость и адсорбцию: ПАВ снижают межфазное натяжение, формируют устойчивые масляные капли малого размера, уменьшают ζ -потенциал капель и предотвращают «уход» масла в поры, за счёт чего масло равномерно растекается по углеродной поверхности. Это позволяет либо удвоить выход при кратно меньших дозах масла, либо сократить расход масла на 40–70% при том же извлечении и меньшей зольности; показаны эффективные сочетания дизеля с алифатическими аминами, неионогенными этоксилатами (NPEO, $C_{12}EO_4$), а также смеси жирных кислот с топливным маслом. В ряде случаев смесь коллекторов выполняет и роль «собиратель+пенообразователь» (например, 4-додецилфенол + гексадекан), исключая отдельный ввод пенообразователя [130-132].

На молекулярном уровне фиксацию масляных/ароматических молекул на поверхности углерода УМ определяют дисперсионные (Ван-дер-Ваальсовы) и гидрофобные

взаимодействия; для ароматических компонентов (например, алкилфенолов) добавляются π - π -стэкинг с графитоподобными участками и водородными связями (через этоксильные/гидроксильные группы у неионогенных ПАВ) с кислородсодержащими центрами угля. Смешанные системы «аполярное масло + полярный ко-коллектор/ПАВ» проявляют синергизм: полярная «головка» якорится на «активных» участках (оксигруппы, дефекты), а длинная углеводородная «хвостовая» часть обеспечивает сплошное гидрофобное покрытие; при этом суммарная энергия межфазного поверхностного натяжения падает, контактный угол растёт, а вероятность столкновения и прилипания «пузырёк-частица» увеличивается. Эти эффекты подтверждены как молекулярным моделированием (MD/DFT), показывающим энергетически выгодную физическую сорбцию неионогенных ПАВ на углеродной матрице, так и энергетическим разложением поверхностной энергии по Оуэнса–Вендта–Рабея–Кейлбле, где при адсорбции аполярных/ароматических реагентов снижается полярная составляющая γ^d и возрастает дисперсионная, что коррелирует с ростом флотоактивности. Практически важна и микромеханика «пузырек-частица»: уменьшение межфазного натяжения и формирование более тонкой упругой масляной плёнки на углеродной поверхности повышают коэффициент столкновений и коэффициент фиксации, а значит — начальные скорости флотации углерода [133].

Разделение свободной поверхностной энергии на дисперсионную и полярную части показывает, насколько поверхность «естественно гидрофобна»: низкая полярная доля → углерод легко всплывает даже «на одном пенообразователе»; рост полярной доли (окисление, $-\text{OH}/-\text{COOH}$) требует перехода к аполярному собирателю + ПАВ/эмульгированию, чтобы восстановить гидрофобизацию и стабильное прилипание пузырька. Для оценки берут контактные углы и считают свободной поверхностной энергии по Оуэнса–Вендта–Рабея–Кейлбле или Ван-Осса–Чаудхури–Гуда — выбор методики фиксируют в протоколе, чтобы серии были сопоставимы [134, 135].

Роль физически сорбированных форм собирателя (ФСС) в элементарном акте флотации: микрокапли/ассоциаты, десорбируясь с частицы на поверхность пузырька, быстро растекаются по границе «газ-жидкость», создают поток Марангони и ускоряют удаление жидкой прослойки, тем самым сокращая время индукции и повышая вероятность закрепления частицы, даже когда контактный угол мал и «термодинамическая» гидрофобность низкая. В работе Кондратьева С.А. [136] объясняется, почему длина углеводородного хвоста даёт немонотонный эффект: рост до $\approx \text{C}_{12}$ усиливает поверхностную активность и скорость растекания, а слишком длинные хвосты тормозят растекание из-за

когезии цепей. Объясняется «собирательное» действие пенообразователей: они не столько повышают гидрофобность, сколько убирают кинетический барьер (сокращают индукционное время). Для смесей собирателей зафиксирован синергизм, когда минимумы поверхностного натяжения смеси совпадают с максимумами извлечения — практический критерий подбора пар «ионогенный + неионогенный/аполярный». Ключ к селективности — баланс плотности хемосорбции и силы физической сорбции: «голодный» режим химически сорбируемого коллектора на целевом минерале + достаточная активность ФСС даёт рост извлечения при контролируемом качестве.

Природный углеродсодержащий материал обладает высокой флотоактивностью, несмотря на данный факт УМ пытаются депрессировать полимолекулярными соединениями, как природного происхождения (производные углеводов), так и синтезированными (полиэтиленоксиды и полиакриламида). Вместе с тем устойчивого эффекта депрессии не достигнуто [13, 137-139]. Современный обзор [140] по природным и модифицированным биополимерам показывает, что углеродсодержащие фазы из-за исходной гидрофобности и физической природы всплытия устойчиво вовлекаются в пену даже без коллекторов, тогда как полисахариды (карбоксиметилцеллюлоза, гуаровая и ксантановая камеди, а также окисленные крахмалы) дают недифференцированную адсорбцию: они заметно «сажаются» и на сульфиды, ухудшая селективность и снижая извлечение целевых минералов; эффект сильно зависит от pH, ионной силы и состава катионов (Ca^{2+} и др.) в воде оборота, что делает режим нестабильным и труднопроизводимым в промышленности; при попытках повысить «силу» депрессора химической модификацией (больше карбоксильных групп) селективность обычно падает, потому что растёт неспецифическая адсорбция на сульфидных поверхностях; для тонких углеродсодержащих частиц дополнительно доминируют кинетика и механическое вовлечение, с которыми полимерная пленка справляется слабо. В сумме литература указывает: ставка на депрессию природного углеродсодержащего материала биополимерами — малоэффективна как базовая стратегия; рациональнее удалять углерод «в голове» (технологическая схема) (предварительная флотация).

Ли С. и соавторы [108] отмечают противоречие между количеством закрепившегося аполярного собирателя и интенсивности флотации. При флотации углерода из очень сложной руды керосин приводил к более высокому извлечению и более высокой скорости флотации, чем трансформаторное масло. Анализ поверхностных соединений ИК-Фурье спектроскопией продемонстрировал более сильное взаимодействие между трансформаторным маслом и поверхностью угля по сравнению с керосином.

Минералогический анализ свинцово-цинковой руды месторождения Дуншэнмяо (Китай) показал высокое содержание углерода (5,33%), представленного в основном тонкодисперсным графитом. Этот графит характеризуется сложной симбиотической связью с другими минералами и крайне мелкими размерами частиц ($<0,001$ мм), что делает его выделение при измельчении и традиционной депрессии практически невозможным. Попытки освободить галенит и сфалерит из ассоциации с графитом за счёт увеличения степени измельчения не привели к существенному повышению извлечения в пенный концентрат.

Исследование подтвердило, что графит загрязняет как свинцовый, так и цинковый концентраты, снижая их качество. В связи с этим был реализован подход с предварительной флотационной декарбонизацией, позволивший значительно снизить содержание УВ до основной флотации. В модернизированной технологической схеме также применена рентгеновская предконцентрация мелкодробленной руды и флотация в пневматических флотомашинах. Это обеспечило достижение высоких показателей: 65,34% Pb (извлечение 70,64%) и 45,61% Zn (извлечение 89,98%).

Таким образом, при переработке углеродсодержащих свинцово-цинковых руд наиболее эффективным решением является не депрессия УВ, а предварительная селективная флотация графитоподобных компонентов, позволяющая не только повысить качество и извлечение целевых минералов, но и снизить расход реагентов и нагрузку на измельчение [141].

Изучение адсорбционной активности поверхности сульфидов и углеродсодержащих материалов в сопоставимых условиях остается актуальной задачей исследований.

Одним из наиболее чувствительных методов определения кислотно-основной природы активных центров является индикаторный метод Гаммета, основанный на адсорбции органических соединений с известными значениями pK_a . Этот метод позволяет количественно охарактеризовать типы и плотность донорно-акцепторных участков на поверхности — таких как кислоты и основания Льюиса и Бренстеда. Так, в диапазоне pK_a 0,0–3,5 преимущественно фиксируются кислотные центры Бренстеда, а при $pK_a > 7$ начинают проявляться основные центры Бренстеда и кислоты Льюиса. Это разнообразие функциональных групп на поверхности влияет на механизм взаимодействия с молекулами воды и коллекторов, включая десорбцию, перенос заряда, образование водородных и координационных связей [142]. В случае галенита и сфалерита, согласно данным литературы, наблюдается ограниченное количество таких центров, что делает их поведение

в процессе флотации более предсказуемым. Напротив, углеродсодержащие включения, особенно аморфного и графитоподобного типа, обладают широкой гаммой активных участков, включая C–ОН, C–O⁻, COOH и даже C⁺ центры, обуславливающих высокую адсорбционную способность по отношению к любым органическим реагентам независимо от их ионной природы. Как результат, углеродсодержащее вещество проявляет собственную флотационную активность, затрудняя селективное извлечение целевых минералов в пенный концентрат флотации [143, 144].

В монографии [145] показано, что адгезионные свойства аполярных собирателей возрастают с увеличением молекулярной массы и соответственно вязкости аполярного реагента. Рекомендовано с ростом вязкости раствора реагента для достижения максимального извлечения природногидрофобных минералов и веществ увеличивать продолжительность перемешивания с аполярным собирателем и снижать его расход.

Несмотря на многолетние исследования представления о составе природного углеродсодержащего материала, его технологических свойствах при флотации противоречивы. А вот негативные последствия для технологических показателей флотации, металлургии признаются однозначно.

Выводы к главе 1

1) Минерально-сырьевая база полиметаллических сульфидных руд ухудшается: в переработку всё чаще вовлекаются руды с низкой исходной массовой долей целевых минералов, сложного минерального состава, присутствием вредных примесей, тонкой дисперсностью рудных минералов и тесным взаимопроращением рудных и породных минералов, что отражается на снижении технологических показателей переработки. При этом отмечена необходимость вовлечения в переработку труднообогатимых сульфидных руд для поддержания уровня промышленного производства цветных металлов.

2) Основные промышленные минералы свинца – галенит (PbS) и цинка - сфалерит (ZnS), на которые приходится подавляющая часть мировых запасов свинца и цинка. Свинец, цинк относятся к основным видам стратегического минерального сырья. Минералы свинца в зависимости от зернистости извлекаются гравитацией и флотацией, сфалерит – флотацией. Сфалерит в зависимости от качественно-количественного наличия изоморфных примесей,

либо тесного срастания, вплоть до твердых растворов с сульфидами имеет несколько модификаций, обладающих отличными технологическими свойствами.

3) Применяются три варианта технологических схем флотации: прямая селективная, коллективно-селективная и частично-коллективно-селективная с межстадиальным обогащением.

4) Основными собирателями сульфидов являются сульфгидрильные соединения. Теоретические расчеты адсорбции показывают, что большим сродством к галениту обладают дитиофосфаты и ксантогенаты, для сфалерита – длиноцепочечные ксантогенаты. Как правило, для флотоактивности сфалерита требуется активация сульфатом меди в высокощелочной известковой среде.

5) Наличие в руде природного углеродсодержащего материала затрудняет получение качественных флотоконцентратов, снижает эффективность обогащения разных промышленных типов руд флотации. Значительно осложняется металлургическая переработка сульфидных, золотосульфидных концентратов, содержащих УМ. В научной периодике применяются разные термины – углеродистое вещество, углеродистый материал, органический углерод, углистое вещество, углерод, тонкодисперсный графит и др. Состав и свойства углеродсодержащего материала достаточно хорошо изучены для золотосодержащих руд, для УМ из свинцово-цинковых руд подобной информации недостаточно. Увеличение степени измельчения руд для раскрытия сростков галенита и сфалерита с тонкодисперсным графитом и его селективным выделением не привели к повышению технологических показателей его селективной флотации в пенный концентрат.

6) Для углеродсодержащих промышленных типов выявлены два направления схемных решений флотации: (I) предварительное удаление УМ («углеродная» флотация) до основного цикла флотации; (II) депрессия УМ полимолекулярными соединениями, как природного происхождения (производные углеводов), так и синтезированными (полиэтиленоксиды и полиакриламиды) по фронту основной и контрольной флотаций. Анализ поверхностных соединений ИК-Фурье спектроскопией продемонстрировал более сильное взаимодействие между трансформаторным маслом и поверхностью угля по сравнению с керосином. При этом при анализе научных публикаций научного обоснования выбора схемного решения не выявлено.

7) Исследования химического состава, физико-химических свойств, поверхностных явлений, влияющих на контрастность технологических свойств природного углеродсодержащего материала, галенита и сфалерита являются актуальными и новыми

научными задачами. Разработка рациональной технологической схемы и реагентного режима флотационного обогащения труднообогатимой углеродсодержащей полиметаллической сульфидной руды – актуальная научно-практическая проблема.

ГЛАВА 2 Объекты, методы и методики исследований

2.1 Объекты исследований

Объектами исследования выступают мономинералы галенита, сфалерита, свинцово-цинковая руда месторождения Шалкия (Республика Казахстан) в составе которого присутствует природный углеродсодержащий материал. Нами исследованы 4 образца углеродсодержащих материалов разной природы, представляющие собой монофазное вещество – древесный уголь (образец 1 W_C), полученный пиролизом для бытовых целей, активный уголь марки «АУ» (образец 2 A_C) – тонкодисперсный порошок черного цвета, получаемый путем размола активных гранулированных углей, полученных из каменных углей, выполняет роль сорбента органических флотореагентов в цикле десорбции перед селекцией коллективных концентратов флотации; монофазный минерал – графит (образец 3 G_C), который по мнению группы исследователей (Сим и др., 2022), составляет основу природного углеродсодержащего материала УМ и определяет флотоактивность УМ [120].

2.1.1 Подготовка проб руды, галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов к исследованиям

Пробоподготовительный цикл выполнен по поточной линии: щёковая дробилка — пластинчатый питатель – роторный делитель проб (RSD), всё оборудование производства Rocklabs. На первой стадии материал дробили в щёковой дробилке Boyd Mark III со сложным качанием подвижной щеки; рабочий зазор устанавливался 2 мм, что обеспечивало равномерное измельчение твёрдой руды и ограничение доли непродробленных кусков. Дроблёный продукт из приёмного бункера дозированно подавался на деление через пластинчатый (лотковый) питатель, который формировал стабильный поток и исключал «залповые» подачи. Далее поток поступал в делитель Rotary Sample Divider (RSD), где проба автоматически распределялась на три части с заданными долями 1/2, 1/4 и 1/4 (аналитическая, контрольный дубликат, архив). Такое построение сухой пробоподготовительной линии минимизирует ручные операции, снижает риск перекрёстного загрязнения и повышает представительность получаемых проб. Принципиальная схема рудоподготовки и общий вид оборудования приведены на рисунке 2.1 и 2.2 соответственно.

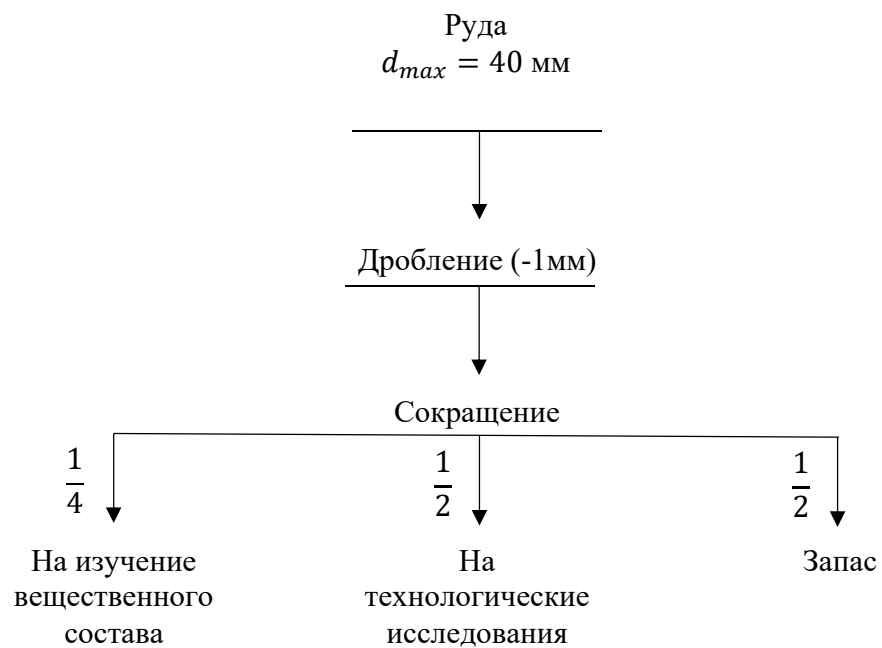


Рисунок 2.1 – Схема подготовки проб к исследованиям



Рисунок 2.2 – Дробильная установка Rocklabs Ltd с сократителем RSD

Монофазные углеродсодержащие образцы измельчались вручную в агатовой ступке, затем с применением набора сит на механическом классификаторе (ротапе), из каждого образца выделена узкая фракция -71 +41 мкм для анализа элементного состава, удельной поверхности и проведения исследований.

Исследован УМ, выделенный из свинцово-цинковой руды (образец 4 S_C) месторождения Шалкия. Для выделения природного углеродсодержащего материала из руды усредненная проба руды массой 10 кг измельчалась в стрежневой мельнице Knelson Gravity Solutions при отношении Т:СТ:Ж=1:6:0.7 до содержания 35-40% контрольного класса 71 мкм, затем пульпа поступала на гравитационное обогащение на винтовом шламовом сепараторе ШВ 500 при расходе воды 3 л/мин. Легкая фракция флотировалась на естественной щелочности в отсутствии флотореагентов, пенный продукт высушивался на воздухе при комнатной температуре. Сухой УМ подвергали ручному перемешиванию в агатовой ступке до однородного состояния, затем с применением набора сит на ротапе, из каждого образца выделена узкая фракция -71 +41 мкм для анализа элементного состава, удельной поверхности и проведения исследований.

2.1.2 Подготовка аншлифов-брикетов

Для последующих микроскопических и минералогических исследований из отобранных навесок руды изготавливали аншлифы диаметром 30 мм. Навески равномерно перемешивали с мелкодисперсным графитовым порошком (антифлокулянт) в малой доле, достаточной для предотвращения агрегирования частиц и равномерного распределения зерна по сечению брикета.

Смесь засыпали в чистую пресс-форму Ø 30 мм и проводили вакуумное импрегнирование эпоксидной смолой EpoFix на импрегнаторе Struers CitoVac: образцы выдерживали под вакуумом до прекращения выделения пузырьков, затем вакуум снимали и формы оставляли до полного отверждения при комнатной температуре на горизонтальной поверхности.



Рисунок 2.3 – Импрегнатор для удаления пузырьков воздуха при изготовлении брикетов Struers CitoVac



Рисунок 2.4 – Образцы аншлифов-брикетов

Отверждённые брикеты выводили на плоскость и доводили до оптически гладкого состояния на шлифовально-полировальной системе Struers RotoPol 35 с держателем Struers PmdForce 20. Применялась стандартная цепочка: грубое шлифование с поэтапным уменьшением зернистости абразива → тонкое шлифование → полирование на тканевых кругах алмазными водными суспензиями (типично 6–3–1 мкм) с последующим финишным полированием коллоидной SiO_2 (~0,25 мкм) до получения ровной зеркальной поверхности без рельефа и рисок. Между стадиями образцы и расходные материалы промывали водой,

исключая перенос крупного зерна; перед финишем поверхность дополнительно обезжиривали.



Рисунок 2.5 – Станок шлифовально-полировальный RotoPol 35, оснащенный держателем образцов PmdForce (производитель Struers)

Поверхность аншлифов покрывали тонкой углеродной плёнкой (~10–20 нм), обеспечивающей электрическую проводимость и тем самым устраняющей накопление заряда при электронно-зондовых исследованиях, на установке SPI Carbon Coater. Качество подготовки контролировали в отражённом свете (плоскостность, отсутствие пор/раковин, равномерность распределения зерна, отсутствие подтёков смолы и остаточных рисок).



Рисунок 2.6 – Установка SPI Carbon Coater для напыления углерода

2.2 Методы и методики исследования

2.2.1 Методы изучения вещественного состава руды

Изучение вещественного состава технологической пробы проводилось с использованием комплекса различных методов, включая визуальные и оптические минералогические исследования, рентгеноспектральный микроанализ, электронную микроскопию, рентгеноструктурный фазовый, химический, рентгеноспектральный, атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический методы с индуктивно-связанной плазмой, ситовой анализ с оценкой распределения основных контролируемых компонентов по классам крупности, фазовый анализ меди, железа и серы, автоматический минералогический анализ с определением состава основных минералов.

Для оптических методов исследований использовалась аппаратура фирмы «Nikon»: поляризационный микроскоп ECLIPSE LV100-POL, оптический стереомикроскоп SMZ-1500, оснащенный цифровой фотомикрографической системой DS-5M-L1, и стереомикроскоп SMZ-645.

Гранулометрический состав представительной навески пробы свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия был определен мокрым ситовым анализом стандартным набором лабораторных сит (ГОСТ 3584-72), а также с применением седиментационного

анализа для получения классов крупности менее 44 мкм [146]. После сушки определяли выход каждого класса крупности взвешиванием на лабораторных весах марок MW-T 150x0,001g и CASBEE 1200x0.1g (сертифицированы Госстандартом РФ)

Анализ минералов с использованием комплекса MLA 650, который включает в себя сканирующий электронный микроскоп (SEM) FEI Quanta 650, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа EDAX. Для анализа были подготовлены образцы аншлифов и брикетов из классифицированного по крупности материалов. Поверхность образцов была просканирована электронным пучком, генерируя вторичные и обратно рассеянные электроны. Далее с помощью программного обеспечения были идентифицированы минеральные фазы и установлена их распределение в образце. Результаты анализа использованы для создания детальных карт распределения минеральных фаз.



Рисунок 2.7 – автоматизированный минералогический комплекс MLA на базе сканирующего электронного микроскопа (SEM) FEI Quanta 650

2.2.1.2 Рентгено-флуоресцентный анализ для определения элементного состава руды, мономинералов и углеродсодержащих образцов

Количественный анализ образцов выполнялся на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном анализаторе ElvaX Light SDD. Метод РФС (рентгено-флуоресцентная спектрометрия) основан на возбуждении атомов пробы первичным рентгеновским излучением с последующей регистрацией их характеристического флуоресцентного излучения. Энергии линий эмиссии индивидуальны для каждого элемента, поэтому по положению пиков идентифицируют элементы, а по их интенсивности – определяют массовые доли. Регистрация спектра ведётся кремниевым дрейфовым детектором (SDD) с высоким энергетическим разрешением; обработка включает коррекцию фона и матричных эффектов с использованием алгоритмов, предусмотренных программным обеспечением прибора (калибровка по стандартам и/или расчёт по фундаментальным параметрам – в соответствии с рабочей методикой).

Параметры прибора (ElvaX Light SDD): диапазон измеряемых энергий рентгеновского излучения 1,0–30,0 кэВ; напряжение на рентгеновской трубке 4–50 кВ (шаг 0,1 кВ); диапазон тока 0–100 мкА (шаг 0,2 мкА). Режимы возбуждения (напряжение/ток/время измерения) и последовательность измерений подбирались в соответствии с заданной программой анализа и требованиями к точности для исследуемых элементов. Подготовка образцов, геометрия измерений и контроль качества (повторные измерения/контрольные образцы) выполнялись согласно принятой лабораторной процедуре. Внешний вид спектрометра приведены на прилагаемом рисунке 2.8.



а)

б)

Рисунок 2.8 – Рентгено-флуоресцентный спектрометр

2.2.2 Методы изучения мономинералов и углеродсодержащих образцов

2.2.2.1 Измерение удельной поверхности галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов

Удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Nova 2200E (Quantachrome). Навеску 0,3–1,0 г дегазировали в вакууме/потоке инертного газа при 120–300 °С до постоянной массы, затем при 77 К регистрировали изотерму адсорбции–десорбции N_2 с калибровкой «мёртвого объёма» He и контролем герметичности. $S_{БЭТ}$ рассчитывали по многоточечной модели БЭТ из линейной области $P/P_0 \approx 0,05–0,30$ с положительным перехватом (критерии Rouquerol), используя мономолекулярную ёмкость V_m и стандартную площадь на молекулу N_2 (0,162 нм²); корректность аппроксимации проверяли визуально, результаты приводили в м²/г как среднее $\pm$ SD по повторам.

Зольность образцов определена по методике ГОСТ 11022-95, температура сжигания в муфельной печи 840 °С [147].

2.2.2.2 Определение содержания общего углерода, водорода, азота, кислорода, серы и кислорода

Определение содержания общего углерода, водорода и азота выполняли по ГОСТ 32979–2014 на элементном анализаторе LECO CHN-628. Навеску воздушно-сухой, тонкоизмельчённой и гомогенизированной пробы (обычно 50–100 мг) герметизировали в оловянных капсулах и подвергали высокотемпературному сжиганию в потоке кислорода. Образующиеся газы разделяли и регистрировали: CO_2 и H_2O — инфракрасными детекторами, азот — после восстановления NO_x до N_2 детектировали по теплопроводности (TCD). Массовые доли C, H, N рассчитывали относительно многоточечной калибровки по сертифицированным стандартным образцам, результаты приводили в мас. % на заданной основе (воздушно-сухая; при необходимости выполняли пересчёт на сухую/рабочую).

Определение содержания S (общая сера) по ГОСТ 2059-95 (дополняющий стандарт) [148].

Суть метода. Навеску пробы сжигают при высокой температуре в кислороде; образующийся SO_2 измеряют инфракрасным детектором, по отклику рассчитывают массовую долю общей серы.

Кислород определяли по методике ГОСТ 2408.3–90 [149].

Определение содержания диоксида углерода проводили по методике ГОСТ 13455-91 [150].

2.2.2.3 Инфракрасная спектроскопия для определения состава углеродсодержащих образцов

ИК-спектроскопия регистрирует поглощение электромагнитного излучения молекулами на частотах, соответствующих колебательно-вращательным переходам. В отличие от УФ-видимой области (электронные переходы) здесь возбуждаются нормальные колебания — растяжения и деформации связей. Набор частот этих мод определяется массами атомов, силовыми константами связей и симметрией, поэтому спектр содержит как полосы функциональных групп ($\approx 4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), так и «область отпечатка пальца» ($\approx 1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$), уникальную для конкретного строения. Рабочий диапазон ИК для аналитики охватывает ближнюю, среднюю и дальнюю области (приблизительно 0,78–2,5; 2,5–25; 25–1000 мкм соответственно), в минералогии чаще используется средний ИК ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) [151–153].

Пучок излучения вводят в призму с высоким показателем преломления (n_1) под углом, превышающим критический. На границе «призма–образец» ($n_2 < n_1$) возникает затухающая волна, которая проникает в образец на малую глубину и частично поглощается его колебательными модами. Детектор регистрирует снижение интенсивности отражённого луча на частотах собственных колебаний материала.

Глубина проникновения затухающей волны (d_p) определяется оптикой узла и рассчитывается по приближённой формуле:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}, \quad (2.1)$$

где λ — длина волны в вакууме, θ — угол падения внутри кристалла ATR, n_1 — показатель преломления кристалла, n_2 — показатель преломления образца. Типичные значения d_p в среднем ИК — десятые доли до нескольких микрометров (зависят от λ , θ , пары n_1/n_2). Чем выше n_1 и больше θ , тем мельче глубина зондирования — полезно для сильно поглощающих/проводящих поверхностей [154–156].

Инфракрасная (ИК) спектроскопия была использована для идентификации молекулярного состава углеродсодержащих образцов. Измерения проводили на двухлучевом спектрофотометре Specord M-80 (производитель Carl Zeiss), оснащённом монохроматором Эберта и дифракционными решётками для спектрального разложения. Подготовку пробы выполняли следующим образом: природный углеродсодержащий материал аккуратно истирали в агатовой ступке до получения однородного тонкодисперсного порошка, после чего небольшую порцию порошка смачивали двумя каплями бутанола и полученную суспензию равномерно наносили тонким слоем («накатывали») на стекло KBr. Такой способ подготовки обеспечивает плотный и равномерный контакт частиц с оптическим окном и минимизирует рассеяние, что важно для корректной записи спектра в режиме пропускания.

Спектры регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в режиме пропускания (Т, %) при параметре накопления ИТ = 3. Первичную обработку, включая представление спектров и дальнейшую интерпретацию полос поглощения, выполняли с использованием программного обеспечения Soft Spectra [157-159]. Полученные ИК-спектры применялись для качественного установления присутствия функциональных групп, характерных для исследуемых углеродсодержащих фаз.

2.2.2.4 Рентгено-фазовый анализ для определения минеральных фаз природного углеродсодержащего материала

Структурные характеристики природного углеродсодержащего материала были определены с помощью рентгеновской дифракции (XRD; Rigaku, MiniFlex 600) (рисунок – 2.9) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ ($\text{Cu}(k\lambda 1) = 1,54059\text{ \AA}$) излучения при 40 кВ и 15 мА. Условия проведения измерений: диапазон 2θ - от 3° до 100° со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ и шагом $0,01^\circ$; для расшифровки использовалась база данных PDF-2, 2024.



Рисунок 2.9 – Настольный рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 (XRD)

2.2.2.5 Рамановская спектроскопия для определения структурной характеристики природного углеродсодержащего материала

Измерения выполнены на рамановском микроскопе серии *Thermo Scientific DXR* в конфокальной схеме. Образцы (шлифы/порошки) подготавливали стандартно с очисткой поверхности перед съёмом. Спектральную шкалу калибровали по кремнию (линия $520,7 \text{ см}^{-1}$). Первичную обработку выполняли в фирменном ПО: удаление космических всплесков, вычитание фоновой флуоресценции, сглаживание и нормировка. Для углеродсодержащего вещества идентифицировали полосы D ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) и G ($\sim 1580\text{--}1605 \text{ см}^{-1}$) с аппроксимацией профилей и расчётом показателей I_D/I_G и положения $\nu(G)$, D' ($\sim 1620 \text{ см}^{-1}$). Итоговые значения приводили как среднее по нескольким точкам с оценкой разброса.

2.2.2.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для определения поверхностного элементного состава углеродсодержащих образцов

РФЭС применена для узкой фракции $-71 +41 \text{ } \mu\text{m}$ образцов с целью определения элементного состава поверхностного слоя на глубине 2 нм углеродсодержащих образцов и определения состояния кислорода и углерода, и графита. Использован рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI5000VersaProbeII (ULVAC-PHI). Источник возбуждения – монохроматизированное Al K α излучение ($h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$) мощность –50 Вт, диаметр 200 мкм. Фиксировали интегральные интенсивности следующих линий: C 1s, O 1s, Si 2s, Mg 1s, Al 2p, Ca 2p, Zn 2p, F 1s, Pb 4d5, Fe 2p, K 2p, Na 1s, S 2s, F 1s и N 1s. Энергии связи ($E_{\text{св}}$) фотоэлектронных линий (C 1s, O 1s) определяли по спектрам высокого разрешения, ВР снятым при энергии пропускания анализатора 23,5 эВ с шагом 0,2 эВ. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца и с добавлением асимметрии для пиков C 1s от sp^2 атомов углерода. Калибровка шкалы энергии связи, $E_{\text{св}}$, проведена по Au4f – 83.96 эВ и Cu2p3 – 932.62 эВ.



Рисунок 2.10 – рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI5000VersaProbeII (ULVAC-PHI)

2.2.2.7 Калориметрический метод измерения теплот смачивания ($\Delta_{\text{смН}}$) галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов в воде при 298,15 К

Энтальпии растворения твёрдых образцов ($\Delta_{\text{смН}}$) определяли при 298,15 К на полуадиабатическом калориметре растворения ТАМ III. Навески твёрдой фазы перед опытом сушили под вакуумом в присутствии P_4O_{10} при пониженном давлении (≈ 10 мм рт. ст.) в течение 3 суток. Для запуска процесса растворения навеску вводили в 100 мл бидистиллированной воды непосредственно внутрь калориметрической ячейки (через ампулу-дозатор/вводное устройство), после чего регистрировали тепловой отклик до достижения изотермического плато. Каждое определение выполняли сериями из нескольких повторов; обработку проводили по стандартной схеме ТАМ III: базовая линия $\rightarrow$ интегрирование теплового эффекта $\rightarrow$ пересчёт на грамм вещества с учётом точной массы навески и теплоёмкости ячейки.



Рисунок 2.11 – калориметр растворения ТАМ III

Калибровка и валидация. Процедуры калибровки теплового канала и валидации измеренных тепловых эффектов (электрическая/химическая калибровка, проверка стабильности базовой линии, оценка воспроизводимости) выполнялись в соответствии с описанием в литературе [160] и применялись без изменений для данной постановки растворения.

Примечания: (I) перед запуском контролировали тепловой дрейф ячейки; (II) время термостатирования до и после ввода навески подбирали так, чтобы обеспечить стабильный базовый участок; (III) для серийных определений использовали одинаковую гидродинамику перемешивания и процедуру ввода навески.

2.2.2.8 Адсорбция индикаторов Гаммета для определения активных кислотных и основных центров на поверхности галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов

Для прямого определения кислотно-основных активных центров Льюиса и Бренстеда на поверхности используют набор индикаторов Гаммета с различными значениями pK_a [161-163].

Согласно Танабе К. [164] о наличии основных центров Льюиса (доноры электронов), содержащих неподеленную электронную пару и способных к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды, указывает селективная адсорбция индикаторов Гаммета с отрицательным значением pK_a . Для кислотных центров Бренстеда характерна селективная адсорбция индикаторов с pK_a 1-7 за счет поверхностных ОН-групп, которые являются акцепторами электронов при донорно-акцепторных взаимодействиях с водой. На присутствие на поверхности основных центров Бренстеда (поверхностные ОН-группы являются донорами электронов) указывает адсорбция индикаторов с pK_a 7-14. Кислотным центрам Льюиса (имеют атомы со свободной орбиталью, способные к акцептированию гидроксильной группы с диссоциативной адсорбцией воды; акцепторы электронов) соответствует селективная адсорбция индикаторов с $pK_a \geq 14$.

В таблице 2.1 приведены характеристики индикаторов Гаммета, использованных для определения типа кислотно-основных центров на поверхности исследований углеродсодержащих образцов на основе адсорбции индикатора Гаммета.

Таблица 2.1 – Характеристика индикаторов Гаммета для определения типа кислотно-основных центров

Индикатор	Формула	Молекулярная масса,	λ , нм	pKa	Тип активных центров
Динитроанилин	$C_6H_5N_3O_4$	183,12	340	-4,40	основание Льюиса
Бриллиантовый зеленый	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	482,6	610	1,3	кислота Бренстеда
Бромфеноловый синий	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	669,97	590	4,1	
Бромкрезоловый пурпурный	$C_{21}H_{16}Br_2O_5S$	540,22	590	6,4	
Бромтимоловый синий	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	624,39	610	7,3	основание Бренстеда
Индигокармин	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	466,36	610	12,8	
м-Динитробензол	$C_6H_4N_2O_4$	168,11	240	16,8	кислота Льюиса

Растворы индикаторов концентрацией 10^{-4} моль/л приготовлены на водно-спиртовой основе (60:40). В адсорбционных исследованиях использованы углеродсодержащие образцы узкой фракции -71 +41 мкм.

Метод для количественного определения преобладающего типа кислотно-основных центров основан на изменении поглощения характеристической полосы индикатора Гаммета с соответствующим pKa после перемешивания с углеродсодержащим образцом в течение 2-х часов в сравнении с холостой пробой. Холостая проба предполагает кондиционирование навески углеродсодержащего образца с дистиллированной водой в течение 2-х часов, после чего воду аккуратно декантируют, в жидкую фазу добавляют индикатор с тем же значением pKa для создания равнозначной концентрации индикатора и измеряют интенсивность поглощения характеристической полосы. Концентрация поверхностно-активных центров определенного типа, эквивалентная количеству адсорбированного цветного индикатора g_{pKa} , рассчитана по формуле:

$$g_{pKa} = \frac{C \cdot V}{I_0} \cdot \left(\left| \frac{I_0 \cdot I'}{m \cdot s} \pm \frac{I_0 \cdot I_{bl.s}}{m_{bl.s} \cdot s} \right| \right) \quad (2.2)$$

где g_{pKa} – количество индикатора, адсорбированного на поверхности образца, моль/м²;

C – концентрация раствора индикатора, моль/мл;

V – объём раствора индикатора, мл;

s – удельная поверхность углеродсодержащего образца, м²/г;

m, $m_{bl.s}$ – масса навески в основном и холостом опыте, г;

I_0 , I' , $I_{bl.s}$ – интенсивность поглощения исходного раствора индикатора, после взаимодействия с образцом углеродсодержащего вещества, в холостом опыте, соответственно, Abs.

Спектрофотометр UV-VIS-NIR Cary 6000i, производства Agilent Technologies (США), с диапазоном длин волн от 175 до 1800 нм применен для контроля интенсивности поглощения характеристической полосы индикатора до и после взаимодействия с углеродсодержащим образцом (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 – УФ спектрометр UV-NIS Cary 6000i

На рисунке 2.13 приведен пример определения интенсивности природного углеродсодержащего материала из свинцово-цинковой руды

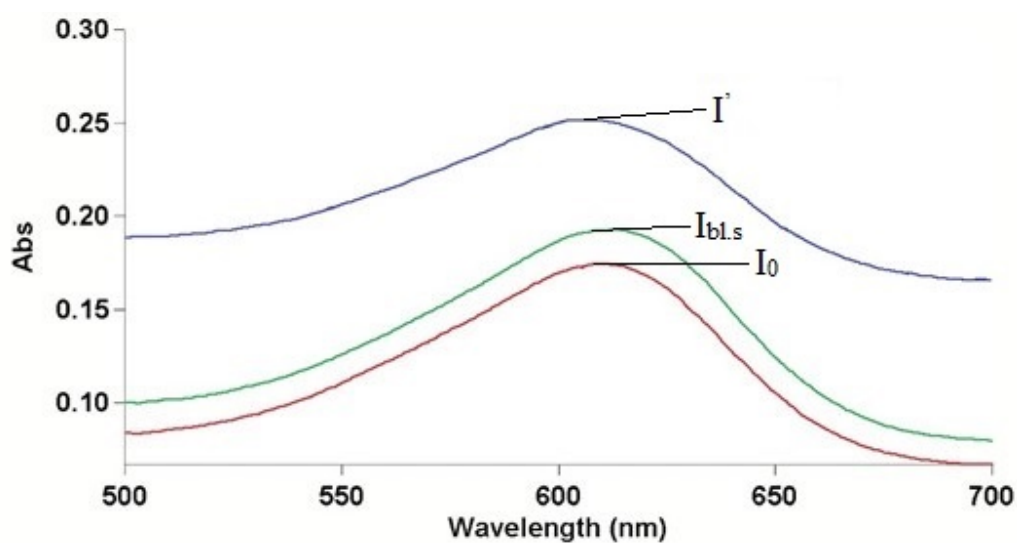


Рисунок 2.13 – Пример определения интенсивности полос поглощения индикатора индигокармина на S_C

Как видно из рисунка 2.13 интенсивность поглощения индикатора индигокармина после контакта с природным углеродсодержащим материалом из руды увеличивается, что подтверждает активирование электронного перехода при взаимодействии индикатора с кислотно-основным центром на поверхности S₂C.

Применение индикаторного метода позволяет построить профиль распределения активных центров в зависимости от их силы (pKa), как это показано на рисунке 2.14.

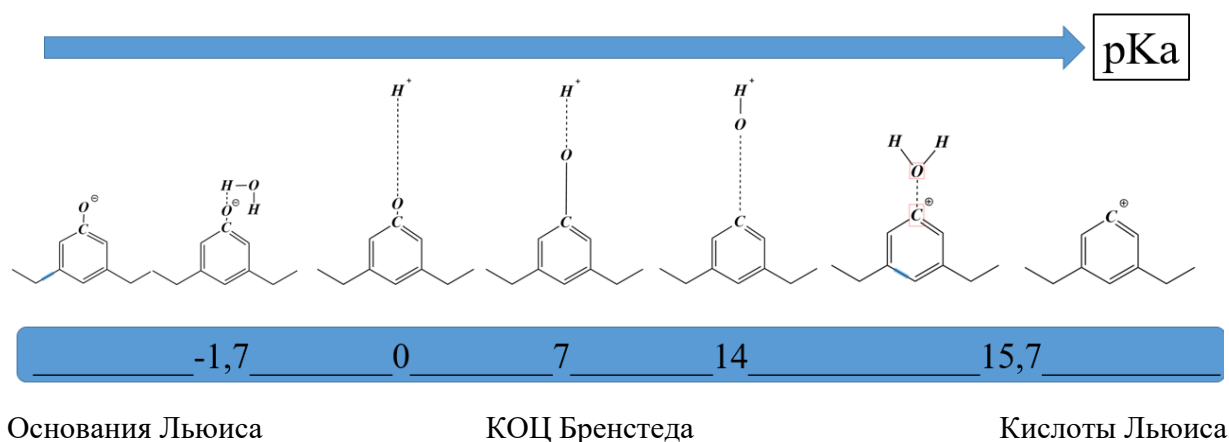


Рисунок 2.14 – Профиль распределения активных центров [141]

2.2.2.9 Измерение зависимости электрокинетического потенциала (ЭКП) поверхности галенита и сфалерита от изменения pH среды

Измерение ζ -потенциала сульфидных частиц выполняли на Malvern Zetasizer Nano ZEN 3600 методом лазерного доплеровского электрофореза (LDE/PALS): прибор регистрирует электрофоретическую подвижность и пересчитывает её в ζ . Готовили суспензию сульфидов со средним размером $(2,6 \pm 0,2)$ мкм при соотношении Т:Ж = 1:2000 в деионизованной воде без добавления фонового электролита; pH устанавливали HCl или NaOH непосредственно перед измерением. Измерения проводили в электрофоретической (капиллярной) одноразовой кювете при $25,0 \pm 0,1$ °C, избегая пузырьков; для каждой точки pH фиксировали электрофоретическую подвижность, контролировали pH (и по возможности электропроводность), после чего рассчитывали ζ -потенциал. Каждую точку измеряли трижды, итог приводили как среднее $\pm$ стандартное отклонение.

2.2.2.10 Адсорбция сульфгидрильных собирателей на поверхности галенита и сфалерита в статических условиях

Адсорбция сульфгидрильных собирателей определена как разница исходной ($C_{исх}$, моль/л или М) и остаточной концентраций ($C_{кон}$, моль/л или М), с учетом объема суспензии (V, мл) и удельной площади поверхности ($s \cdot m$), $m^2/г$.

$$A = \frac{V \cdot (C_{un} - C_{res})}{s \cdot m}, \text{ моль/м}^2 \quad (2.3)$$

Относительная адсорбция (L, %) определена по формуле:

$$L = \frac{C_{un} - C_{res}}{C_{un}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

Концентрации сульфгидрильных собирателей контролировались на UV-Vi-NIR Cary 600. Для контроля применяли полосу электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ сопряженной связи $C(P)=S$ при длине волны: 301 нм (S-C=S, БутКс-К, ЭтКс-К, растворитель вода), 241 нм (N-C=S, ТС, растворитель вода), 224 нм (P=S, ДТФ, растворитель гексан) посредством программы “Calibration”. Известно, что как в исходном растворе, так и после сорбции в растворе присутствуют разные формы сульфгидрильных собирателей – ионная, дисульфиды и продукты окисления. Контроль УФ спектра показал, что уменьшаются характеристические полосы всех форм собирателя, что согласуется с [165].

Адсорбционные исследования выполнены на узкой фракции сфалерита и галенита -41 +10 μm . Адсорбцию проводили в статических условиях, при перемешивании в стакане в течение 25 минут, масса навески 0,5 г, отношение Т:Ж=1:100. Адсорбция сульфгидрильных собирателей контролировалась в условиях микрофлотации, масса навески 0,5 г, отношение Т:Ж=1:100, продолжительность предварительного кондиционирования с собирателем и флотации 25 мин.

2.2.3 Флотационный методы исследования

Из кусков исходных мономинералов отбивали фрагменты ударным способом: использовали молоток, обёрнутый брезентовой тканью, чтобы исключить занесение металлической стружки и снизить риск поверхностной деформации изломов. Полученный щебень подвергали визуальной пересортировке под стереомикроскопом Nikon SMZ-1500; отбирали зёрна без видимых примесных включений, без заполненных трещин и

поверхностных налётов. Чистые фрагменты аккуратно истирали в агатовой ступке до получения сыпучего порошка с минимальным количеством шламов.

Гранулометрическую классификацию выполняли на лабораторных ситах фирмы «Вибротехник». Последовательным рассеиванием выделяли два узких размерных интервала: 71–41 мкм и 41–10 мкм. Для получения фракции 41–10 мкм дополнительно применяли приёмы тонкой классификации и отсеивания по методике Барского и соавторов [166] (класс - 10 мкм удален седиментационным методом), что позволяло получить узкий и воспроизводимый по средневзвешенному размеру класс. По завершении классификации фракции направляли на испытания по назначению: 41–10 мкм — на опыты беспенной флотации, а 71–41 мкм — на исследования кинетики флотации.

2.2.3.1 Метод беспенной флотации

Беспенная флотация применялась для оценки того, как флотационные реагенты изменяют состояние поверхности и гидрофобность минерала, при этом вклад механического захвата частиц в «концентрат» сводится к минимуму.

Опыты вели в трубке Халлимонта объёмом 50 мл (рисунок 2.15). В качестве пробы использовали мономинеральный материал класса крупности $-0,041 + 0,010$ мм ($\approx 41-10$ мкм). Навески до начала работ хранили в эксикаторе с CaCl_2 . Воздух подавали через склянку Дрекслея и систему тонких капилляров, что обеспечивало размер пузырьков <1 мм. Перемешивание в трубке осуществляли магнитной мешалкой. Отношение твёрдого и жидкого этапов поддерживали на уровне $T:Ж = 1:100$.

Последовательность проведения опыта.

1. В нижнюю часть трубки помещали 0,5 г мономинерала и якорёк мешалки.
2. Вводили реагент и проводили кондиционирование 5 мин.
3. После контакта излишек раствора удаляли шприцем (декантация).
4. Через верхнюю часть трубки добавляли собиратель; время контакта — 15 мин.
5. Пускали воздух через склянку Дрекслея; объёмный расход $3,1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Частицы, закрепляющиеся на пузырьках при столкновениях, перемещались в приёмную полость («карман») и учитывались как «концентрат». Продолжительность флотации задавалась объёмом поданного воздуха.



Рисунок 2.15 – Трубка Халлимонда

Условия среды и реагенты. Концентрация собирателей в растворе — 10^{-4} моль/л. Испытания проводили в воде при исходном pH; при необходимости pH корректировали: NaOH — для щёлочной области, H_2SO_4 — для кислой.

Примечание по воспроизводимости. Для сопоставимости серий выдерживали постоянные параметры: класс крупности, Т:Ж, расход воздуха, времена кондиционирования и порядок внесения реагентов (сначала модификатор, затем собиратель). Принципиальная схема проведения опытов по беспенной флотации представлена на рисунке 2.16.

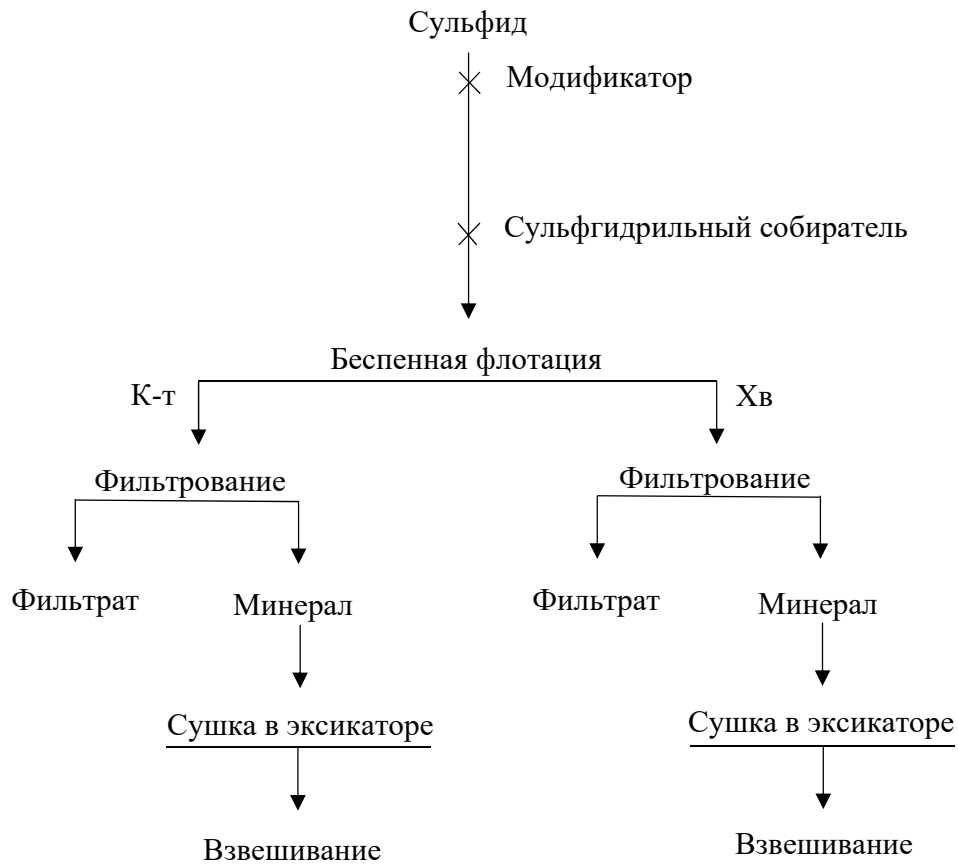


Рисунок 2.16 – Принципиальная схема комплексных исследований

На рисунке 2.17 приведены зависимости извлечения PbS разными методами исследования флотации.

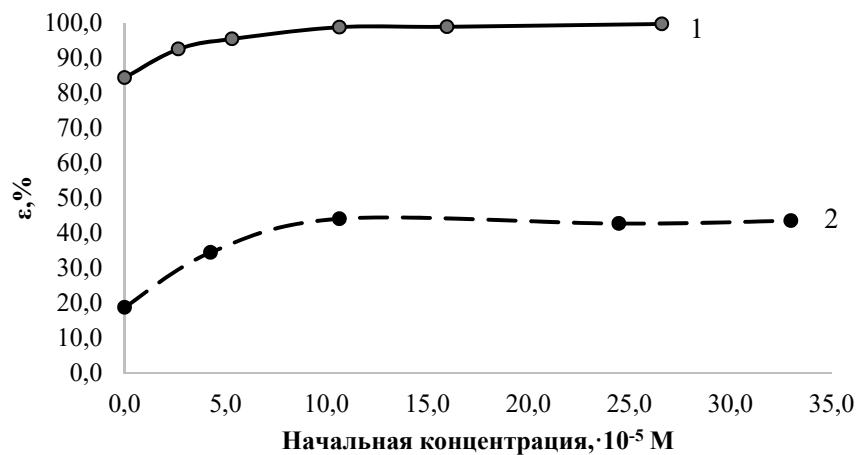


Рисунок 2.17 – Зависимость извлечения PbS фракции -71+41 мкм (1) и фракции -41+10 мкм бутиловым ксантогенатом пенной флотацией (1) и в трубке Халлимонда (2)

Как видно из рисунка 26, характер зависимостей флотуемости галенита пенной (1) и в трубке Халлимонта (2) сходный, несмотря на разницу в уровне извлечения в концентрат (95% против 40%). Зависимости выходят на плато при концентрации БутКс-К 10^{-4} М.

2.2.3.2 Исследование кинетики флотации галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов методом пенной флотации

Мао L. и др. детально показали, что константа скорости флотации включает в себя отклик всех стадий субпроцессов элементарного акта флотации – столкновение, закрепление и сохранение [167].

Исследования кинетики флотации образцов выполнены на узкой фракции крупностью -71 +41 мкм массой 5 грамм в лабораторной механической флотационной машине ФМЛ-0,3 (ООО «Механобр», Россия) с камерой объёмом 50 мл. В механической камере перемешивание суспензии и диспергирование воздуха осуществлялось импеллером, а для сбора пены использовался пеногон.

Реагентный режим флотации (таблица 2.4) включал – естественную щелочность, которая создается дистиллированной водой. В качестве флотореагентов использованы – собиратель: дизельное топливо (аполярное соединение) принята 100% активность, бутиловый ксантогенат активность 92% и сосновое масло принята 100% активность. Бутиловый ксантогенат использован в тестах, так как этот типовой сульфгидрильный собиратель присутствует в реагентных режимах сульфидных, а также несulfидных руд при наличии в схеме обогащения операции флотации сульфидных минералов, бутиловый ксантогенат в пульпе может присутствовать в виде неионогенного соединения – диксантогенида.

Реагенты, используемые в исследованиях, приведены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Характеристика флотационных реагентов, использованных в исследованиях с PbS, ZnS, УМ

Технологическое назначение	Реагент	Эмпирическая формула	Молярная масса, г/моль	Активность, %
Сульфгидрильные ионогенные собиратели	этиловый ксантогенат калиевый (ЭтКс-К)	$C_2H_5OS_2K$	160,30	93,0
	бутиловый ксантогенат калиевый (БутКс-К)	$C_4H_9OS_2K$	188,36	91,5
	диизобутиловый дитиофосфат натриевый (ДТФ)	$C_8H_{18}O_2PS_2Na$	264,30	56,0
Неионогенные собиратели	О-изопропил-N этилтионокарбамат (ТС/З200)	$C_6H_{13}NOS$	147,24	92,0
	дизельное топливо «З» (ДТ)	$C_{12.343}H_{23.889}$	172,3	98,0
Модификаторы	гидроксид натрия	$NaOH$	40,00	100,0
регулятор среды	известковое молоко	$Ca(OH)_2$	74,09	100,0
депрессор углеродсодержащего вещества	Лигниносulfонат (PL)	$C_{20}H_{24}O_{10}S_2Na_2$ (переменный)	534,51	100,0
	P2	смесь полиметиленафталинсульфоната натрия (80%), лигниносulfоната (10%) и др.	1640	100,0
пенообразователь	сосновое масло (СМ)	$C_{10}H_{16}$	136,23	>96

В качестве неполярного углеводородного собирателя использовано дизельное топливо, поскольку, согласно литературным данным, оно является распространённой альтернативой керосину при флотации углеродистых материалов [168-170]. Ввиду того, что современная доочистка керосина снижает ароматичность и изменяет межфазные свойства, его собирающая способность может снижаться, тогда как дизельное топливо сохраняет требуемые смачивающие и адсорбционные свойства для углеродсодержащих фаз. Исходя из этих соображений и с учётом условий наших тестов (рН, кондиционирование, совместимость с пенными реагентами), в работе дизельное топливо использовался как базовый аполлярный собиратель для природного углеродсодержащего материала [171].

Таблица 2.3 – Характеристика флотационных реагентов, использованных в исследованиях с пробой свинцово-цинковой руды

Технологическое назначение	Реагент
Сульфгидрильные ионогенные собиратели	бутиловый ксантогенат калиевый (БутКс-К) диизобутиловый дитиофосфат натриевый (ДТФ)
Неионогенные собиратели	дизельное топливо «Зима» (ДТ), О-изопропил-N этилтионокарбамат (ТС)
Модификаторы	
Подавители	
снижение флотоактивности PbS, ZnS	NaHS
снижение флотоактивности ZnS	ZnSO ₄ +NaHSO ₃
снижение флотоактивности FeS ₂	Ca(OH) ₂
Активатор сфалерита	CuSO ₄
Десорбция	NaHS+активный уголь

В таблице 2.4 приведен реагентный режим флотации.

Таблица 2.4 – Реагентный режим флотации углеродсодержащих образцов мономинералов

Флотореагент	Пенообразователь – сосновое масло	Дизельное топливо и пенообразователь	Бутиловый ксантогенат и пенообразователь	Депрессор
Концентрация, мг/л	10	20 и 10	20 и 10	50 и 500

В камере флотомашины навеска углеродсодержащего образца перемешивалась в течение 2-х минут с дистиллированной водой, затем последовательно с собирателем (1 мин) и пенообразователем (1 мин). Для депрессии флотоактивности углеродсодержащих образцов использован лигниносulfонат, продолжительность перемешивания перед подачей собирателя – 2 мин.



Рисунок 2.18 – Лабораторная механическая флотомашина ФМЛ-0,3 «Механобр»

Пена через определенное время снималась фракциями в чашки – 0,1 мин (1 гребок пеногона), 0,5, 1, 2, 3 и 5 мин. Фракции концентратов и хвосты сушились, взвешивались и рассчитывался материальный баланс в опыте. Выход концентрата во фракцию соответствует извлечению, поскольку $\alpha=\beta=100\%$. На рисунке 2.19 приведены исходная зависимость кинетики флотации графита (G_C) с использованием только пенообразователя (слева) и преобразованную зависимость кинетики G_C в полулогарифмических координатах

$$\ln \frac{100}{100 - \varepsilon} = f(t) \quad (\text{справа}).$$

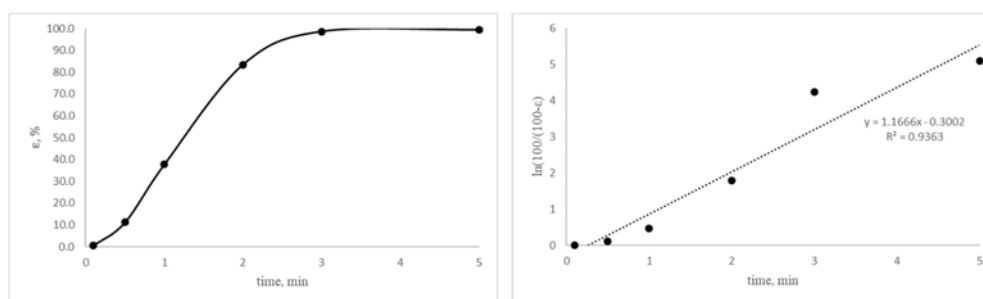


Рисунок 2.19 – Кинетика флотации графита G_C только пенообразователем (слева) и графическое определение k , мин^{-1} (справа)

Константа скорости флотации Белоглазова определена из уравнения прямой линии тренда $y=ax + b$ подобно константе скорости химической реакции 1-го порядка (рисунок 2.19 справа). В данном примере флотации графита одним пенообразователем $a=k = 1,17 \text{ мин}^{-1}$.

2.2.3 Лабораторные технологические испытания флотации свинцово-цинковых руд

2.2.3.1 Изучение кинетики измельчения

После дробления руда направлялась на измельчение в лабораторную шаровую мельницу объёмом 7 л МШЛ-7 (рисунок 2.20). Загрузку формировали с массовым соотношением Т:Ж:Ш = 1 : 0,5 : 7 (твёрдое : вода : шары), что обеспечивало стабильную пульпу и энергетику помола. Перед запуском пробу сокращали квартованием до требуемой навески, фиксировали исходную влажность, подготавливали шаровую загрузку (распределение по диаметрам — согласно рабочей карте опыта) и вносили воду по расчёту. Время помола устанавливали по кинетике измельчения: выполняли серию из пяти последовательных опытов с возрастающей продолжительностью (например, $t_1 < t_2 < \dots < t_5$). По завершении каждого опыта мельницу останавливали, пульпу полностью выгружали и отправляли на мокрую классификацию через сита 0,071 и 0,041 мм с обязательным промывом остатка на сите для исключения «ложной крупности». Просев отдельно сушили (или доводили до стабильной влажности), взвешивали над- и подрешётные продукты, вычисляли выходы и долю класса $-71+41 \text{ мкм}$. По полученным точкам строили кривую измельчаемости; требуемое технологическое время помола выбирали как минимальное t , при котором достигается целевая крупность для флотации. Итоговое питание для флотации готовили на выбранном времени помола; при необходимости выполняли корректировку воды до целевого Т:Ж перед реагентной обработкой.



Рисунок 2.20 – Мельница шаровая лабораторная (МШЛ-7)

2.2.3.2 Флотационные испытания на руде

Пенную флотацию проводили в механической флотомашине «Гинцветмет» по методике [172]: опыты в камерах 3,0 л ($T:Ж = 1:3$) и 0,5 л ($T:Ж = 1:2,5$). Пульпу готовили до заданного $T:Ж$, последовательно вводили реагенты (коррекция $pH \rightarrow$ модификаторы $\rightarrow$ собиратель $\rightarrow$ пенообразователь) с коротким кондиционированием, затем включали аэрацию и вели съём пены. Пенные продукты и хвосты собирали отдельно, высушивали, взвешивали и анализировали по содержанию; по итогам рассчитывали выходы и извлечения с составлением баланса металлов.

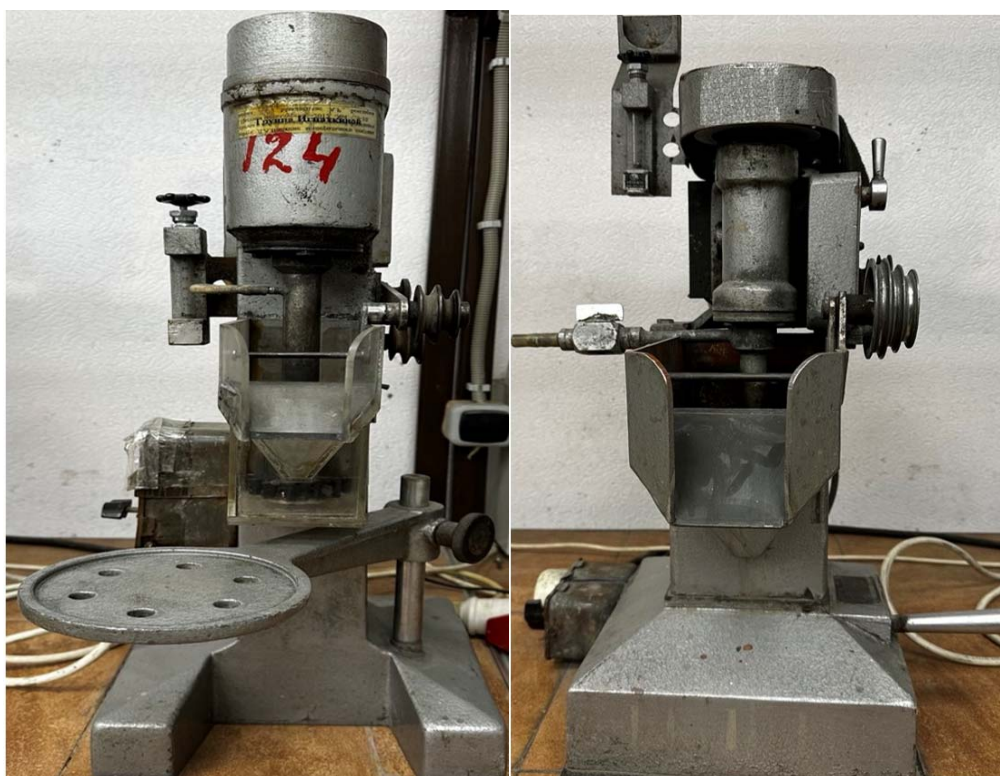


Рисунок 2.21 – Лабораторные флотационные установки: а – Флотомашина ФМЛ-0,5 с камерой объемом 500 мл; б – флотомашина производства «Гинцветмет» с камерой объемом 3000 мл

Показатель эффективности флотации (Ханкок–Луйкен). Для оценки общей эффективности разделения рассчитывали критерий эффективности Ханкока–Луйкена:

$$E = (\varepsilon - \gamma) / (100 - \alpha) * 100\%, \text{ где}$$

α — содержание целевого компонента в питании, мас.% (Pb или Zn); γ — выход концентрата, %; ε — извлечение ценного компонента из руды в концентрат, %. Критерий E возрастает при одновременном увеличении качества и извлечении ценного компонента в концентрат относительно состава питания и служит интегральной метрикой «насколько эффективно ведется процесс обогащения» при данных условиях.

Выводы к главе 2

1. Сочетание физико-химических методов анализа, оптической микроскопии высокого разрешения, возможностей MLA позволяет установить причины трудной обогатимости пробы руды месторождения Шалкия.

2. Идентификация состава углеродсодержащих образцов выполнена с применением ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термических методов анализа с использованием методик ГОСТ 11022-95, ГОСТ 32979-2014, ГОСТ 2059-95, ГОСТ 2408.3-90 и ГОСТ 13455-91; рентгеноструктурного, рентгенофлуоресцентных и рентгеноэнергодисперсионных анализов. Низкотемпературная адсорбция азота (метод БЭТ, Nova 2200E) применялась для определения удельной поверхности фракций, для интерпретации результатов адсорбции при сравнении результатов опытов между сульфидами и углеродсодержащими образцами.

3. Исследования физико-химических свойств и поверхностных явлений галенита, сфалерита в сравнении с углеродсодержащими образцами выполнены с применением адсорбции (сульфгидрильные собиратели, кислотно-основные центры на широком диапазоне рКа от -4,4 до 16,8) с контролем исходной и остаточной концентраций органических соединений методами УФ-ВИД-спектроскопией; количественное определение теплоты смачивания фракций углеродсодержащих образцов и сульфидов методом полуадиабатической калориметрии; ζ -потенциал частиц галенита и сфалерита (крупность частиц 2-4 мкм) измерен на Malvern Zetasizer Nano ZEN 3600;

4. Флотационные испытания реагентных режимов для мономинеральных фракций сульфидов выполнены в трубке Халлимонта объемом 0,05 л; мономинеральных фракций сульфидов и углеродсодержащих образцов на механической флотомашине «Механобр» с объемом камеры 0,05 л.

5. Кинетика флотации мономинеральных фракций сульфидов и углеродсодержащих образцов выполнены на механической флотомашине «Механобр» с объемом камеры 0,05 л.

6. Технологические лабораторные исследования флотации выполнены на механических флотомашинах «Механобр» (0,5 и 1,0 л) и «Гинцветмет» (3,0 л). Измельчение проведено в лабораторных шаровых мельницах объемом 7 л, доизмельчение коллективного концентрата и питания пром. продуктовой флотации в лабораторной мельнице объемом 1 л.

7. Химический контроль массовой доли свинца и цинка в продуктах обогащения выполнены в ЗАО РАЦ «Механобр инжиниринг аналит» (Аттестат аккредитации № RA.RU/21AB83). Текущий контроль массовой доли свинца и цинка в продуктах обогащения – по калибровочным образцам на РФА спектрометре Elvax.

ГЛАВА 3 Исследования вещественного состава пробы полиметаллической сульфидной руды. Состав и особенности структуры углеродсодержащих образцов

3.1 Анализ химического состава свинцово-цинковой руды

Химический состав пробы руды месторождения Шалкия приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав пробы

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
SiO ₂	40,15	So _{общ}	2,80
TiO ₂	0,10	Cl	0,08
Al ₂ O ₃	2,00	C _{орг}	1,11
FeO	2,47	CO ₂	16,63
CaO	19,21	Cr	0,02
MgO	8,71	Cu	0,01
MnO	0,09	Zn	4,13
K ₂ O	0,66	Pb	1,21
Na ₂ O	<0,02	Сумма	99,43
P ₂ O ₅	0,05		

Согласно данным химического анализа (таблица 3.1) основными компонентами в исследуемой пробе свинцово-цинковой руды являются оксиды кремния – 40,15%, кальция – 19,21% и магния 8,71%. Основными ценными компонентами, представляющими промышленный интерес в данной руде, являются свинец с содержанием 1,21 % и цинк – 4,13%. В руде также присутствуют железо (в пересчете на FeO – 2,47%), органический углерод 1,11%,

3.2 Гранулометрический состав пробы исходной пробы

По данным гранулометрического состава руды, измельченной до крупности -1 мм (таблица 3.2), следует, что основной выход приходится на крупный класс -1+0,5 мм (44,73%), значительный и практический близкие выхода имеют классы -0,5+0,25 и -0,25+0,1 мм (по 16,65 и 15,85% соответственно). Выход шламового класса -0,044+0 составляет 15,62%. Анализ значений выходов классов крупности позволяет характеризовать руду месторождения Шалкия как крепкую со средней общей степенью ошламования, дифференцированной по прочностным характеристикам основных минералов,

способствующим повышенному выходу самого тонкого класса ($-0,010+0$ мм) – 6,32% по сравнению с классом крупности $-0,020+0,010$ мм (3,01%).

Анализ результатов гранулометрических свойств (таблица 3.2) и их когнитивного представления (рисунок 3.1) показывает закономерное повышение содержания Pb и Zn со снижением крупности рудного материала, но характер раскрытия ценных компонентов разный.

Таблица 3.2 – Гранулометрический состав руды месторождения Шалкия, измельченный до крупности -1,0 мм с распределением цинка, свинца, серы, железа и диоксида кремния по классам крупности

Класс крупности, мм	Выход	Содержание					Распределение, %				
		Zn	Pb	S	Fe	SiO ₂	Zn	Pb	S	Fe	SiO ₂
-1+0,5	44,73	3,26	0,92	2,35	1,54	43,77	39,51	38,89	40,86	40,32	47,75
-0,5+0,25	16,65	3,45	0,88	2,54	1,54	41,66	15,58	13,88	16,43	14,94	16,92
-0,25+0,1	15,85	3,90	1,09	2,77	1,78	42,42	16,77	16,34	17,05	16,49	16,40
-0,1+0,074	2,92	4,56	1,22	3,26	1,94	39,73	3,61	3,39	3,70	3,31	2,83
-0,074+0,044	4,24	4,98	1,30	3,60	2,14	38,45	5,72	5,25	5,93	5,28	3,98
-0,044+0,020	6,28	6,05	1,26	1,76	2,15	29,95	10,31	7,49	4,29	7,89	4,59
-0,020+0,010	3,01	5,15	0,94	1,69	1,98	28,32	4,20	2,70	1,97	3,47	2,08
-0,010+0	6,32	5,41	1,51	1,99	2,04	27,08	9,27	9,07	4,89	7,53	4,17
Исходная проба (по балансу)	100,00	3,69	1,05	2,57	1,71	41,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Прямое определение		4,13	1,21	2,79	1,91	40,12					

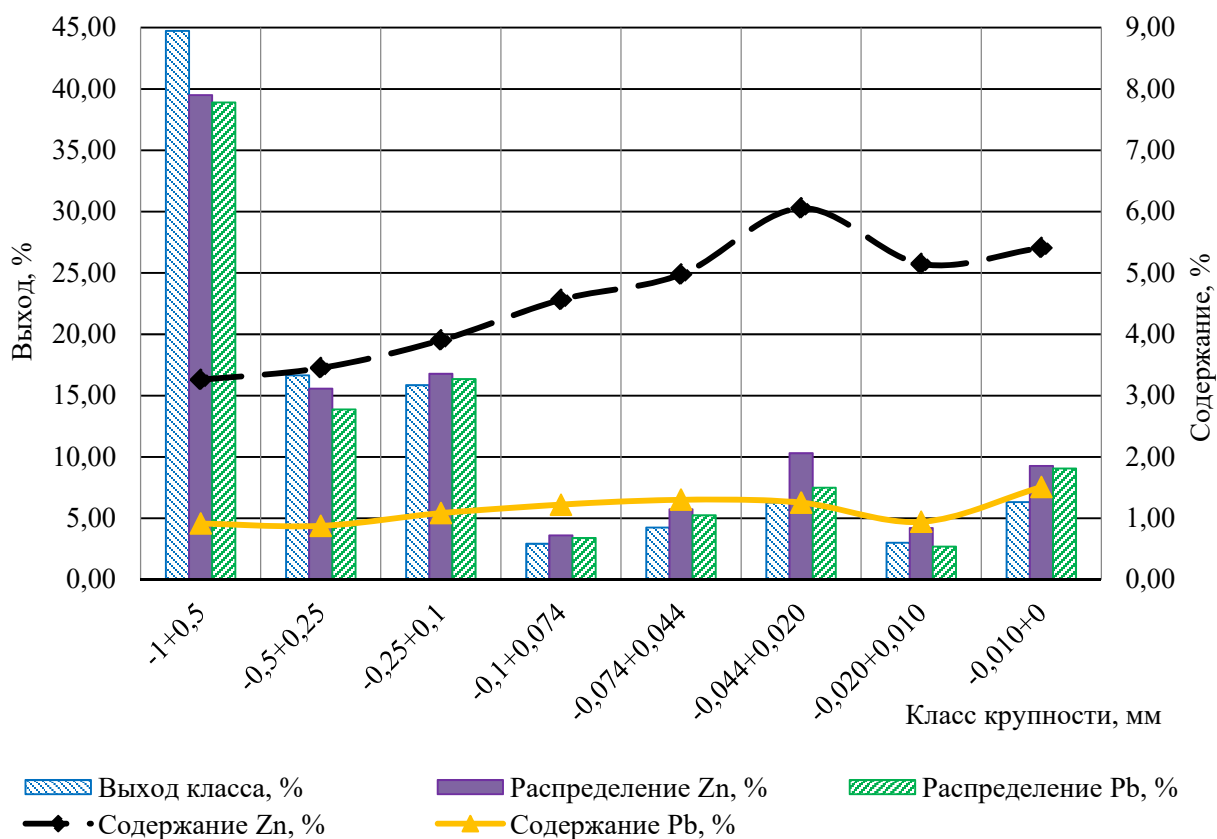


Рисунок 3.1 – Распределение по крупности материала руды месторождения Шалкия, измельченной до крупности -1 мм, содержание и распределение в классах крупности свинца и цинка

При одинаковой крупности начала раскрытия $-0,25+0,01$ мм максимальная степень раскрытия у цинка отмечена к крупности $-0,044+0,020$ мм (6,05%), у свинца – в крупности $-0,010+0$ мм (1,51%), что согласуется со значениями показателя твердости у основных минералов – носителей (3,04-4,0 у сфалерита и 2,0-3,0 у галенита).

Полученные данные указывают на необходимость реализации щадящего режима процессов дробления и измельчения.

Продуктивная (непродуктивная) фракция в измельченной до крупности -1,0 мм руде месторождения Шалкия отсутствует, ценные компоненты имеют значимые показатели распределения по всем классам крупности.

3.3 Комплексные минералогические исследования

Автоматизированный минералогический анализ (MLA) проводился в аншлифах-брикетах, изготовленных из исходного рудо месторождения Шалкия крупностью начала раскрытия ценного компонента (менее 0,25 мм).

В процессе проведения автоматизированного минералогического анализа руды месторождения Шалкия установленные минеральные фазы были сгруппированы в отдельные минеральные группы в зависимости от их химического состава и физических свойств (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Минеральные группы после объединения минералов

Минеральная группа	Минералы, вошедшие в группу
Галенит	Галенит
Сфалерит	Сфалерит, сфалерит+мусковит
Сульфиды	Пирит, пирит+сфалерит, пирит+кварц, халькопирит, теннантит
Смитсонит $ZnCO_3$	Смитсонит
Карбонаты	Кальцит, доломит, кальцит+КППШ, анкерит, кальцит + кварц, доломит+мусковит, доломит+кварц+мусковит+галенит+смитсонит, доломит+ортоклаз, доломит+кварц, кальцит+смитсонит, доломит+мусковит+сидерит, кальцит+доломит, смитсонит+родохрозит.
Кварц	Кварц, кварц+смитсонит+сидерит, ортоклаз, олигоклаз, кварц+мусковит, олигоклаз, кварц+доломит, кварц+кальцит, кварц+сфалерит, кварц+сидерит+мусковит+доломит, кварц+ортоклаз+галенит.
Слюды	Мусковит, мусковит+кальцит, каолинит, мусковит+сфалерит, мусковит+галенит+сфалерит, хлорит, мусковит+галенит, смитсонит+мусковит+галенит, пирит+мусковит.
Гидроксиды железа	Гетит+галенит+сидерит+смитсонит, гидрогетит+каолинит+карбонаты, гидрогетит +карбонаты.
Прочие нерудные	Апатит, барит, железный скрап, эпидот, рутил, алюминиевый скрап

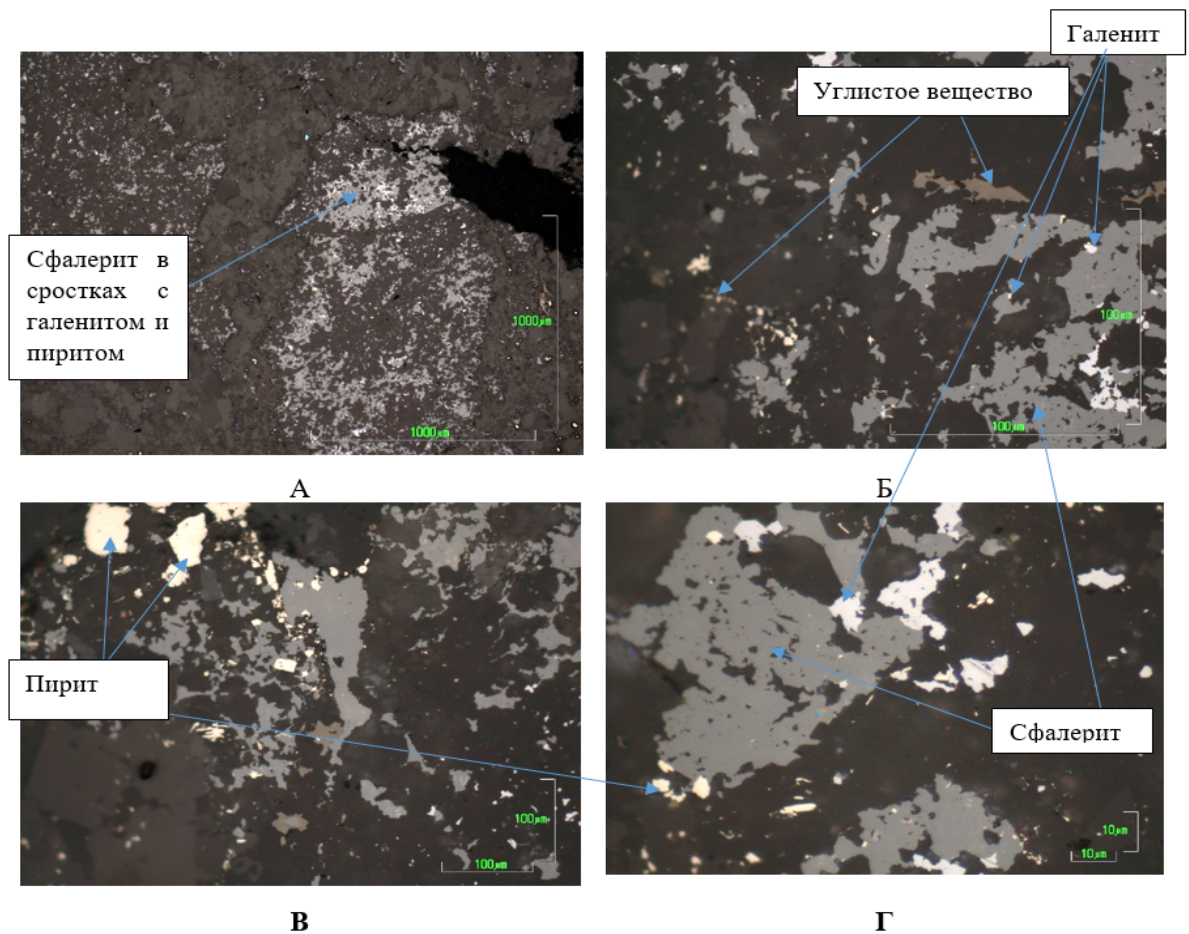


Рисунок 3.2 – Изображение аншлифа образца руды месторождения Шалкия в отраженном свете

Минеральный состав пробы, рассчитанный на основании данных микроскопических исследований, рентгеноспектрального и масс-спектрометрического анализов, приведен в таблица 3.4 Рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом и пиритом, вмещающие породы кварцем и карбонатами (доломитом и кальцитом), в руде также присутствует небольшие полевых шпатов и мусковита. Содержание природного углеродсодержащего материала повышенное – 1,30%.

Таблица 3.4 – Минеральный состав руды месторождения Шалкия

Минералы	Содержание, масс. %	Минеральная группа	Содержание, масс. %
1	2	3	4
Галенит	1,57	Слюды	3,38
Сфалерит	6,94	Гидроксиды железа	0,23
Сульфиды	4,28	Прочие нерудные	0,17
Смитсонит	0,02	Углеродсодержащее вещество	1,30
Кварц	38,13		
Карбонаты	43,97	Сумма	100,00

Дальнейшее описание результатов минералогического анализа приведено в соответствии с итоговой группировкой минералов.

По данным MLA основными минералами-концентраторами являются (таблица 3.5):

-цинка: сфалерит и карбонаты, в которые распределено 87,44% и 8,04% соответственно;

-свинца: галенит и карбонаты, распределение 86,99% и 10,64% соответственно.

Со слюдами может быть потеряно 3,87% Zn и 1,98% Pb. Потери ценных компонентов с другими минеральными фазами в сумме составляет менее процента.

Таблица 3.5 – Распределение цинка и свинца по минеральным фазам

Минеральная группа	Распределение, %	
	Цинк	Свинец
Галенит	-	86,99
Сфалерит	87,44	-
Сульфиды	0,30	-
Смитсонит	0,24	-
Кварц	0,02	0,13
Карбонаты	8,04	10,64
Слюды	3,87	1,98
Гидроксиды железа	0,09	0,26
Прочие нерудные	-	-
Сумма	100,00	100,00

Содержание цинка в сфалерите (клеюфан) составляет не менее 64%. Суммарные потери Pb и Zn со слюдами и другими минеральными фазами, включая карбонаты, образуют неизбежные технологические потери ценных компонентов, так как эти минералы не характеризуются высокой плотностью и не флотируются традиционными реагентами-собирателями для сульфидов (PbS и ZnS).

Максимальный уровень неизбежных потерь для Zn может составить 17,56%, а максимальный уровень неизбежных технологических потерь для Pb – 13,01%.

Распределение основных минералов по крупности в исходной пробе приведено в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Распределение минералов по крупности по данным MLA

Минерал	Распределение (%) по размеру частиц (мкм)								
	до 5 мкм	5-10 мкм	10-20 мкм	20-44 мкм	44-74 мкм	74-100 мкм	100- 250 мкм	250- 500 мкм	более 500 мкм
Галенит	33,94	16,23	12,67	13,51	7,91	4,03	8,38	3,33	-
Сфалерит	15,01	18,86	16,38	14,71	11,50	7,30	13,15	3,09	-
Сульфиды	17,75	22,00	17,13	18,72	13,97	8,95	1,48	-	-
Смитсонит	8,14	10,23	17,07	0,92	-	40,35	23,29	-	-
Кварц	3,58	6,55	8,00	10,63	11,43	10,10	40,38	9,14	0,19
Карбонаты	9,85	13,10	14,41	14,38	10,09	7,31	25,30	5,56	-
Слюды	21,27	20,59	13,43	11,50	10,09	6,20	15,69	1,21	-
Гидроксиды железа	8,63	14,82	19,13	10,23	30,98	5,60	10,59	-	-
Прочие нерудные	12,98	20,84	27,44	25,96	5,52	2,88	4,38	-	-

Анализ распределения сростков по количеству минеральных фаз (таблица 3.7) показал, что степень раскрытия сульфидов свинца и цинка при данной крупности довольно низкая (менее 48%), распределение минералов во все типы сростков значительно. Распределение галенита в свободные частицы составляет 47,42%, сфалерита – 39,52%.

Следует отметить преобладание среди бинарных сростков устойчивой минеральной ассоциации карбонатов с галенитом и сфалеритом. Среди полиминеральных сростков с галенитом и сфалеритом преобладает кварц.

Галенит и сфалерит месторождения Шалкия в крупности руды менее 0,25 мм характеризуются низкой долей свободной поверхности не более 48% (таблица 3.7 - 3.9).

Таблица 3.7 – Распределение галенита и сфалерита в сростках по количеству фаз в пробе

Минеральная группа	Распределение, масс. %		
	Галенит	Карбонаты	Сфалерит
Свободные частицы	47,42	53,65	39,52
Бинарные сростки	15,38	19,67	15,73
Полиминеральные сростки	37,20	26,68	44,75
Сумма	100,00	100,00	100,00

Продолжение таблицы 3.7

Минеральный состав бинарных (БС) и полиминеральных (ПС) сростков						
	БС	ПС	БС	ПС	БС	ПС
Галенит	-	-	1,06	1,46	0,96	2,55
Сфалерит	3,33	7,10	3,93	7,71	-	-
Сульфиды	0,64	2,88	3,31	6,37	0,91	3,93
Смитсонит	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,01
Кварц	1,67	16,57	8,07	8,11	3,55	18,65
Карбонаты	8,99	8,79	-	-	8,47	14,17
Слюды	0,65	1,78	1,72	2,34	1,68	5,33
Гидроксиды железа	0,02	0,01	0,13	0,20	0,00	0,01
Прочие нерудные	0,08	0,02	1,45	0,48	0,16	0,10
Сумма	15,38	37,20	19,67	26,68	15,73	44,75

Анализ распределения по качеству сростков, содержащих галенит, показал, что в пробе минерал присутствует в составе 11,86% от всех проанализированных частиц, из которых 9,23% составляют частицы с содержанием галенита менее 10%; 1,62% частиц относятся к бедным и рядовым сросткам, 0,27% – к богатым сросткам и 0,74% – к свободным частицам. Основное распределение минерала приходится на включения и бедные сростки, в сумме составляющее 88,03%. В минеральном составе богатых по галениту сростков присутствуют сфалерит (до 6,16%) и карбонаты (до 14,41 %), что может привести к повышенным содержаниям цинка, кальция и магния в свинцовом концентрате.

Распределение галенита и сфалерита по доле открытой поверхности приведены в таблица 3.8 и 3.10. Анализ распределения сростков по доле открытой поверхности галенита показал, что практически все частицы, содержащие галенит, относятся к закрытым и почти закрытым – 9,94% из 11,86% с распределением в них минерала 19,66%. Основная часть минерала (до 80,33) распределяется в открытые и частично открытые сростки, которые составляют всего 1,92% из 11,86% частиц, содержащих галенит. Следует отметить, что полностью открытые частицы галенита имеют крупность менее 5 мкм, что может прогнозировать невысокое извлечение при флотации, если не применить селективную флотацию.

Анализ распределения сростков по доле открытой поверхности сфалерита показал, что основная часть частиц, содержащих сфалерит, относятся к закрытым и почти закрытым – 22,8% из 33,87%, но распределение в них минерала незначительно и составляет – 12,65%. Основная часть минерала (до 87,35%) распределяется в открытые и частично открытые сростки, которые составляют 11,07% из 33,87% частиц, содержащих сфалерит.

Таблица 3.8 – Распределение по качеству сростков, содержащих галенит

Доля минерала в сростках (масс. %)	Нет минерала	Включения	Бедные сростки		Рядовые сростки				Богатые сростки			Свободные
	0%	0% < x <= 10%	10% < x <= 20%	20% < x <= 30%	30% < x <= 40%	40% < x <= 50%	50% < x <= 60%	60% < x <= 70%	70% < x <= 80%	80% < x <= 90%	90% < x < 100%	100%
Распределение частиц, %	88,14	9,23	0,78	0,43	0,16	0,10	0,08	0,07	0,04	0,07	0,16	0,74
			1,21		0,41				0,27			
Распределение минерала, %	0	11,12	7,06	6,63	3,46	2,84	2,88	2,99	1,65	3,84	10,11	47,42
			13,69		12,17				15,60			
Крупность, мкм	-	7,18	9,34	10,08	7,37	8,19	8,01	7,67	6,92	14,28	23,31	4,31
Плотность, г/см³	2,90	3,03	3,22	3,61	3,75	4,05	4,79	4,96	3,39	6,11	6,89	7,40
Минеральный состав сростков (масс. %)												
Галенит	0,00	1,89	14,26	24,46	34,66	44,31	55,61	65,11	73,95	84,29	96,73	100,00
Сфалерит	6,70	8,98	12,07	15,01	11,05	6,86	14,53	13,05	6,16	4,74	0,90	0,00
Сульфиды	4,15	6,23	2,55	4,28	1,84	2,17	1,03	1,19	0,98	2,50	0,10	0,00
Смитсонит	0,02	0,00	0,42	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
Кварц	37,74	46,64	45,10	29,86	28,84	21,07	10,22	9,56	2,25	5,23	0,29	0,00
Карбонаты	47,58	32,39	20,47	23,64	20,15	21,51	16,64	8,92	14,41	2,39	1,87	0,00
Слюды	3,38	3,66	4,93	2,53	3,31	4,07	1,97	2,12	2,15	0,85	0,10	0,00
Гидроксиды железа	0,25	0,08	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Прочие нерудные	0,19	0,12	0,00	0,22	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 3.9 – Распределение по качеству сростков, содержащих сфалерит

Доля минерала в сростках (масс. %)	Нет минерала	Включения	Бедные сростки		Рядовые сростки				Богатые сростки			Свободные
	0%	0% < x <= 10%	10% < x <= 20%	20% < x <= 30%	30% < x <= 40%	40% < x <= 50%	50% < x <= 60%	60% < x <= 70%	70% < x <= 80%	80% < x <= 90%	90% < x < 100%	100%
Распределение частиц, %	66,13	21,30	3,88	1,57	1,17	0,69	0,56	0,31	0,37	0,44	0,84	2,74
			5,45		2,73				1,65			
Распределение минерала, %	0	8,49	7,90	5,53	5,84	4,45	4,37	2,90	3,93	5,42	11,65	39,52
			13,43		17,56				21,00			
Крупность, мкм	-	7,92	10,48	11,54	12,87	11,31	13,88	12,66	15,74	17,98	35,06	6,84
Плотность, г/см³	2,86	2,92	3,09	3,16	3,25	3,41	3,51	3,69	3,80	3,88	3,98	4,02
Минеральный состав сростков (масс. %)												
Галенит	1,69	1,14	2,36	1,21	3,05	2,17	2,75	4,94	1,91	2,12	0,29	0,00
Сфалерит	0,00	2,77	14,14	24,47	34,70	44,48	54,51	64,50	74,69	85,30	96,61	100,00
Сульфиды	4,15	5,18	5,19	4,39	4,49	8,15	2,86	2,84	4,94	0,77	0,24	0,00
Смитсонит	0,01	0,05	0,08	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кварц	36,53	52,13	41,08	34,41	35,97	20,15	16,24	10,94	8,43	3,46	0,46	0,00
Карбонаты	53,82	34,89	31,89	31,03	17,21	16,20	19,24	12,08	6,67	5,74	1,36	0,00
Слюды	3,27	3,61	5,17	4,25	4,34	8,76	4,38	4,48	3,31	2,57	1,04	0,00
Гидроксиды железа	0,32	0,09	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Прочие нерудные	0,20	0,15	0,05	0,17	0,22	0,10	0,03	0,21	0,03	0,05	0,00	0,00

Таблица 3.10 – Распределение галенита в сростках по доле раскрытой поверхности

Доля раскрытой поверхности минерала в зерне (%)	Пустой	Закрытый	Почти закрытый	Частично открытый						Открытый			
	0%	0%	0% < x ≤ 10%	10% < x ≤ 20%	20% < x ≤ 30%	30% < x ≤ 40%	40% < x ≤ 50%	50% < x ≤ 60%	60% < x ≤ 70%	70% < x ≤ 80%	80% < x ≤ 90%	90% < x < 100%	100%
Распределение частиц, %	88,14	4,46	5,48	0,56	0,18	0,10	0,09	0,04	0,04	0,08	0,05	0,04	0,75
				1,00						0,92			
Распределение минерала, %	0	4,82	14,84	7,35	4,23	3,31	3,93	1,74	1,87	4,55	3,06	2,77	47,53
				22,42						57,91			
Крупность, мкм	0,00	6,44	8,40	8,68	8,46	6,35	10,70	7,41	10,86	18,52	18,89	71,29	4,32
<i>Минеральный состав сростков (масс. %)</i>													
Галенит	0,00	1,70	4,25	20,77	36,98	51,10	65,37	73,06	83,44	94,07	95,64	99,31	99,99
Сфалерит	6,70	6,92	9,88	21,12	16,31	16,99	19,15	4,15	8,00	3,20	0,39	0,17	0,01
Сульфиды	4,15	4,34	7,31	3,36	1,89	2,71	0,73	6,85	0,39	0,05	0,17	0,21	0,00
Смитсонит	0,02	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кварц	37,74	45,44	47,56	30,61	25,09	9,76	8,48	5,26	5,59	0,70	0,00	0,00	0,00
Карбонаты	47,58	36,62	27,70	22,03	18,19	14,44	5,29	8,44	1,87	1,89	3,11	0,26	0,00
Слюды	3,38	4,75	3,09	1,83	1,53	4,16	0,90	2,24	0,71	0,09	0,68	0,05	0,00
Гидроксиды железа	0,25	0,06	0,09	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Прочие нерудные	0,19	0,17	0,06	0,00	0,00	0,84	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 3.11 – Распределение сфалерита в сростках по доле раскрытой поверхности

Доля раскрытой поверхности минерала в зерне (%)	Пустой	Закрытый	Почти закрытый	Частично открытый						Открытый			
	0%	0%	0% < x ≤ 10%	10% < x ≤ 20%	20% < x ≤ 30%	30% < x ≤ 40%	40% < x ≤ 50%	50% < x ≤ 60%	60% < x ≤ 70%	70% < x ≤ 80%	80% < x ≤ 90%	90% < x < 100%	100%
Распределение частиц, %	66,13	6,53	16,27	3,63	1,46	0,85	0,52	0,44	0,38	0,29	0,34	0,27	2,89
				7,28						3,79			
Распределение минерала, %	0	1,73	10,92	9,52	6,33	5,44	4,01	4,16	4,27	3,58	4,55	3,80	41,68
				33,74						53,61			
Крупность, мкм	0,00	6,28	8,76	11,58	10,88	12,11	13,16	14,14	15,37	17,06	26,37	42,20	7,02
<i>Минеральный состав сростков (масс. %)</i>													
Галенит	1,69	0,58	1,27	2,12	2,21	1,66	4,84	4,50	7,20	0,96	2,18	1,14	0,01
Сфалерит	0,00	1,84	4,66	18,22	30,08	44,40	53,09	65,78	78,36	86,55	92,72	97,45	99,94
Сульфиды	4,15	6,34	4,39	5,37	6,31	3,22	7,58	7,09	1,44	2,52	0,88	0,27	0,02
Смитсонит	0,01	0,06	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кварц	36,53	46,99	52,56	41,81	31,69	25,81	16,46	9,11	5,33	2,56	1,05	0,32	0,01
Карбонаты	53,82	39,80	33,16	28,51	22,80	20,19	12,58	8,17	5,25	5,12	1,91	0,48	0,02
Слюды	3,27	4,11	3,75	3,67	6,66	4,64	5,14	5,20	2,38	2,27	1,25	0,28	0,00
Гидроксиды железа	0,32	0,05	0,09	0,07	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Прочие нерудные	0,20	0,23	0,09	0,13	0,20	0,08	0,31	0,14	0,02	0,01	0,01	0,04	0,00

3.4.1 Элементный состав и удельная поверхность мономинералов галенита и сфалерита

В таблице 3.12 приведена характеристика сульфидов свинца и цинка. Химический состав сульфидов определен рентгено-флуоресцентной спектрометрией (РФА метод) (Shimadzu XRF-1800, Япония).

Таблица 3.12 – Элементный состав галенита и сфалерита

	Фракция, мкм	Удельная поверхность, г/м ²	Элементный состав, %										
			Pb	Zn	S	Fe	Cu	Cd	Al	Si	C	другие	Сумма
PbS	-41 +10	0,520	83,86	1,17	12,65	0,69	0,13	-	0,04	0,19	-	1,26	100,00
	-71 +41	abs											
ZnS	-41 +10	0,864	1,50	63,10	31,07	1,20	0,10	0,40	0,03	0,90	-	1,70	100,00
	-71 +41	abs											

Рентгенодифракционный анализ образцов сульфидов проведен на порошковом дифрактометре фирмы Bruker (модель D2 Phaser). Установлено, что мономинеральная фракция галенита на 98 массовых % представлена PbS (пр.гр. Fm-3m), на ~1% ZnS (пр.гр. F-43m) и некоторым количеством других фаз (~1%). Рентгено-дифракционный (РД) анализ образца ZnS установил, что он на 97% является кубическим ZnS (пр.гр. F-43m), присутствует небольшое количество PbS (пр.гр. Fm-3m), отмечены следы кристаллического SiO₂.

3.4.2 Элементный состав и удельная поверхность углеродсодержащих образцов

Элементный состав и удельная поверхность фракции исследованных образцов природных углеродсодержащих материалов представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Элементный состав и удельная поверхность, $\pm$ стандартное отклонение ат. %

N	Образец	C $\pm 2,0$	H $\pm 3,1$	N $\pm 0,2$	O $\pm 0,5$	S 0,2	Зольность A, %, $\pm 0,5$	Удельная поверхность, м ² /г, $\pm 2,0$
1	древесный уголь (W_C)	81,1	4,1	0,3	9,9	0,2	4,4	10,34
2	Активный уголь (A_C)	84,0	5,0	1,5	7,0	0,3	2,2	318,10
3	графит (G_C)	98,0			1,0		1,0	9,98
4	Pb-Zn-S руда (S_C)	10,2			4,7	0,7	84,4	12,93

Наибольшее количество углерода определено для графита. Наибольшая удельная поверхность получена для активного угля (A_C) 318,1 м²/г. Измеренная величина удельной поверхности природного углеродсодержащего материала, выделенного из руды (S_C), выше, чем для подобной узкой фракции сульфидов (как правило значительно меньше 1 м²/г) и породных минералов (несколько больше, чем 1 м²/г). Для образца природного углеродсодержащего материала, выделенного из руды, (S_C) характерна значительная величина зольности 84,4%. В таблице 3.14 приведен элементный состав золы после сжигания природного углеродсодержащего материала из руды (S_C) с применением EDAX Silicon Drift SEM Quanta 650.

Таблица 3.14 – Элементный состав золы природного углеродсодержащего материала, ат. %

CM	O ± 2.0	Si ± 1.0	Mg ± 0.6	Al ± 0.2	Ca ± 3.0	Zn ± 2.3	Fe ± 2.6	Na ± 0.6	S ± 1.7
S_C	56.9	5.1	13.3	0.3	5.0	5.2	4.6	3.6	6.0

Не зафиксировано присутствие Pb в золе природного углеродсодержащего материала S_C (таблица 3.14), что связано с методикой анализа зольности. Электронная микроскопия подтвердила многофазность углеродсодержащего материала и его неоднородность минерального состава; состав золы представлен оксидными, силикатными и сульфатными минеральными формами.

3.4.3 Результаты исследований состава углеродсодержащих образцов с применением ИК спектроскопии

На рисунке 3.3 приведены обзорные ИК спектры углей, графита (а) и образца углеродсодержащего вещества из Pb-Zn-S руды (б).

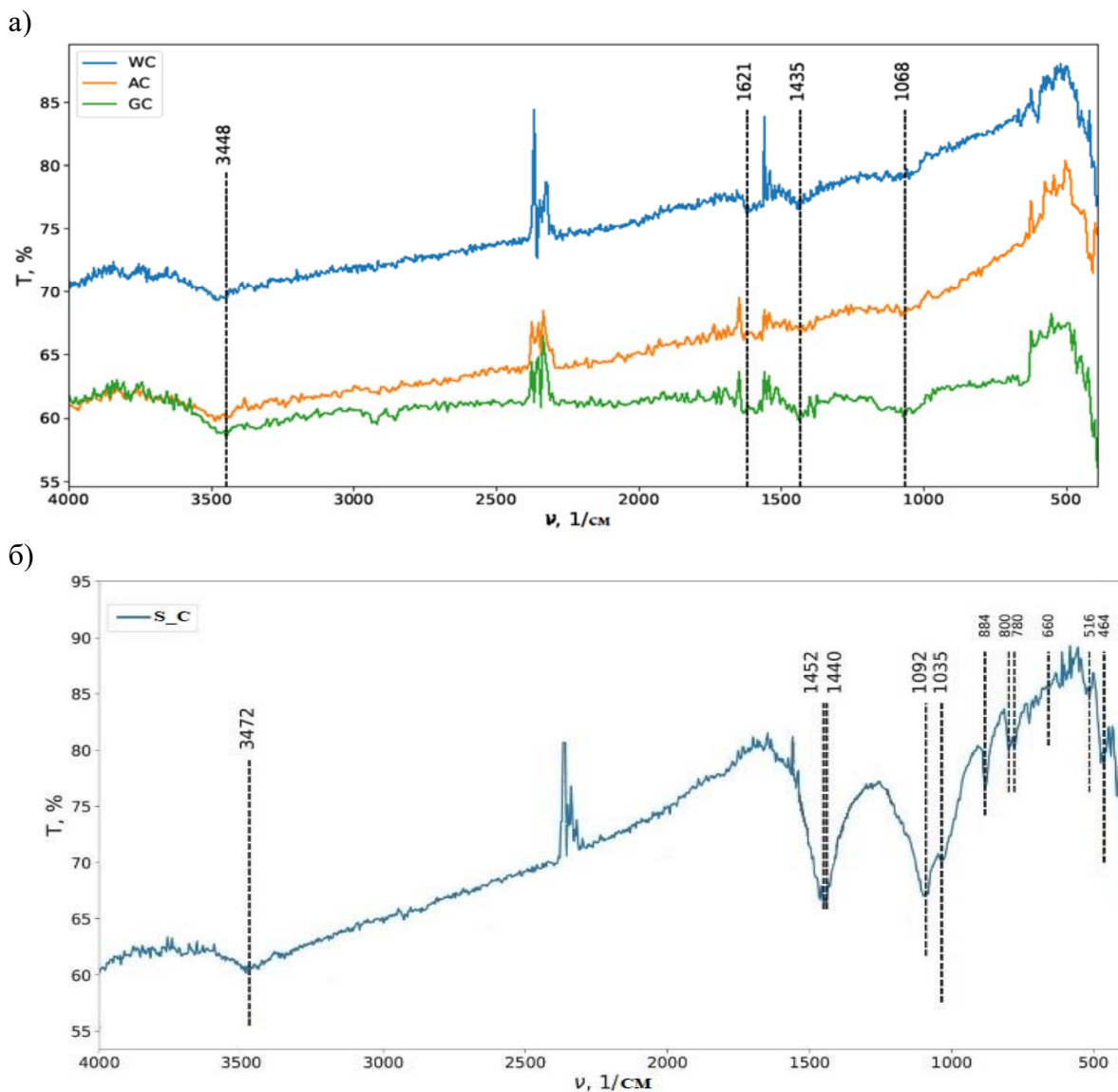


Рисунок 3.3 – ИК спектры углеродсодержащих образцов: а) монофазных и б) многофазных УМ

ИК спектры монофазных образцов (рисунок 3.3, а) – древесного (W_C), активного угля (A_C) и графита (G_C) имеют валентные колебания связанной воды (ν_{OH}) при 3448 см^{-1} и деформационные колебания δ_{OH} 1621 см^{-1} . Кроме того, отмечены валентные колебания связи C-O ν_{CO} 1435 см^{-1} и ν_{CO} 1068 см^{-1} , указывающие на наличие окисленных центров в структуре углей и графита.

Сильная полоса с минимумом пропускания при 1452 и 1440 см^{-1} относится к валентным колебаниям С-О (ν_{co}); сильная полоса с минимумами при 1092 и 1035 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи Si-O; полосы при 884, дуплет при 800 и 780, 660, 516 и 464 см^{-1} относятся к деформационным и внеплоскостным колебаниям связи Х-О, где в качестве Х может выступать Si, С и другие элементы, входящие в состав углеродсодержащего образца. ИК спектры природного углеродсодержащего материала из руды по основным характеристическим полосам согласуются с ИК спектром, представленном в работе [108].

Уширенная характеристическая полоса с максимальным пропусканием при 3472 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи О-Н ($\nu_{\text{он}}$), и полоса деформационных колебаний $\delta_{\text{он}}$ в области 1620-1600 см^{-1} указывает на присутствие связанной воды.

Для подтверждения многофазности природного углеродсодержащего материала на рисунке 3.4 приведены ИК спектры в диапазоне 1847-400 см^{-1} : углеродсодержащего материала (а), кварца (б), калиевых полевых шпатов (в), исландского шпата - кальцита (г), совмещение ИК спектров (д) минеральных фаз.

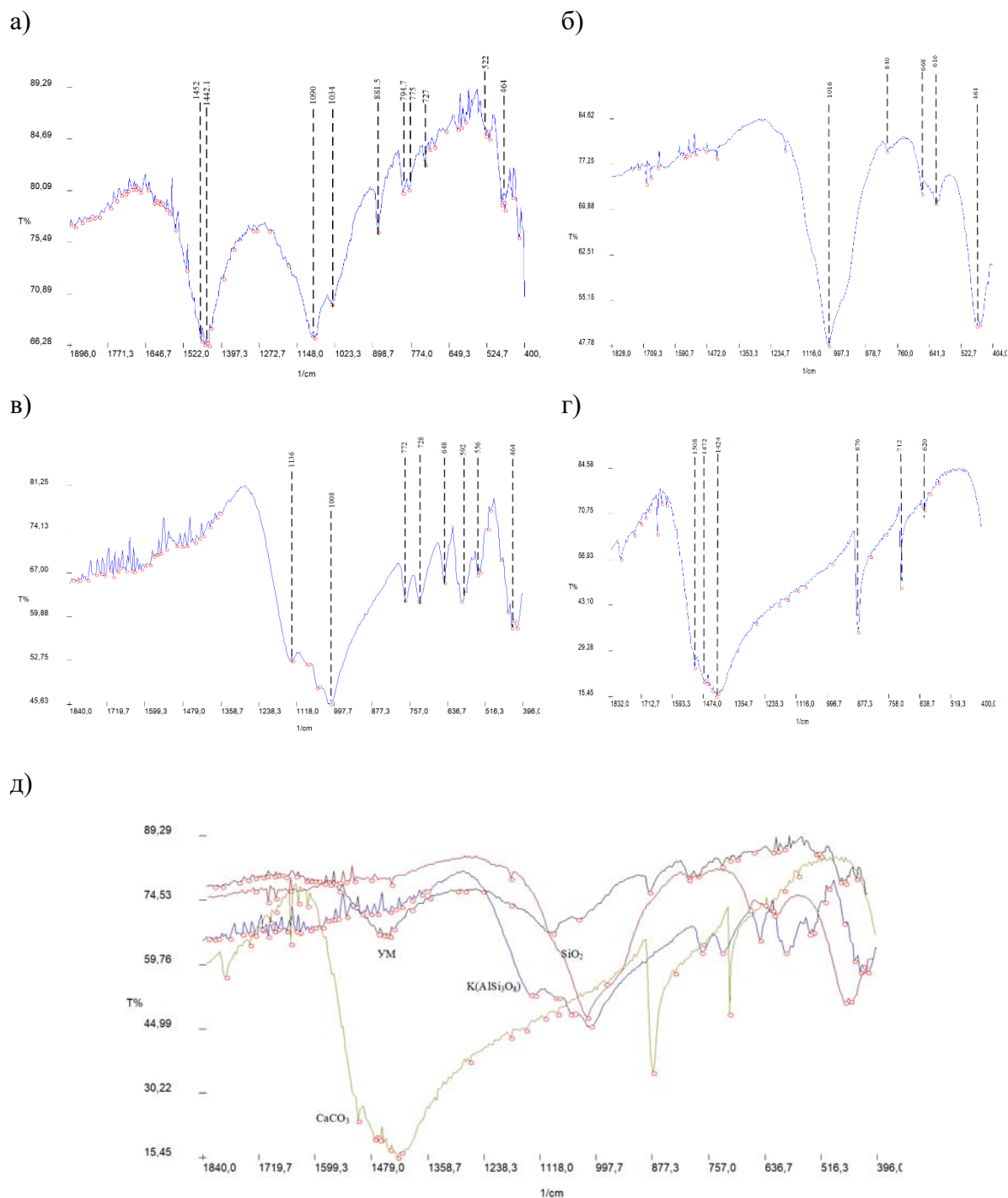


Рисунок 3.4 – ИК спектры УМ (а), кварца (б), полевых шпатов (в), кальцита (г) и совмещенные спектры

Значительное количество полос в области спектра $1570\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (рисунок 3.3 (б) и рисунок 3.4 (а, д)) указывает на искаженную тетраэдрическую структуру.

Минимум характеристических полос кальцита $1500\text{--}1400, 900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (рисунок 3.4 (в)) и УМ (рисунок 3.4 (а)) имеют некоторый сдвиг минимума полосы, характерный для карбонатной группы в кальците и соответствует волновому числу в доломите [173].

Характеристических полос полевых шпатов и кварца перекрываются, что указывает на тесную ассоциацию алюмосиликатов, кремнезема с карбонатами.

С одной стороны, природный углеродсодержащий материал, несмотря на фиксируемое наличие на ИК спектрах связанной воды, гидрофильного Si в составе, относится к природно-гидрофобным материалам и отличается высокой флотоактивностью.

С другой стороны, важным является идентичность характеристических полос природного углеродсодержащего материала, выделенного из полиметаллической сульфидной руды (рисунок 3.3 (б) и рисунок 3.4 (а, д)), с углеродсодержащими материалами, выделенными из окисленной литиевой и золотосодержащей руды представленные в работе [12, 108, 174]. Данный факт позволяет выдвинуть гипотезу о близких технологических свойствах и, следовательно, типовых технологических способах снижения негативного влияния УМ на технологические показатели флотации.

3.4.4 Результаты рентгено-фазового анализа определения минеральных фаз природного углеродсодержащего материала

В таблице 3.15 приведен фазовый состав природного углеродсодержащего материала месторождения Шалкия.

Таблица 3.15 – Фазовый состав природного углеродсодержащего материала месторождения Шалкия

Фаза	Количество, %
SiO ₂	53,50
Доломит	28,87
Кальцит	5,49
Сфалерит	2,48
Галенит	0,33
Мусковит	9,33
Сумма	100,00

На рисунке 3.5 приведена рентгенодифрактограмма природного углеродсодержащего материала, выделенным из свинцово-цинковой руды. Представлены экспериментальные данные (красная линия), рассчитанный профиль (синяя линия), фоновая линия (оранжевая), а также положения дифракционных максимумов для идентифицированных фаз: SiO₂, доломит, кальцит, сфалерит, галенит и мусковит.

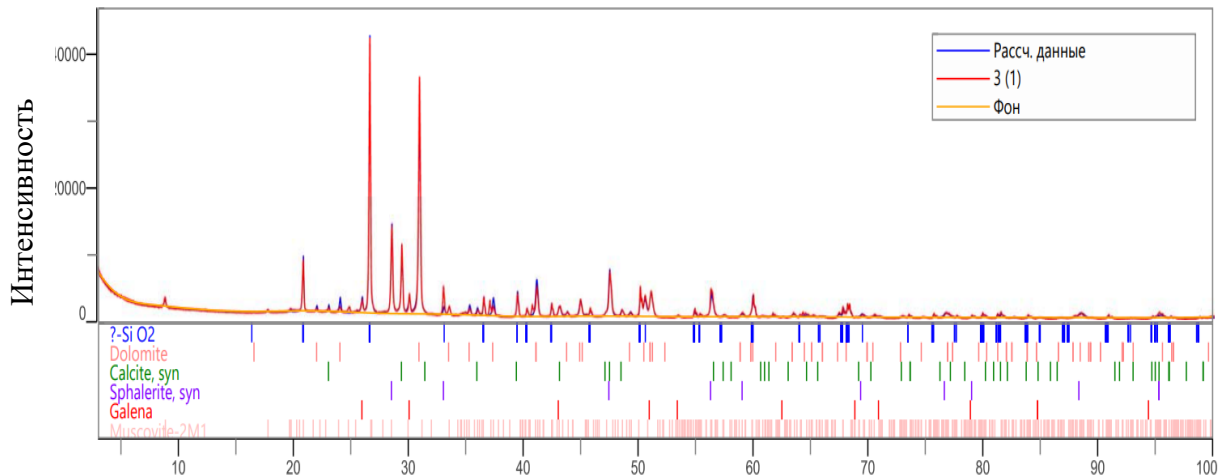


Рисунок 3.5 – Рентгенодифрактограмма природного углеродсодержащего материала, выделенного из руды

Положения дифракционных максимумов свидетельствуют о сложном составе выделенного природного углеродсодержащего материала из сульфидной руды

3.4.5 Результаты определения структурной характеристики природного углеродсодержащего материала с применением рамановской спектроскопией

Природный углеродсодержащий материал, выделенный из свинцово-цинковой руды, содержит уголь различных этапов метаморфизма от тяжелой органической фракции до доменов с повышенной упорядоченностью и признаками частичной графитизации.

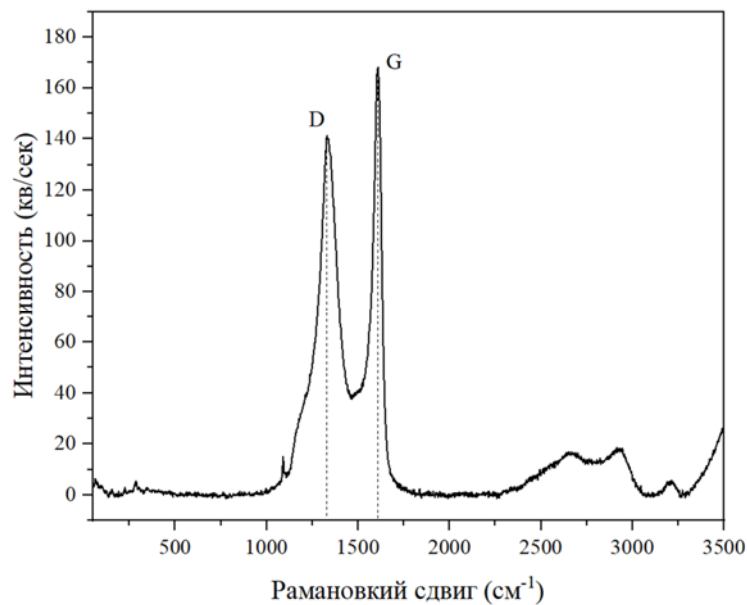


Рисунок 3.6 – Интенсивность рамановского рассеяния (кв/сек) в функции рамановского сдвига (см⁻¹)

При анализе характерных полос рамановских спектров природного углеродсодержащего материала в качестве опорных маркёров рассматриваются полосы D и G. D-полоса при 1328 см^{-1} находится точно в типичном диапазоне для битуминозного угля ($1337\text{--}1350\text{ см}^{-1}$). Эта полоса связана с дефектами в sp^2 углеродной структуре и указывает на органическое вещество средней термальной зрелости. Положение чуть ниже типичного диапазона говорит о несколько меньшей степени упорядоченности. G-полоса при 1603 см^{-1} хорошо совпадает с характеристиками битуминозного угля ($1595\text{--}1616\text{ см}^{-1}$). Эта полоса соответствует колебаниям в графитоподобных доменах и свидетельствует о наличии упорядоченных ароматических структур. Важно, что G-полоса не смещена выше 1620 см^{-1} , что исключает значительное окисление материала.

Отношение $I_D/I_G = 0,84$ характерно для битуминозного угля и зрелого керогена (типичный диапазон $0,5\text{--}0,8$). Это значение указывает на промежуточную стадию графитизации — материал более упорядочен, чем незрелый кероген, но еще не достиг стадии антрацита или графита.

3.4.6 Результаты определения элементного состава поверхности углеродсодержащих образцов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией

Обзорные спектры (рисунок 3.7) подтвердили примесный состав поверхности углеродсодержащего образца (S_C), выделенных из сульфидной (S_C) руды.

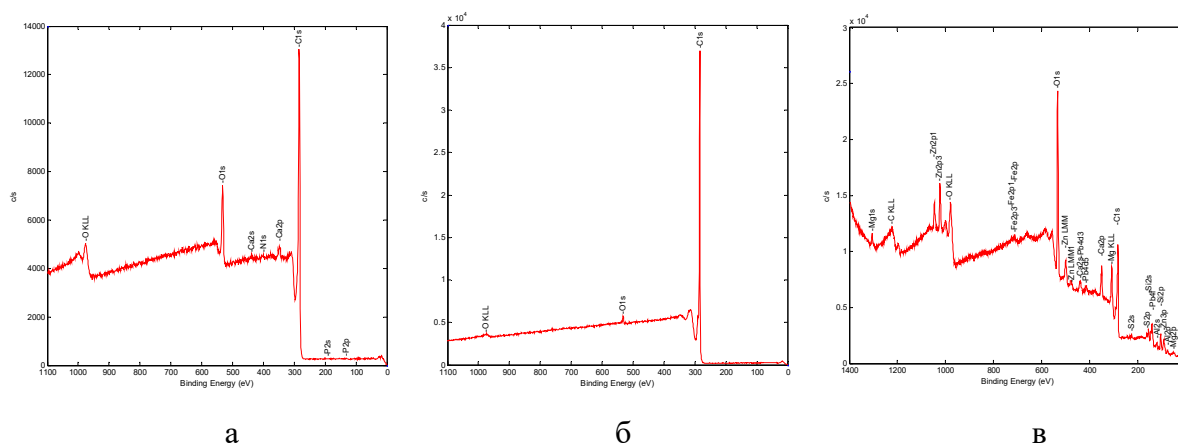


Рисунок 3.7 – Обзорные РФЭ спектры древесного угля – W_C (а), графита – G_C(б) и природного углеродсодержащего материала из свинцово-цинковой руды – S_C(в)

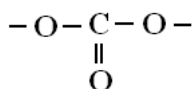
В таблице 3.16 приведен элементный состав поверхности исследованных углеродсодержащих образцов.

Таблица 3.16 – Элементный состав поверхности образцов, $\pm$ стандартное отклонение ат. %

	C $\pm 1,0$	O $\pm 1,0$	Si $\pm 0,5$	Mg $\pm 0,5$	Al $\pm 0,5$	Ca $\pm 0,5$	P $\pm 0,1$	N $\pm 0,3$	Zn $\pm 0,5$	Fe $\pm 0,3$	K $\pm 0,1$	S $\pm 0,2$	Pb $\pm 0,1$
W_C	85,1	12,0	1,4		0,8	0,7							
A_C	87,8	10,2				0,7	0,1	0,9			0,3		
G_C	98,5	1,5											
S_C	49,2	34,5	5,1	2,5	1,9	2,5			2,8	0,4		0,7	0,4

При сравнении элементного состава исследованных образцов (таблица 3.16) видно, что концентрация углерода на поверхности углеродсодержащих образцов из руды S_C (49,2 ат. %,) значительно меньше, чем для других углеродсодержащих образцов (85,1-98,5 ат. %), концентрация кислорода напротив выше S_C (34,5 ат. %) против 1,5-12,0 ат. %; содержатся заметные концентрации элементов Si, Mg, Al, Ca, Zn и других.

Наиболее чистым образцом является графит. Спектр C 1s графита (G_C) состоит из асимметричного узкого пика ($E_{св}$ - 284,4 эВ, ПШПВ – 0,69 эВ) и широкого π - π^* сателлита, смещенного на 6,2 эВ, что характерно для sp^2 гибридизации атомов графитов. В образце A_C углерод отнесен к sp^3 атомам углерода (аморфный углерод) и пики 3-5 от функциональных групп с кислородом. Спектр C 1s образца W_C отличается от спектра графита. Аппроксимация выполнена тремя основными пиками: асимметричным пиком 1284,9 эВ и симметричным пиком 287,2 эВ, и пиком 3 289,9 эВ. Расположение пика 1 отлично от расположения этих пиков в образцах G_C и A_C и асимметрия этого пика тоже отлично. Расстояние между пиками 1 и 2 составляет 2,3 эВ, т.е. полагаем, что пик 2 обусловлен эпоксидными группами. Пик 3 относим к атомам углерода в группе:



На рисунке 3.8 приведены РФЭ-спектры O 1s образца активного угля W_C (слева) и графита G_C (справа), которые отличны между собой.

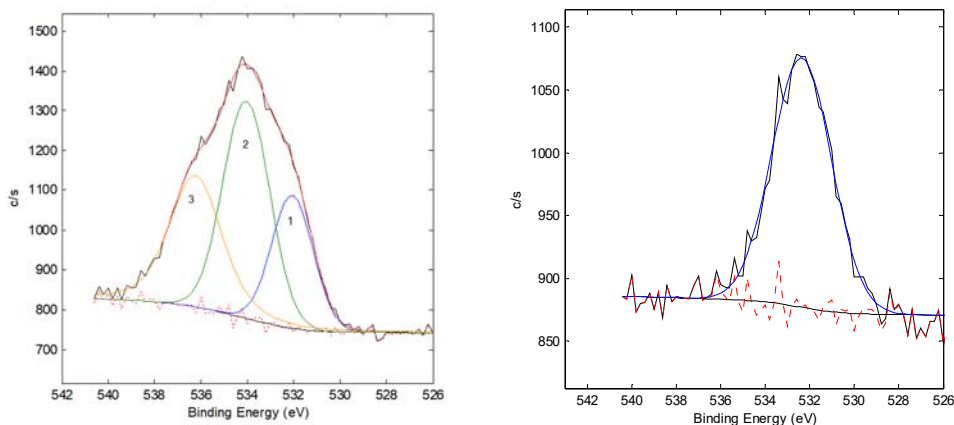


Рисунок 3.8 – РФЭ спектр O 1s образца W_C (слева) и G_C (справа)

Анализ спектра спектра O 1s образца W_C (рисунок 3.8) показал сложную форму, которая предполагает наличие трех пиков: 532,0 эВ, 534,0 эВ и 536,0 эВ. Значение $E_{св}$ первого пика указывает на принадлежность к адсорбированному кислороду, второй пик можно отнести к адсорбированным молекулам воды. $E_{св}$ пика 3 выше верхнего предела типичных значений спектра O 1s, что можно объяснить или дифференциальной зарядкой, или молекулярным кислородом между углеродными слоями.

Состав УМ из руды (S_C) более сложен, чем образцов угля (A_C и W_C) и графита (G_C).

Результаты определения зольности (таблица 3.13), показали преимущественно неорганический состав природного углеродсодержащего материала руды S_C ($A=84,4\%$), дисбаланс между химическим анализом и данными состава поверхности РФЭС (таблица 4.5) указывает на адгезию углерода на поверхности силикатов и других породных минералах. Согласно исследованиям, проведенным в работах [174, 175] ИК спектры S_C (рис. 3.3 (б)) имеют общие с углеродсодержащими материалами из окисленной и золотосодержащей руды характеристические полосы колебаний связи Si-O в области волновых чисел $1100-800\text{ см}^{-1}$, относимые к силикатам, и полосы C-O в диапазоне $1500-1350\text{ см}^{-1}$ и при $800-780\text{ см}^{-1}$, относимые к карбонатным минералам. Данные факты позволяют предположить образование тесной ассоциации поверхности силикатных породных минералов с монофазным углеродом, который обладает природно-гидрофобными свойствами и является причиной флотоактивности многофазной ассоциации минералов (УМ) при флотации, а также предопределяет сложность подавления природного углеродсодержащего материала. Можно предположить, что уменьшение тонины помола руды перед флотацией будет приводить к гомогенизации углерода в пульпе, делая невозможным селективное извлечение в пену, либо селективное подавление углеродсодержащего вещества.

Выводы к главе 3

1. Основные ценные компоненты руды – цинк и свинец представлены в основном их сульфидными формами.

2. Ценные компоненты находятся в руде месторождения Шалкия в промышленных концентрациях: цинк – $4,13\%$, свинец – $1,21\%$, попутных ценных компонентов не отмечено; Микрозондовым анализом установлено, что массовая доля цинка в сфалерите не менее 64% , а свинца в галените около 61% .

3. Согласно минералогическим исследованиям основными минеральными фазами руды месторождения Шалкия являются карбонаты (43,97%), кварц (38,13%), сульфиды (12,79%), в том числе сульфид свинца (1,57%) и сульфид цинка (6,94%), слюды, гидроксиды железа; к вредным примесям относится природный углеродсодержащий материал (1,30%). Группа карбонатов состоит из кальцита, доломита, анкерита, сидерита, а также из родохрозита (карбонат Mn) и смитсонита (карбонат Zn).

4. Анализ распределения сростков по количеству минеральных фаз показал, что степень раскрытия сульфидов свинца и цинка при крупности -0,25мм довольно низкая (менее 48%), распределение минералов во все типы сростков значительно. Распределение галенита в свободные частицы составляет 47,42%, сфалерита - 39,52%.

5. Трудная обогатимость руды обусловлена:

- тонкой вкрапленностью сульфидов;
- наличием органического углерода (1,30%), обладающего высокой природной гидрофобностью;
- нахождением цинка преимущественно в маложелезистом сфалерите (клеюфане), для которого флотационные свойства близки к галениту, вследствие чего усложняется их прямая селективная флотация.

6. Рентгено-флуоресцентный и рентгено-фазовый анализ подтвердили высокую чистоту образцов галенита (PbS – 98%) и сфалерита (ZnS – 97%). Удельная поверхность составила галенита – 0,520 г/м², сфалерита – 0,864 г/м², что характерно для данных минералов указанной крупности.

7. Термическими методами анализа объемного состава углеродсодержащих образцов по массовой доле углерода отмечен следующий ряд по убыванию: графит — 98,0%, активный уголь — 84,0%, древесный уголь — 81,1%, природный углеродсодержащий материал из руды — 10,2% при значительной высокой зольности 84,4%.

По удельной поверхности (БЭТ): активный уголь 318,10 м²/г (максимум), древесный уголь 10,34 м²/г, графит 9,98 м²/г, природный углеродсодержащий материал из руды 12,93 м²/г; Удельная поверхность углеродсодержащих образцов, включая УМ, выше, чем у сульфидов. Зола природного углеродсодержащего материала из руды представлена оксидно-силикатными фазами.

8. Массовая доля углерода у образцов графита, древесного и активного углей, определенная термическими методами имеет незначительное расхождение с массовой долей углерода на поверхности (~2 нм), определенной РФЭС ($C_{\text{пов}}$). Так, для графита:

$C_{\text{пов}}=98,5\%$ и $C_{\text{тер}}=98,0\%$ ($\Delta \approx +0,5$ п.п.); древесного угля: $C_{\text{пов}}=85,1\%$ против $C_{\text{тер}}=81,1\%$ ($\Delta=+4,0$ п.п.); для активного угля: $C_{\text{пов}}=87,8\%$ и $C_{\text{тер}}=84,0\%$ ($\Delta=+3,8$ п.п.).

Напротив, у природного углеродсодержащего материала из руды фиксируется значительное отличие между массовой долей углерода на поверхности (метод РФЭС) и массовой долей углерода в объемном составе УМ, определенной термическими методами: $C_{\text{пов}}=49,2\%$ против $C_{\text{тер}}=10,2\%$ ($\Delta \approx +39$ п.п.). Элементный состав поверхности УМ отличен от элементного объемного состава УМ.

9. ИК спектроскопией выявлены следующие характеристические полосы: для древесного угля, активного угля и графита полосы ОН (3448 и 1621 см^{-1}) и С–О (1435 и 1068 см^{-1}). Для природного углеродсодержащего материала из руды фиксируются характеристические полосы Si–О в кремнезёме и алюмосиликатах (1092 , 1036 , 884 , 880 , 780 , 516 , 464 см^{-1}), а также С–О в карбонатах (1452 , 884 см^{-1}). Тонкие частицы углеродсодержащего материала на частицах силикатов и карбонатов закрепляется заклиниванием и окклюзией в элементах микрорельефа (поры, трещины, краевых дефектах).

10. Рамановской спектроскопией выявлена степень структурного упорядочения углерода, позволило установить сложную структуру УМ. Зарегистрированы $D = 1328$ см^{-1} , $G = 1603$ см^{-1} , $I_D/I_G = 0,84$ — уровень промежуточной упорядоченности sp^2 -доменов: присутствуют как упорядоченные графитоподобные участки, так и дефектные зоны. Отсутствие смещения $G > 1620$ см^{-1} указывает на отсутствие выраженного окисления. Рамановская спектроскопия уточнила природу углеродсодержащего материала из руды, вещество промежуточной стадии графитизации, близкое к битуминозному углю.

11. Рентгенофазовый анализ показал, что природный углеродсодержащий материал из руды преимущественно состоит из неорганических компонентов: силикатов (SiO_2 , $53,5\%$), карбонатов (доломит $28,9\%$, кальцит $5,5\%$) и слюды (мусковит $9,3\%$). Что подтверждает данные полученные ИК-спектроскопией, которая зафиксировала характеристические полосы поглощения связей Si–О и С–О, присущие силикатным и карбонатным минералам.

12. Комплексом выполненных исследований установлено, что УМ состоит из породных минералов с концентрированием на поверхности углерода разной степени метаморфизма, установленные отличия состава природного углеродсодержащего материала будут отражаться на флотационных свойствах

ГЛАВА 4 Исследование физико-химических свойств поверхности и флотации галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов

4.1.1 Результаты измерения удельной теплоты смачивания галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов

Для количественной оценки смачиваемости минеральных компонентов были проведены калориметрические измерения энтальпии смачивания в бидистиллированной воде. Измерения выполнены в расчёте как на массу образца (в Дж/г), так и пересчитаны на единицу удельной поверхности (в Дж/м²), что позволяет нивелировать влияние различий в площади поверхности между образцами и обеспечить корректное сравнение их гидрофильности. В таблице 4.1 представлены экспериментальные значения энтальпий для трёх исследуемых объектов.

Таблица 4.1 – Результаты измерения теплот смачивания УМ, галенита и сфалерита

Наименование образца	$\Delta_{\text{см}}H$ (Дж·г ⁻¹) ^c	$\Delta_{\text{см}}H_{\text{av}}$ (Дж·г ⁻¹) ^d	$\Delta_{\text{см}}H_{\text{av}}$ (Дж·м ⁻²) ^d
W_C	13,35 13,78 12,86	13,3±0,5	1,29±0,05
A_C	38,21 38,73 39,95 41,53	39,6±1,5	0,12±0,004
G_C	1,79 1,29 1,50	1,5±0,3	0,15±0,03
S_C	2,53 2,91 2,11	2,5±0,5	0,19±0,04
Галенит	0,83 0,93 0,85	0,9±0,1	1,67±0,19
Сфалерит	1,35 1,53 1,25 1,93	1,52±0,3	1,75±0,35

По результатам калориметрии смачивания в воде минимальные значения удельной теплоты смачивания ($\Delta_{\text{см}}H$, Дж/м²) получены для A_C (активный уголь, 0,12±0,004), затем для G_C (графит, 0,15±0,03) и S_C (природный углеродсодержащий материал из свинцово-цинковой руды, 0,19±0,04), тогда как галенит и сфалерит демонстрируют существенно более высокие значения (1,67±0,19 и 1,75±0,35 соответственно). При этом

следует подчеркнуть, что графит (G_C) является наиболее гидрофобным материалом по своей природе; кажущееся преимущество A_C по минимальной $\Delta_{снН}$ может быть связано не истинной гидрофобностью, а особенностями его микротекстуры и химии поверхности: развитой микропористостью (частичное смачивание в порах, ограниченная доступность части площади для воды), наличием функциональных групп и капиллярно-конфайнментных эффектов, которые искажают прямое сопоставление даже после нормирования на площадь. С практической точки зрения ключевым является то, что S_C заметно более гидрофобен, чем галенит и сфалерит ($\Delta_{снН}(S_C) = 0,19 \pm 0,04$ Дж/м² против 1,67–1,75 Дж/м² у PbS и ZnS), — следовательно, природный углеродсодержащий материал обладает высокой склонностью к самопроизвольной гидрофобизации и флотированию, снижая контрастность поверхностных свойств и ухудшая селективность разделения Pb/Zn. В рамках дальнейшего анализа целесообразно: (I) интерпретировать значения A_C с оглядкой на микропористость и химию поверхности; (II) использовать G_C как «верхнюю границу» гидрофобности; (III) при моделировании схем флотации исходить из того, что именно S_C в руде — главная причина нежелательной гидрофобности, требующий ранней депрессии.

Полученные результаты согласуются с известными физико-химическими свойствами этих минералов. Сфалерит, как и ожидается, проявляет наибольшую смачиваемость из исследованных образцов в водной среде, тогда как углеродсодержащие материалы, как правило, гидрофобны и имеют низкую поверхностную энергию. Использование полуадиабатической калориметрии в сочетании с изоляцией пробы (герметичные ампулы и предварительная сушка) позволило зафиксировать исключительно тепловой эффект, связанный с взаимодействием твёрдого тела с водой, без вклада растворения или побочных реакций. Это делает метод достоверным инструментом оценки природной гидрофобности минеральных поверхностей.

Важно отметить и технологические последствия выявленной разницы в смачиваемости. Высокая гидрофобность углеродсодержащих компонентов свидетельствует о том, что они могут флотироваться совместно с полезными минералами, особенно в присутствии собирателей. При этом депрессировать такие гидрофобные фазы с развитой удельной поверхностью в условиях селективной флотации крайне затруднительно. Это косвенно указывает на необходимость извлечения природного углеродсодержащего материала в начале технологической схемы, до основной флотации целевых минералов. Ранняя селекция позволит предотвратить загрязнение концентратов и повысить эффективность извлечения целевых компонентов.

4.1.2 Характеристика кислотно-основных центров на поверхности сульфидов и углеродсодержащих образцов

Данные РФЭС показали наличие на поверхности всех исследованных образцов O, C, а также N (A_C), S (S_C), которые могут быть активными донорно-акцепторными центрами для закрепления флотореагентов на поверхности. ИК спектры указывают на наличие в образцах химических и водородных связей углерода, кремния и водорода с кислородом C-O, Si-O и O-H. В таблице 4.2 приведены результаты экспериментального определения количества активных кислотно-основных центров при соответствующей константе кислотности pKa.

Таблица 4.2 – Сводные данные по количеству активных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности углеродсодержащих образцов при разных pKa, $\pm$ стандартное отклонение ат. %

Индикатор	pKa	g _{pKa} , мкмоль/м ² , $\pm 0,25\%$			
		W_C	A_C	G_C	S_C
Динитроанилин	-4,40	2,45	0,77	0,08	3,84
Бриллиантовый зеленый,	1,30	0,68	0,06	0,33	0,21
Бромфеноловый синий	4,10	0,06	0,17	0,02	0,37
Бромкрезоловый пурпурный	6,40	0,97	3,87	0,70	0,27
Бромтимоловый синий	7,30	0,31	1,30	0,36	4,40
Индигокармин	12,80	1,95	0,41	0,53	31,34
м-Динитробензол	16,8	1,61	0,33	0,21	4,27

Наибольшая концентрация активных центров на поверхности углеродсодержащих образцов обнаружена у материала из сульфидной руды (S_C). В этом образце идентифицированы основные центры Бренстеда при pKa = 12,8 и pKa = 7,3 с концентрациями g_{pKa} = 31,34 мкмоль/м² и g_{pKa} = 4,40 мкмоль/м² соответственно. Дополнительно для S_C выявлены основные центры Льюиса при pKa = -4,4 с концентрацией g_{pKa} = 3,84 мкмоль/м², а также кислотные центры Льюиса при pKa = 16,8 в количестве g_{pKa} = 4,27 мкмоль/м².

В древесном угле (W_C) основные центры Льюиса при pKa = -4,4 обнаружены в концентрации g_{pKa} = 2,45 мкмоль/м², тогда как основные центры Бренстеда при pKa = 12,8 присутствуют в концентрации g_{pKa} = 1,95 мкмоль/м². Активный уголь (A_C) характеризуется кислотными центрами Бренстеда при pKa = 6,4 с концентрацией g_{pKa} = 3,87 мкмоль/м², тогда как для графита (G_C) зафиксирована более низкая концентрация аналогичных центров — g_{pKa} = 0,70 мкмоль/м². Среди всех образцов графит продемонстрировал наименьшую адсорбцию индикаторов с различными значениями pKa, что согласуется с его низким содержанием примесей по данным РФЭС

(таблица 3.16). Вместе с тем наличие водородных связей О–Н для графита подтверждено ИК-спектроскопией (рисунок 3.3 (а)).

Основания Бренстеда и основания Льюиса являются донорами пары электронов — либо неподеленной, либо находящейся на р-орбитали. По Бренстеду кислота — это донор протона, а по Льюису — сам протон H^+ является кислотой, так как имеет вакантную орбиталь.

Количественная адсорбция индикаторов Гаммета при разных pK_a свидетельствует о многообразии кислотно-основных центров на поверхности углеродсодержащих образцов, преобладающим типом являются основные центры Бренстеда и Льюиса, которые являются потенциальными донорами электронов в донорно-акцепторных взаимодействиях, в том числе с диполями воды, что согласуется с методами ИКС (присутствие связанной воды) и РФЭС (идентификации воды в слоях).

На поверхности образцов УМ находятся активные центры, способные к закреплению флотореагентов по разным донорно-акцепторным механизмам, как за счет межмолекулярных взаимодействий, так и за счет образования комплексов. УМ из руд может взаимодействовать с разными типами поверхностно-активных соединений (собирателями и пенообразователями), что снижает контрастность технологических свойств поверхности при флотации.

В таблице 4.3 приведены результаты экспериментального определения количества активных кислотно-основных центров при соответствующей константе кислотности pK_a для галенита и сфалерита в сравнении с УМ (S_C).

Таблица 4.3 – Количество активных центров на поверхности УМ (S_C), галенита и сфалерита

Индикатор	pK_a	g_{pK_a} , мкмоль/м ² , $\pm 0,25\%$		
		S C	Галенит	Сфалерит
Динитроанилин	-4,40	3,84	87,23	0,98
Бриллиантовый зеленый,	1,30	0,21	15,99	24,29
Бромфеноловый синий	4,10	0,37	13,05	1,46
Бромкрезоловый пурпурный	6,40	0,27	3,01	4,26
Бромтимоловый синий	7,30	4,40	25,31	10,03
Индигокармин	12,80	31,34	3,08	3,66
м-Динитробензол	16,8	4,27	14,78	14,35

На исследованном диапазоне pH (6-12), благоприятном для флотации галенита и сфалерита активные центры поверхности относятся, главным образом, к основаниям Бренстеда (таблица 4.8), т. е. являются акцепторами протонов во взаимодействиях активных центров поверхности с реагентами. Можно предположить о поверхностных

реакциях с неионогенными собирателями, которые имеют в своем составе ненасыщенные связи и атомы O, N, P для донорно-акцепторных взаимодействий. Кроме того, кислотно-основные центры Бренстеда на поверхности ZnS и PbS потенциально могут взаимодействовать с депрессорами на основе лигносульфонатов посредством водородных связей, с донорно-акцепторной (Льюисовская) природой, что ухудшает контрастность и предсказуемость флотации.

4.1.3 Результаты измерения зависимости электрокинетического потенциала галенита и сфалерита от изменения pH среды

Для количественного описания исходного состояния поверхности были получены зависимости ζ -потенциала (ЭКП) галенита и сфалерита от pH (рисунок 4.1), что обеспечило корректную интерпретацию последующих адсорбционных и флотационных экспериментов.

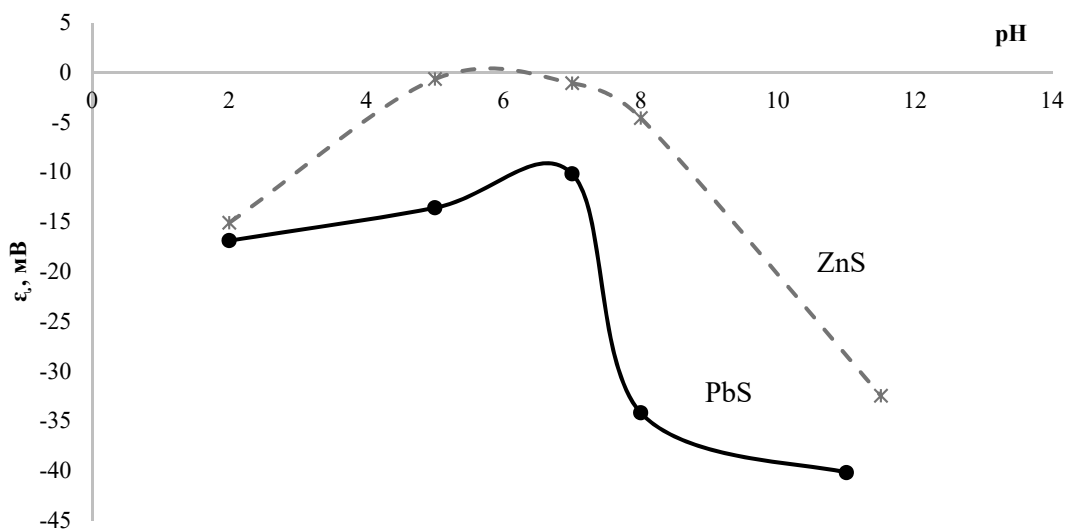


Рисунок 4.1 – Взаимосвязь ЭКП и pH

Как видно из рисунка 4.1, в исследуемой области pH 6-8 сфалерит имеет значения, близкие к 0 мВ, область сближения с изоэлектрической точкой на поверхности сфалерита в диапазоне pH свидетельствует о снижении степени гидратации поверхности, т. е. повышении гидрофобности поверхности. Это указывает на возможность закрепления неионогенных собирателей, включая флотацию с дизельным топливом за счет адгезии, гидрофобизирующую поверхность сфалерита и обеспечивающую высокое извлечение в концентрат сфалерита дизельным топливом на уровне 63-83% (рисунок 4.6). Для

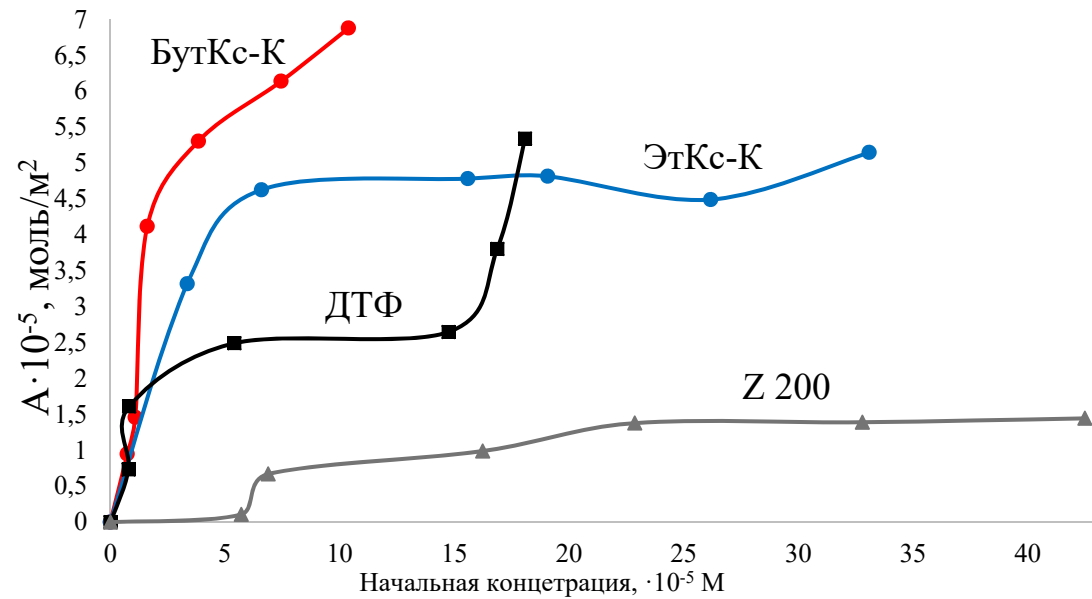
сфалерита отмечен сдвиг ЭКП к изоэлектрической точке (ИЭТ) от слабокислой (рН 3,5-4) в нейтральную область рН 4,5-7,0 в сравнении с данными других исследований. По нашему мнению, данный эффект связан с проведением измерений без добавки KNO_3 [175] и объясняет результаты флотации мономинеральной фракции ZnS . Подобная методическая возможность представлена нами ранее в работе [177].

Область сближения к ИЭТ, характеризуется минимальной электростатической составляющей для преодоления энергетического барьера при адсорбции и максимальной поверхностной энергией, которая способствует высокой вероятности закрепления как ионогенных, так и неионогенных собирателей.

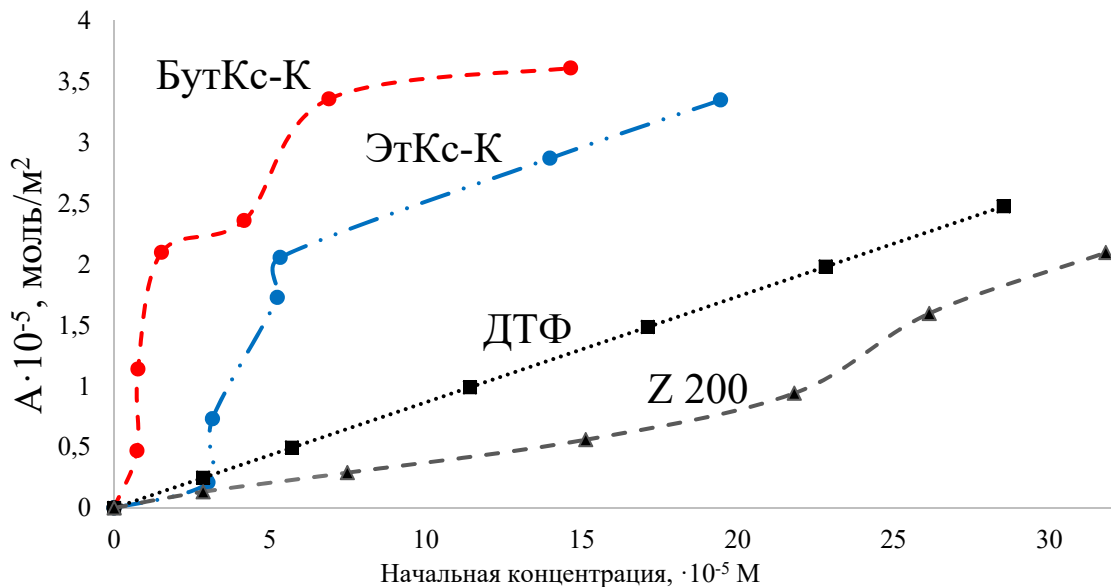
Возможность гидрофобизации поверхности сфалерита неионогенными собирателями в области рН, которая известна как наилучшая для флотируемости галенита [30], снижает контрастность флотационных свойств поверхности между галенитом и сфалеритом.

4.1.4 Результаты адсорбции сульфгидрильных собирателей на поверхности галенита и сфалерита

Нами выполнены адсорбционные исследования неионогенных и ионогенных собирателей для выявления сульфгидрильного собирателя, который обеспечивает наибольшую разницу в адсорбции. На рисунке 4.2 приведены зависимости адсорбции сульфгидрильных собирателей на галените и сфалерите, полученные в статических условиях.



а



б

Рисунок 4.2 – Зависимости адсорбции собирателей на PbS (а) и ZnS(б) (-41 +10 мкм)

Как видно из рисунка 4.2, адсорбция сульфгидрильных собирателей на PbS (рисунок 4.2 (а)) до 2-х раз выше, чем на ZnS (рисунок 4.2 (б)). Для большинства сульфгидрильных собирателей характерна полимолекулярная адсорбция. Наибольшим сродством к поверхности галенита обладают ксантогенаты и дитиофосфат (при низких исходных и остаточных концентрациях ДТФ), а к поверхности сфалерита – бутиловый ксантогенат.

ДТФ обеспечивает разницу в адсорбции между PbS и ZnS $A_{\text{PbS}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/м² против $A_{\text{ZnS}} = 0,49 \cdot 10^{-5}$ моль/м² при одной и той же исходной концентрации. Данный эффект может обеспечить контрастность флотации как в рудном цикле флотации, так и в цикле селекции. Контрастность флотации обеспечивают малые концентрации ДТФ

(рисунок 4.3). Полученные результаты хорошо согласуются с данными исследований о разных координационных соединениях ДТФ в синтезированных соединениях со свинцом и цинком [178, 179].

4.2 Флотационные методы исследования

4.2.1 Беспенная флотация в трубке Халлимонда галенита и сфалерита с различными сульфгидрильными собирателями

Исследования в трубке Халлимонда позволяют получить косвенную информацию о гидрофобности поверхности сравниваемых минералов, поскольку в реагентном режиме отсутствует пенообразователь. Предварительная щелочная обработка позволяет проводить исследования при равнозначной степени окисления поверхности. Испытаны 4 сульфгидрильных собирателя на галените и сфалерите, при $pH_{исх}=7$.

На рисунке 4.3 приведены зависимости флотируемости PbS (а) и ZnS (б) сульфгидрильными собирателями при $pH = 7$.

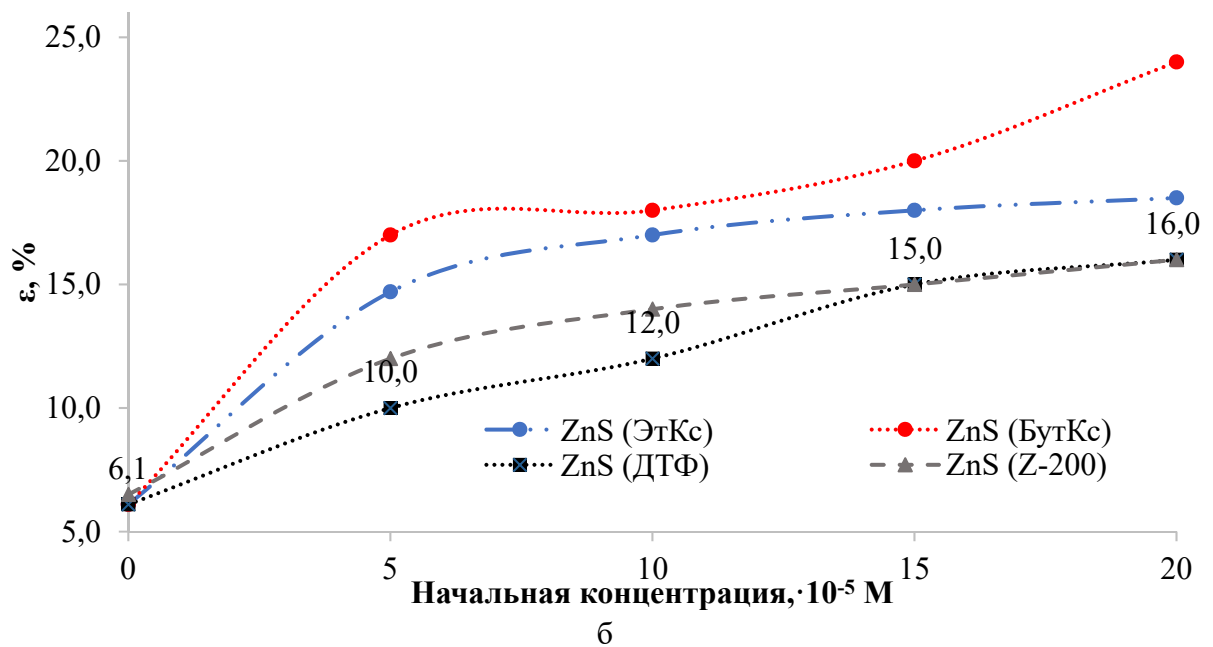
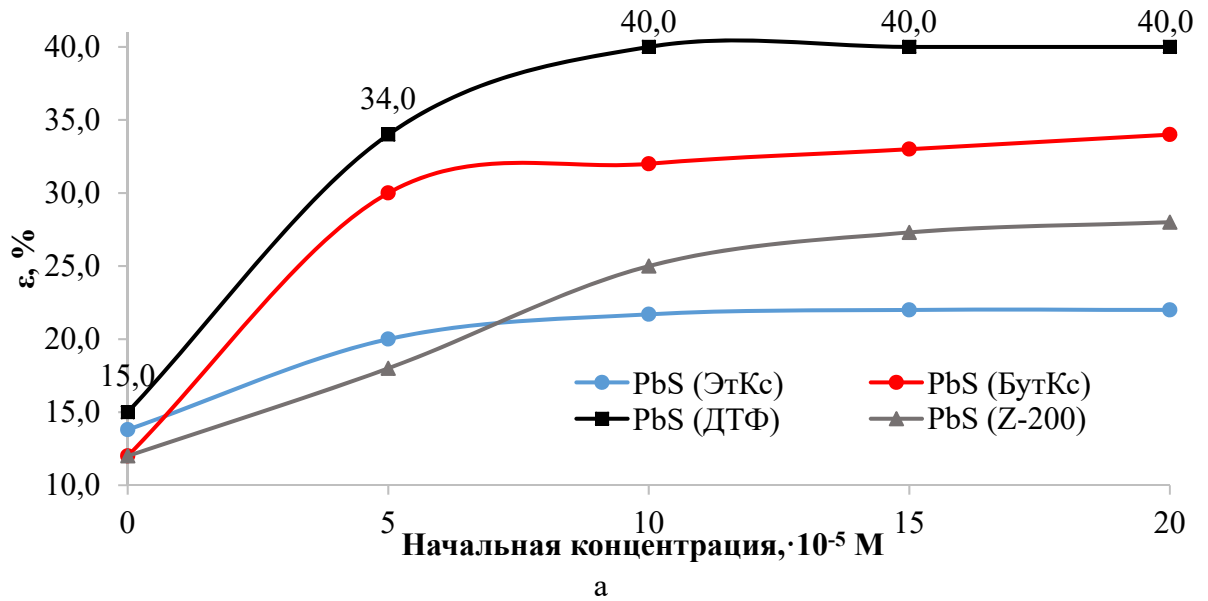


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации сульфгидрильных собирателей (ЭтКс; БутКс; ДТФ и Z-200) на флотированность PbS (а) и ZnS (б) в трубке Халлимонда (рН $\approx$ 7; фракция -41+10 мкм, с предварительным замачиванием в NaOH)

Полученные результаты флотации в трубке Халлимонда показали более высокую флотоактивность галенита в сравнении со сфалеритом, что согласуется с данными [71]. Сульфиды были подвергнуты предварительной щелочной обработке для удаления сульфоксидных пленок с поверхности сульфидов. Для галенита лучшие показатели получены для ДТФ, что согласуется с данными исследований [71] и отличается от известных данных, что лучшая флотированность галенита наблюдается ксантогенатами, начиная с ЭтКс-К [71]. Полагаем, что данное фиксируемое отличие связано с количественным фактором использования молярных концентраций в опытах (моль/л) против объемных концентраций (мг/л) и удельных расходов (г/т). Лучшие результаты

флотируемости сфалерита получены с БутКс, а наиболее низкое извлечение получено с ДТФ, что является основанием для разработки селективных реагентных режимов. Нашими ранее выполненными исследованиями было показано, что ДТФ сохраняет низкую адсорбционную и собирательную активность по отношению к сфалериту при низких удельных расходах ДТФ [180]. Результаты флотации согласуются с результатами исследований структуры поверхностных соединений ДТФ на галените и сфалерита [178]. Методом MAS ЯМР ^{31}P определены формы закрепления дитиофосфатов на поверхности синтетического галенита и сфалерита. На сфалерите определена бидентатно-мостиковая координация дитиофосфатных групп к двум соседним поверхностным металлическим центрам (ДТФ:Zn = 1:2). Для галенита установлен бидентатно-терминальный способ закрепления – каждая из ДТФ групп координирует к одному атому свинца посредством двух атомов серы (ДТФ:Pb = 1:1). Кроме того, на поверхности идентифицированы дисульфиды, тиофосфаты и фосфаты (продукты гидролиза), а также поверхностно осажденные комплексы свинца [178].

На рисунке 4.4 приведена диаграмма сводных данных: электрокинетического потенциала (ЭКП) (ζ , мВ), относительная адсорбция БутКс-К (L, %) и извлечения сульфидов в концентрат в трубке Халлимонта (ϵ , %) при pH 8, созданной NaOH.



крупность -41 +10 мкм; pH_{исх} NaOH= 8,0; C_{исх}БутКс-К = 10⁻⁴ М

Рисунок 4.4 – Диаграмма извлечения в концентрат, относительной адсорбции БутКс-К в условиях флотации в трубке Халлимонта в сравнении с ζ -потенциалом ультратонких частиц при pH_{исх} NaOH= 8,0

Как видно из диаграммы, БутКс-К при pH 8 обеспечивает более высокое извлечение галенита ($\epsilon_{\text{PbS}}=44\%$), чем сфалерита ($\epsilon_{\text{ZnS}}=23\%$), что согласуется с большей

величиной относительной адсорбции ($L_{\text{Pbs}}=85,4\%$ против $L_{\text{Zns}}=62,8\%$). Наиболее высокое извлечение галенита соотносится с наибольшей величиной отрицательной величины ЭКП. Косвенно подтверждается, что на галените закрепляется ионная форма БутКс-К. На сфалерите при данном pH возможно закрепление ионной и молекулярной форм БутКс-К.

В современной практике флотации разнообразные промышленные типы руд — сульфидные (включая содержащие благородные металлы), окисленные и сульфидные полиметаллические — часто содержат природный углеродсодержащий материал (УМ). Совокупность данных ИК-спектроскопии, РФЭС, кислотно-основного индикаторного метода для поверхностных центров и тестов пенной флотации в настоящем исследовании показывает, что селективная депрессия УМ не является надежным первичным решением. УМ сохраняет высокую флотоактивность и подавляется лишь частично; его присутствие в товарных концентратах усложняет последующий металлургический передел, снижая качество целевых концентратов, увеличивая шлаковую нагрузку и расход реагентов, а при гидрометаллургических процессах — способствует повышенному поглощению золота и других металлов [107, 123, 140, 181].

4.2.2 Кинетика флотации для оценки флотируемости галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов

4.2.2.1 Результаты определения кинетики флотации углеродсодержащих образцов

В тестах кинетики флотации узкой фракции углеродсодержащих образцов при исследованных реагентных режимах получена прямая линия в полулогарифмических координатах. В таблице 4.4 приведены показатели флотации: константа скорости флотации k , мин^{-1} , величина достоверности аппроксимации R^2 и суммарное извлечение фракций углеродсодержащих образцов ε_{max} .

Таблица 4.4 – Результаты опытов по кинетике флотации

Образец		Показатели флотации k , $\text{мин}^{-1}/R^2/\varepsilon_{\text{max}}$				
		сосновое масло	Дизельное топливо+сосновое масло (СМ)	БутКс+ СМ	ЛС+ ДТ+СМ	
					50 мг/л	500 мг/л
1	W_C	0,53/0,90/93,51	0,44/0,98/92,37	0,46/0,99/90,57	0,69/0,95/98,00	0,50/0,87/95,7
2	A_C	0,23/0,94/68,43	0,27/0,90/77,67	0,29/0,99/83,92	0,26/1,00/72,83	0,24/1,00/69,50
3	G_C	1,17/0,94/99,39	1,95/0,93/99,98	1,21/0,88/99,40	0,94/0,92/99,39	0,84/0,94/98,98
4	S_C	0,15/0,87/81,15	0,33/0,96/83,02	0,36/0,98/84,07	0,26/1,00/72,00	0,14/0,99/52,54

Как видно из таблицы 4.4, наиболее флотоактивными углеродсодержащими образцами являются графит (G_C) и древесный уголь (W_C) как по константе скорости

флотации, так и по максимальному извлечению за 5 минут ведения процесса. Присутствие сульфгидрильного собирателя БутКс в реагентном режиме повышает показатели флотации всех образцов за исключением графита (G_C), для которого k снижается с $1,95 \text{ мин}^{-1}$ (собиратель дизельное топливо) до $1,21 \text{ мин}^{-1}$ (собиратель БутКс) при высоком извлечении в пенный продукт ($\varepsilon_{\max}$) на уровне 99-100%. Предварительное перемешивание графита с депрессором лигниносulfатом при 2-х разных концентрациях снижает константу скорости флотации до $0,94 \text{ мин}^{-1}$ (50 мг/л) и $0,84 \text{ мин}^{-1}$ (500 мг/л), при этом максимальное извлечение в пенный концентрат осталось на уровне 99%.

В таблице 4.5 приведены сводные данные по контрольному измерению pH при исследованных реагентных режимах.

Таблица 4.5 – Показатели контроля величины pH при исследованных реагентных режимах

Реагентный режим	pH _{исх}	pH _{кон}			
		W C	A C	G C	S C
СМ	5,6±0.4	6,20	7,30	5,40	5,53
ДТ+СМ		6,20	7,25	5,70	5,66
БутКс+ СМ		5,96	7,40	5,76	5,84

Как видно из данных таблиц 4.5 для образцов A_C и W_C характерен сдвиг в щелочную область за счет гидролиза основных центров, только природный углеродсодержащий материал полиметаллической сульфидной руды (S_C) сдвигается в кислую область, что, как полагаем, связано с присутствием на поверхности сульфидной серы, которая за счет реакции гидролиза снижает pH жидкой фазы пульпы. В наименьшей степени изменяется pH при флотации графита (G_C), который является наиболее чистым образцом, имеет наименьшую концентрацию кислотно-основных активных центров на поверхности (таблица 4.7).

На рисунке 4.5 показаны три диаграммы: (а) — константы скорости флотации для углеродсодержащих образцов при разных реагентных схемах; (б) — влияние концентрации PL на k (мин^{-1}); (в) — влияние PL на $\varepsilon_{\max}$ при использовании дизельного топлива в качестве собирателя. Полученные значения константы скорости флотации показывают, что наибольшая величина константы скорости флотации соответствует графиту, при этом он наименее примесный углеродсодержащий образец, что согласуется с наименьшей величиной максимальной адсорбции индикатора ($g_{pKa} = 0,70 \text{ мкмоль/м}^2$ при $pKa = 6,4$) в сравнении с другими углеродсодержащими образцами (таблица 4.2).

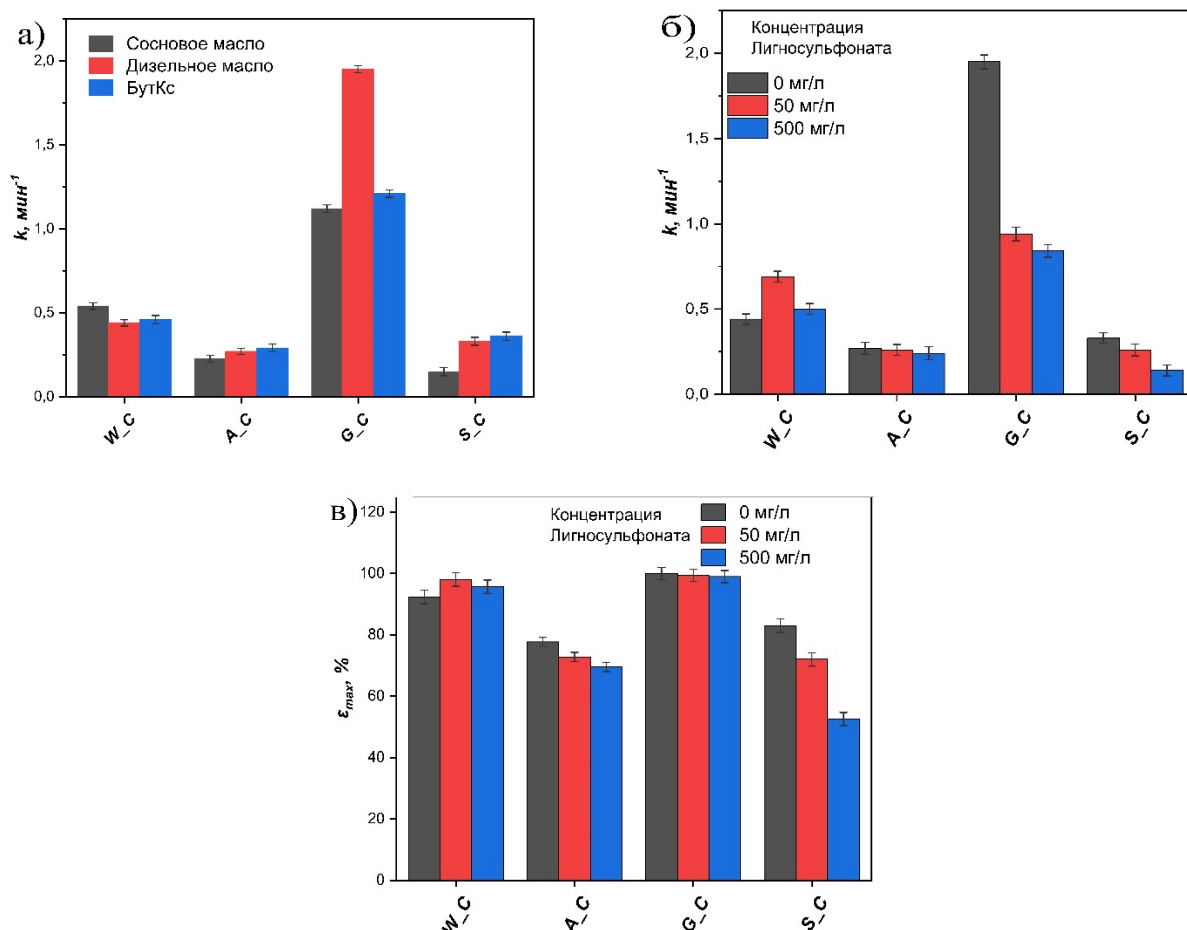


Рисунок 4.5 – Диаграмма: (а) константа скорости флотации k , мин⁻¹, для углеродсодержащих образцов при различных реагентных схемах; влияние депрессора PL на (б) константу скорости флотации $k \cdot 10^2$ и (в) $\epsilon_{\max}$, %.

Наибольшая величина константы скорости флотации графита при применении аполярного собирателя связана с совершенной спайностью граней графита и адгезией аполярного собирателя; константа скорости флотации при использовании в реагентном режиме сульфгидрильного собирателя бутилового ксантогената ($k = 1,21$ мин⁻¹) равнозначна константе скорости флотации с одним пенообразователем ($k = 1,17$ мин⁻¹). Для других образцов углеродсодержащего вещества k , мин⁻¹ существенно ниже, изменяясь в диапазоне 0,15-0,46 мин⁻¹; максимальное извлечение при 5 минутах флотации изменяется в диапазоне 61,10-93,51%. УМ из руды имеет в своем составе гидрофильные силикаты, но за счет адгезии углерода на поверхности демонстрирует максимальное извлечение на уровне 80%. Полученные результаты для S_C (поверхностный углерод $\approx 49,2\%$; $\epsilon_{\max} \approx 81-84\%$) согласуются с общей тенденцией, сформулированной в литературе: при более низком содержании поверхностного углерода $\epsilon_{\max}$ ниже (для сравнения см. [174]: $=18,9\% \rightarrow \epsilon_{\max} = 61-80\%$).

Бутиловый ксантогенат в реагентных режимах флотации приводит в росту $\epsilon_{\max}$ углеродсодержащих образцов разной природы, как за счет имеющих на поверхности

значительного количества активных центров для взаимодействия с собирателем, так и адгезии молекулярной формы – диксантогенида; для графита отмечено снижение константы скорости флотации.

Использование в реагентном режиме лигносульфанатов перед подачей собирателя для подавления флотоактивности углеродсодержащих образцов привело к снижению константы скорости флотации графита в 2 раза (рисунок 4.5 (б)), но максимальное извлечение остается высоким на уровне 99% (рисунок 4.5 (в)). Для древесного угля применение депрессора, напротив, привело к росту константы скорости флотации и максимального извлечения.

4.2.2.2 Флотация галенита и сфалерита в сравнении с природным углеродсодержащим материалом

На рисунке 4.6 приведена кинетика флотации узкой мономинеральной фракции сульфидов и УМ с разными условиями подготовки сульфидов к исследованиям. В качестве сульфидрильного собирателя выбран БутКс-К, а в качестве аполярного – ДТ.

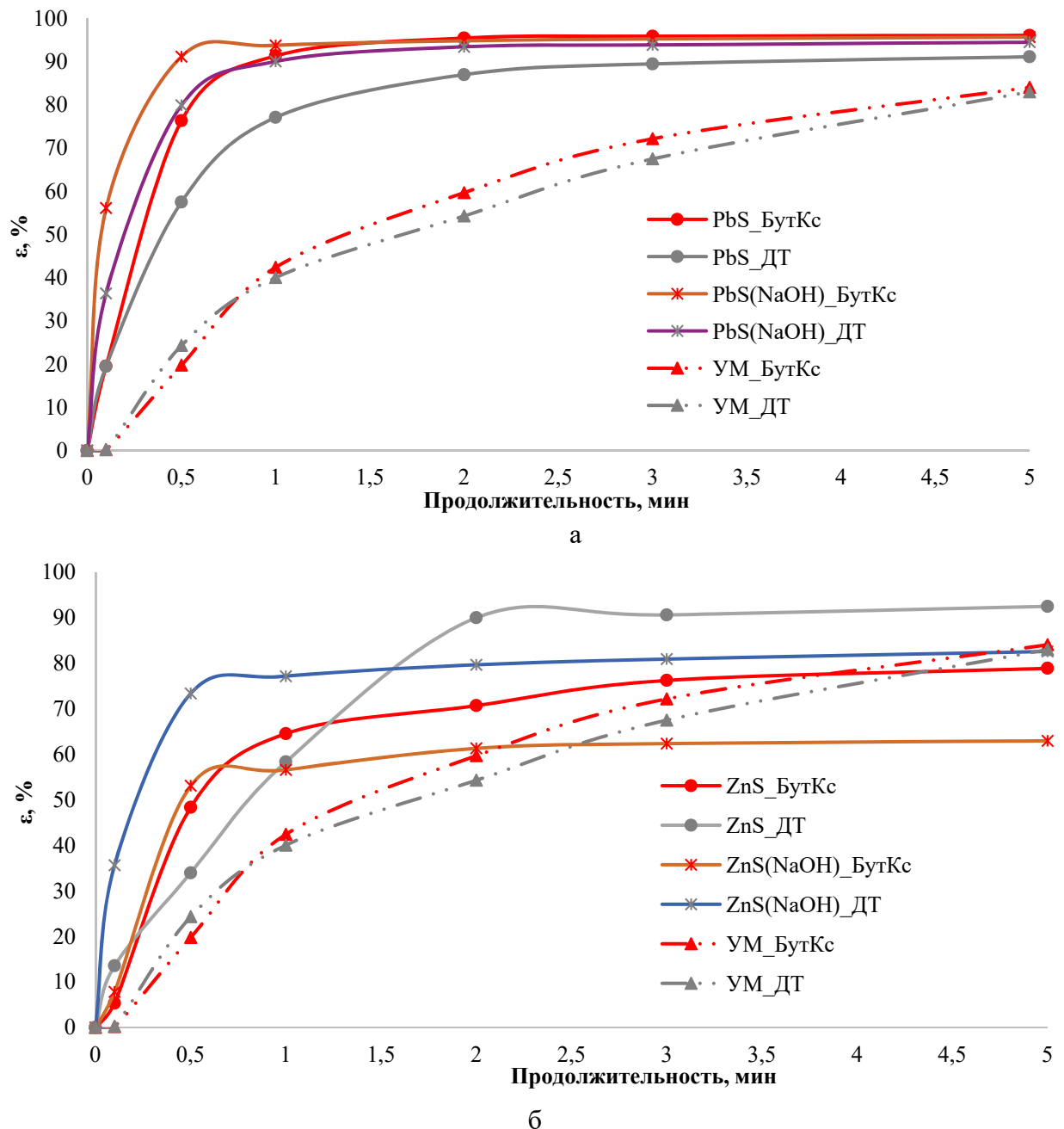


Рисунок 4.6 – Кинетика флотации PbS (а), ZnS (б) и СМ (а, б) с БутКс-К и ДТ с разными условиями подготовки сульфидов; $\varepsilon_{\text{mid}} \pm 2\%$ ($C_{\text{начБутКс-К}} = 10^{-4}$ М (18 мг/л), $C_{\text{ДТ}} = 50$ мг/л, ПО 10 мг/л, с замачиванием и без замачивания в NaOH

Предварительная щелочная обработка сульфидов показала повышенную флотоактивность PbS БутКс-К ($\varepsilon_{\text{PbS}} = 91\%$ за 0,5 мин) (рисунок 4.6 (а)) в сравнение с ZnS ($\varepsilon_{\text{ZnS}} = 61\%$ за 2 мин) (рисунок 4.6 (б)). Флотоактивность ДТ галенита в концентрат выше, чем сфалерита ($\varepsilon_{\text{PbS}} = 90,1\%$ за 1 мин и $\varepsilon_{\text{ZnS}} = 77,1\%$ за 1 мин). Флотационное поведение PbS и ZnS согласуется с данными флотации в трубке Халлимонта (рисунок 4.3).

Галенит и сфалерит с естественной окисленностью поверхности (имитация лежалых сульфидов) (рисунок 4.6) продемонстрировали близкие извлечения в концентрат

через 5 минут флотации (83-96%) для сульфидов и УМ. Извлечение с выходом на плато для галенита с БутКс-К достигается за 0,5 мин ($\epsilon_{\text{PbS}}=96\%$), а для сфалерита за 3 мин ($\epsilon_{\text{ZnS}}=79\%$). Аполярный собиратель показал сопоставимое извлечение между галенитом и сфалеритом с естественной окисленностью поверхности за 5 минут флотации ($\epsilon_{\text{PbS}}=89,5\%$ за 2 мин и $\epsilon_{\text{ZnS}} = 84\%$). Природный углеродсодержащий материал флотируется медленнее, разными по ионогенности собирателями достигнуто извлечение на одном уровне ($\epsilon_{\text{ум}}=74\%$ за 4 мин). Отмечена большая флотоактивность сфалерита ДТ, чем БутКс-К. Флотоактивность сульфидов и УМ сопоставима, особенно сульфидов с естественной окисленностью, поэтому можно предположить, что селективная флотация затруднена.

Для проверки воспроизводимости выявленных закономерностей при беспенной флотации были исследованы кинетические характеристики при флотации галенита и сфалерита (рисунок 4.7) с использованием диэтилдитиофосфата (ДТФ) и монометилдитиофосфата (МТФ).

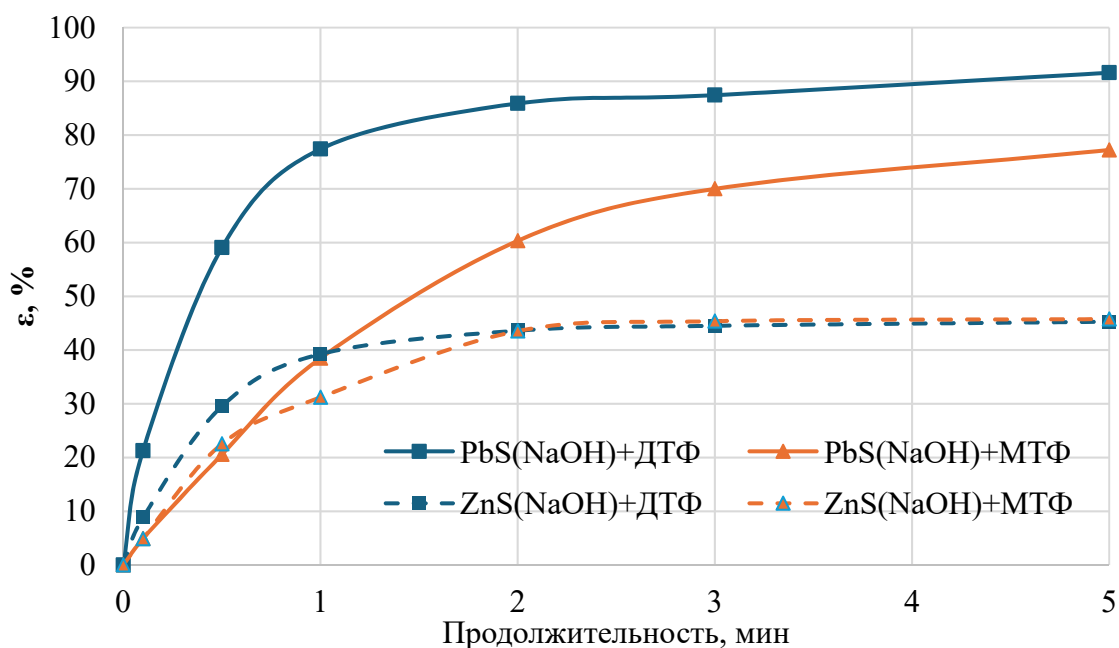
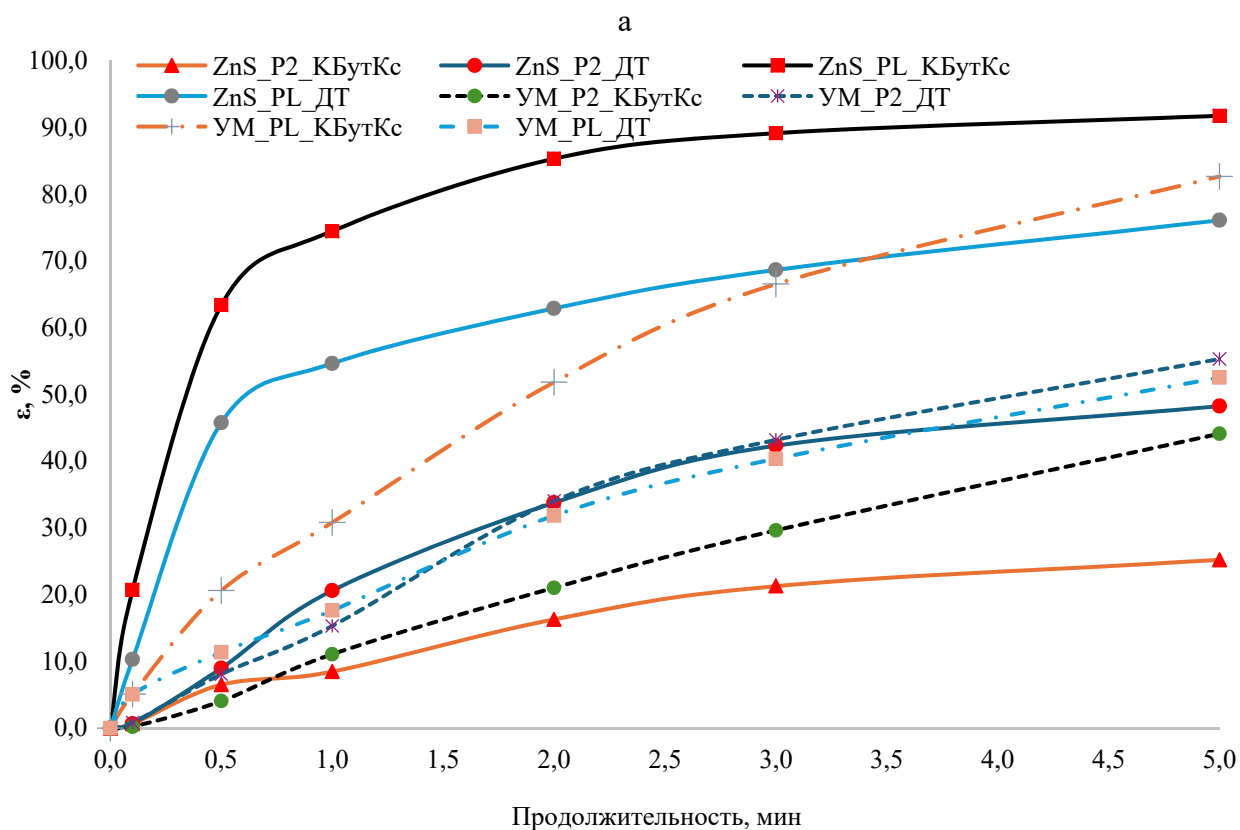
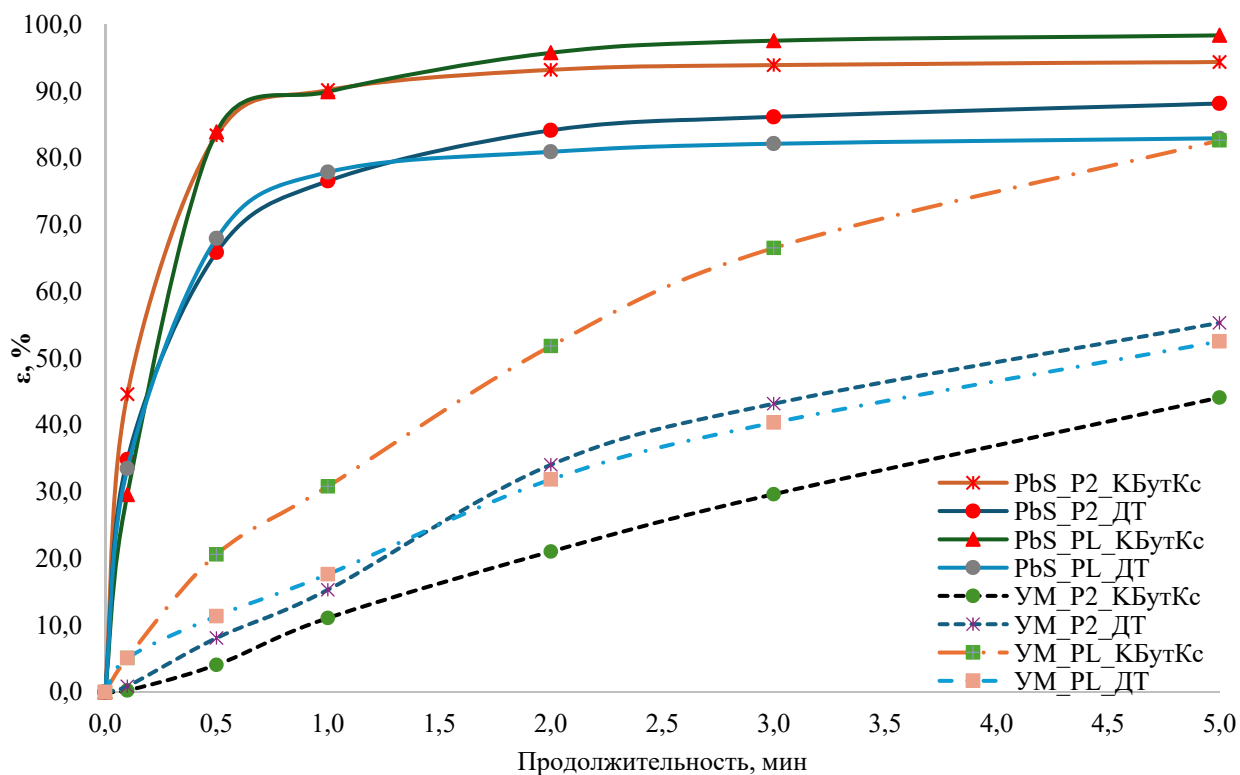


Рисунок 4.7 – Кинетика флотации PbS, ZnS с замачиванием в NaOH, реагентами ДТФ и МТФ

Полученные кинетические зависимости (рисунок 4.7) показали, что галенит и сфалерит сохраняют ту же закономерность и характер кривых извлечения, что и при модельных испытаниях в трубке Халлимонда (раздел 4.2.1). Это свидетельствует о тождественности механизмов взаимодействия собирателей с поверхностью сульфидных минералов в обоих режимах флотации.

Известны 2 подхода к флотации разных промышленных типов руд с природным углеродсодержащим материалом – предварительная флотация и подавление флотации углеродсодержащего материала [9, 10]. Для подавления флотоактивности природного углеродсодержащего материала применяют реагенты на основе переработки продуктов древесины. Реагент Р2 показал перспективность при подавлении природного углеродсодержащего материала из золотосульфидных руд [182, 183]. На рисунке 4.8 приведено влияние предварительного контакта с подавителями УМ Р2 и РL на кинетику флотации PbS (а), ZnS (б) и УМ (а, б) с БутКс-К и ДТ.



б

([БутКс-К] = 10^{-4} М (18 мг/л), [ДТ] = 10 мг/л, [депрессор P2 или PL] = 50 мг/л, без замачивания NaOH)

Рисунок 4.8 – Кинетика флотации PbS (а), ZnS (б) и УМ (а, б) с БутКс и УМ в присутствии P2, а также в присутствии PL; $\varepsilon_{\text{mid}} \pm 2\%$

Подавитель P2 снижает флотоактивность природного углеродсодержащего материала УМ, но при этом замедляется кинетика извлечения сфалерита и уменьшается суммарное извлечение ZnS (рисунок 4.8 (б)), с БутКс-К в наибольшей степени - извлечение ZnS не превышает 20-30%. При использовании в качестве собирателя ДТ извлечение ZnS не превышает 50%. Кинетика извлечения УМ замедляется, но после 5 минут флотации достигает уровня 50%. При использовании в качестве депрессора PL (рисунок 4.8 (а)) кинетика флотации галенита близка кинетике флотации с одним собирателем. Кинетика флотации сфалерита подавляется PL в меньшей степени, чем P2 (рисунок 4.6 б). УМ восстанавливает свою флотоактивность до 83% при использовании БутКс-К (рисунок 4.8).

В таблице 4.6 приведены константа скорости флотации быстрофлотируемых зерен за 1 минуту, достоверность аппроксимации линейного тренда за 1 минуту флотации, а также извлечение в концентрат за 1 минуту, максимальное извлечение за 5 минут флотации.

Таблица 4.6 – Показатели флотации сульфидов и УМ при продолжительности флотации 1 мин (k , мин^{-1} , ϵ^1 и $R^2(\epsilon^1)$) и ϵ_{max} за 5 мин флотации

Реагентный режим	k , мин^{-1}	$R^2(\epsilon^1)$	$\epsilon^1(\epsilon_{\text{max}}^5)$, %
1	2	3	4
Без замачивания в растворе NaOH (поверхность сульфидов с естественной окисленностью)			
PbS БутКс-К	2,46	0,96	91,4 (96,1)
ZnS БутКс-К	1,08	0,99	64,5 (78,9)
УМ БутКс-К	0,61	1,00	42,4 (84,1)
PbS БутКс-К PL	2,35	0,92	90,0 (98,4)
ZnS БутКс-К PL	1,37	0,94	89,9 (91,8)
УМ БутКс-К PL	0,35	0,98	30,8 (82,7)
PbS БутКс-К P2	2,23	0,92	90,4 (94,4)
ZnS БутКс-К P2	0,10	0,92	8,5 (25,2)
УМ БутКс-К P2	0,13	1,00	11,1 (44,1)
PbS ДТ	1,40	0,98	77,1 (91,1)
ZnS ДТ	0,84	0,99	58,3 (92,5)
УМ ДТ	0,56	0,99	40,0 (83,0)
PbS ДТ PL	1,69	0,88	77,9 (83,0)
ZnS ДТ PL	0,74	0,90	54,6 (76,1)
УМ ДТ PL	0,20	0,93	17,6 (52,5)
PbS ДТ P2	1,37	0,92	76,6 (88,2)
ZnS ДТ P2	0,25	0,99	20,6 (48,2)
УМ ДТ P2	0,17	1,00	15,3 (55,3)
С замачиванием в растворе NaOH и отмывкой			
PbS _{NaOH} БутКс-К	2,68	0,86	93,8 (95,0)
ZnS _{NaOH} БутКс-К	1,12	0,81	56,6 (63,6)
PbS _{NaOH} БутКс-К P2	1,89	0,92	90,0 (94,4)
ZnS _{NaOH} БутКс-К P2	0,09	0,89	8,5 (25,2)

Продолжение таблицы 4.6

1	2	3	4
PbS _{NaOH} ДТ	1,84	0,96	76,1 (88,2)
ZnS _{NaOH} ДТ	0,81	0,76	56,6 (63,0)
PbS _{NaOH} ДТ P2	1,12	0,95	66,6 (84,2)
ZnS _{NaOH} ДТ P2	0,25	1,00	20,6 (48,3)
PbS _{NaOH} ДТФ	1,47	0,99	77,40 (91,6)
ZnS _{NaOH} ДТФ	0,49	0,96	39,25 (45,3)
PbS _{NaOH} МТФ	0,48	1,00	38,48 (77,2)
ZnS _{NaOH} МТФ	0,38	0,97	31,22 (45,76)

При использовании депрессора природного углеродсодержащего материала на основе лигниносulfоната (PL) в реагентных режимах флотации сульфидов с естественной окисленностью поверхности незначительно снижается константа скорости быстро флотируемых зерен галенита: для PL+ БутКс-К (с 2,46 до 2,35 мин⁻¹), а где-то возрастает для флотации PL+ДТ (с 1,40 до 1,69 мин⁻¹); константа скорости флотации быстро флотируемых зерен сфалерита растет БутКс-К (с 1,08 до 1,37 (PL) мин⁻¹), но снижается для реагентного режима с ДТ (с 0,84 до 0,74 (PL) мин⁻¹). С одной стороны, при использовании депрессоров для природного углеродсодержащего материала, константа скорости флотации снижается: для БутКс-К (с 0,61 до 0,35 (PL) и 0,13 (P2) мин⁻¹) и для реагентного режима с ДТ (с 0,56 до 0,20 (PL) и 0,17 (P2) мин⁻¹). С другой стороны, зависимость извлечения УМ в присутствие обоих депрессоров растет линейно с увеличением продолжительности флотации. Дополнительно в приложении В был выполнен расчет спектров флотируемости, которые подтверждают изложенные выводы.

Выводы по главе 4

1. По данным калориметрического метода измерения теплот смачивания ($\Delta_{\text{смН}}$, Дж/м²) установлен следующий ряд уменьшения смачивания образцов: активный уголь $0,12 \pm 0,004 < \text{графит } 0,15 \pm 0,03 < \text{УМ } 0,19 \pm 0,04 \ll \text{PbS } 1,67 \pm 0,19 \approx \text{ZnS } 1,75 \pm 0,35$. При этом графит остаётся наиболее гидрофобным материалом по своей природе; формально более низкая $\Delta_{\text{смН}}$ у активного угля (А_С) связана не с «сверхгидрофобностью», а с его развитой микропористостью и поверхностной химией (частичная доступность площади для смачивания водой, конфайнмент-эффекты), что занижает удельные значения при поправке на площадь удельной поверхности.

2. У графита, как наименее примесного образца, зафиксирована минимальное количество активных кислотно-основных центров: максимум зафиксирован по

индикатору с $pK_a = 6,4$ ($0,70$ мкмоль/м²). Для природного углеродсодержащего материала из руды наблюдается широкий спектр активных центров с преобладанием оснований типа Бренстеда: до $31,34$ мкмоль/м² ($pK_a = 12,8$). Для галенита и сфалерита в диапазоне pH 6–8–12 также отмечено преобладание основных центров Бренстеда: у PbS около $25,31$ мкмоль/м² ($pK_a = 7,3$); у ZnS — $10,03$ мкмоль/м² ($pK_a = 7,3$).

3. Для сфалерита отмечен сдвиг ЭКП к изоэлектрической точке (ИЭТ) при переходе от слабокислой (pH 3,5-4) в нейтральную область pH 4,5-7,0. Область сближения с изоэлектрической точкой на поверхности сфалерита в указанном диапазоне pH свидетельствует о благоприятных условиях адгезии аполярных собирателей.

4. ДТФ обеспечивает разницу в 2,2 раза при адсорбции в статических условиях ($A_{PbS} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/м² против $A_{ZnS} = 0,49 \cdot 10^{-5}$ моль/м²), при одинаковой исходной концентрации. Беспенная флотация на трубке Халлимонда подтвердила большую флотируемость PbS ($\epsilon_{PbS}=40$ %) с ДТФ по сравнению с ZnS ($\epsilon_{ZnS}=23\%$). ДТФ рекомендуется применять в цикле селекции галенита от сфалерита.

5. Применение производных лигниносulfонатов в качестве подавителя флотоактивности древесного угля напротив продемонстрировало повышение константы скорости флотации с $0,23$ мин⁻¹ до $0,5-0,69$ мин⁻¹ в зависимости от концентрации подавителя в жидкой фазе, что приводит к высокому извлечению 96-98%. Другие углеродсодержащие образцы показали некоторое снижение константы скорости флотации при существенном максимальном извлечении углеродсодержащих образцов в пенный продукт (не менее 50%). Кинетика флотации УМ линейно увеличивается с ростом продолжительности флотации. Следствием является отсутствие возможности селективного подавления природного углеродсодержащего материала в сравнении с галенитом и сфалеритом.

6. Флотация с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената (без предварительной обработки NaOH) демонстрирует следующий ряд констант скорости флотации Белоглазова: $k(PbS) = 2,46$ мин⁻¹ > $k(ZnS) = 1,08$ мин⁻¹ > $k(УМ) = 0,61$ мин⁻¹. К 1-й минуте извлечение достигает: PbS — 91,4%, ZnS — 64,5%, УМ — 42,4%. К 5-й минуте: PbS — 96,1%, ZnS — 78,9%, УМ — 84,1%. При использовании аполярного собирателя (дизельное топливо) уровень значений констант скорости флотации Белоглазова ниже, чем при использовании бутилового ксантогената, но максимальное извлечение ZnS на 5 минуте выше: $k(PbS) = 1,40$ мин⁻¹; $k(ZnS) = 0,84$ мин⁻¹; $k(УМ) = 0,56$ мин⁻¹. К 5-й минуте: извлечение PbS = 91,1%, ZnS = 92,5%, УМ = 83,0%.

7. Флотоактивность сфалерита аполярным собирателем согласуется с величины ЭКП у сфалерита близкой к ИЭТ. Предварительная щелочная обработка для

снятия сульфоксидных пленок с поверхности образцов галенита и сфалерита перед флотацией сопровождается более быстрой флотации галенита, чем сфалерита. Кинетика флотации галенита, сфалерита и природного углеродсодержащего материала бутиловым ксантогенатом, дизельным топливом в присутствии подавителей углеродсодержащего материала P2 и PL показала, как снижение константы скорости флотации УМ, так и сульфидов, особенно сфалерита.

ГЛАВА 5 Разработка технологии обогащения свинцово-цинковой руды месторождения шалкия

5.1 Обоснование применения частично-коллективно-селективной схемы флотации с предварительным удалением природного углеродсодержащего материала

Вещественный состав и исследование на обогатимость выполнены на малой технологической пробе массов 50 кг. Укупленные лабораторные технологические испытания выполнены на пробе массой 600 кг.

На основании комплексного анализа вещественного состава руды, физико-химических свойств и поверхностных явлений минералов (главы 3-4) обоснована рекомендация применения частично-коллективно-селективной схемы флотации с предварительным выделением природного углеродсодержащего материала в 1-й операции флотации.

Основной причиной вывода природного углеродсодержащего материала перед коллективной флотацией является высокая природная гидрофобность и флотокативность углеродсодержащего материала и, следовательно, невозможность его надежной депрессии. Калориметрические измерения подтвердили его выраженную гидрофобность: удельная теплота смачивания УМ из руды составляет всего $0,19 \pm 0,04$ Дж/м², что на порядок ниже, чем у галенита ($1,67 \pm 0,19$ Дж/м²) и сфалерита ($1,75 \pm 0,35$ Дж/м²). Эта особенность предопределяет его высокую флотоактивность. Проведенные кинетические исследования показали, что применение известных депрессоров на основе различных с лигносульфонатов, такими как P2 [182, 183], не обеспечивает требуемого эффекта. Несмотря на некоторое снижение константы скорости флотации, в присутствии депрессора максимальное извлечение УМ в пенный продукт остается высоким, достигая 44-55%. Применение депрессора P2, предназначенного для подавления УМ, больше снизило константу скорости флотации сфалерита, чем природного углеродсодержащего материала. Количественно это выразилось в падении скорости флотации сфалерита: его константа скорости (k) в присутствии P2 снизилась более чем в 10 раз (с 1,08 до 0,10 мин⁻¹), в то время как для УМ снижение было менее значительным (с 0,61 до 0,13 мин⁻¹) при этом максимальное извлечение сфалерита и природного углеродсодержащего материала в течение 5 минут флотации составило 25,2 и 44,1% соответственно. Использование такого реагента в схеме прямой селективной флотации привело бы к недопустимым потерям цинка, что окончательно подтверждает нецелесообразность данного подхода. Попытка подавить УМ по фронту флотации приводит лишь к его

частичной депрессии, что не решает проблему загрязнения концентратов и делает необходимым его удаление на ранней стадии.

Другой ключевой причиной, затрудняющим обогащение, является близкие флотационные свойства основных ценных минералов — галенита и сфалерита. Установлено, что в руде присутствует маложелезистая разновидность сфалерита (клеюфан), флотационные свойства которого близки к свойствам галенита. Это сходство подтверждается анализом их поверхностных свойств. В рабочем диапазоне pH 6–12 на поверхности обоих минералов преобладают основные центры Бренстеда и одинаковый порядок распределения, что снижает контрастность их взаимодействия с реагентами. Более того, в нейтральной среде (pH 6–8) электрокинетический потенциал (ЭКП) сфалерита приближается к изоэлектрической точке (ИЭТ), что свидетельствует о его естественной гидрофобности и способствует активному закреплению аполярных собирателей. Совокупность этих данных показывает, что флотоактивность сфалерита становится сопоставимой с флотоактивностью галенита, что делает их разделение по прямой селективной схеме крайне сложной задачей.

Высокая природная флотоактивность природного углеродсодержащего материала, низкая контрастность флотационных свойств галенита и клеюфана, а также неселективное действие доступных депрессоров в совокупности делают схему с предварительным выделением УМ и последующей коллективной флотацией сульфидов наиболее рациональным решением. Такой подход позволяет на начальном этапе удалить основной мешающий компонент, создав тем самым благоприятные условия для эффективного извлечения и последующего разделения ценных минералов.

5.2 Кинетика измельчения пробы полиметаллической руды

Перед постановкой флотационных опытов определена кинетика измельчения для подбора рационального времени помола: руду, продробленную до крупности -1 мм, измельчали в лабораторной шаровой мельнице объёмом 7 л при соотношении Т:Ж:Ш = 1:0,5:7, последовательно отбирая четыре временных точек (10-20-30-40 мин) с полной выгрузкой пульпы после каждого цикла; продукты помола подвергали мокрой классификации через сита 0,1; 0,074 и 0,044 мм с промывом остатка, определяли выходы классов и показатель крупности, по которым строили кривую «время — класс крупности». Расчётное технологическое время измельчения принимали как минимальное t , обеспечивающее достижение целевой крупности питания флотации; для контроля воспроизводимости сохраняли плотность пульпы и обороты мельницы постоянными,

проверяли отсутствие «ложной крупности» (засорения сит), а также фиксировали массы и материальный баланс каждой точки. Такой подход позволил задать стабильные условия подготовки питания и исключить влияние переменной крупности на сравнительную оценку флотационных режимов. Результаты кинетики измельчения приведены в таблице 5.1 и на рисунке 5.1.

Таблица 5.1 – Показатели кинетики измельчения Pb-Zn руды месторождения Шалкия

Продолжительность измельчения, мин	Выход класса, %			
	-0,1+0,074мм	-0,074+0,044мм	-0,044+0мм	-0,074+0мм
0	80,15	4,24	15,62	19,86
10	44,75	4,35	50,9	55,25
20	15,22	7,68	77,1	84,78
30	6,44	9,16	84,4	93,56
40	5,82	5,13	89,05	94,18

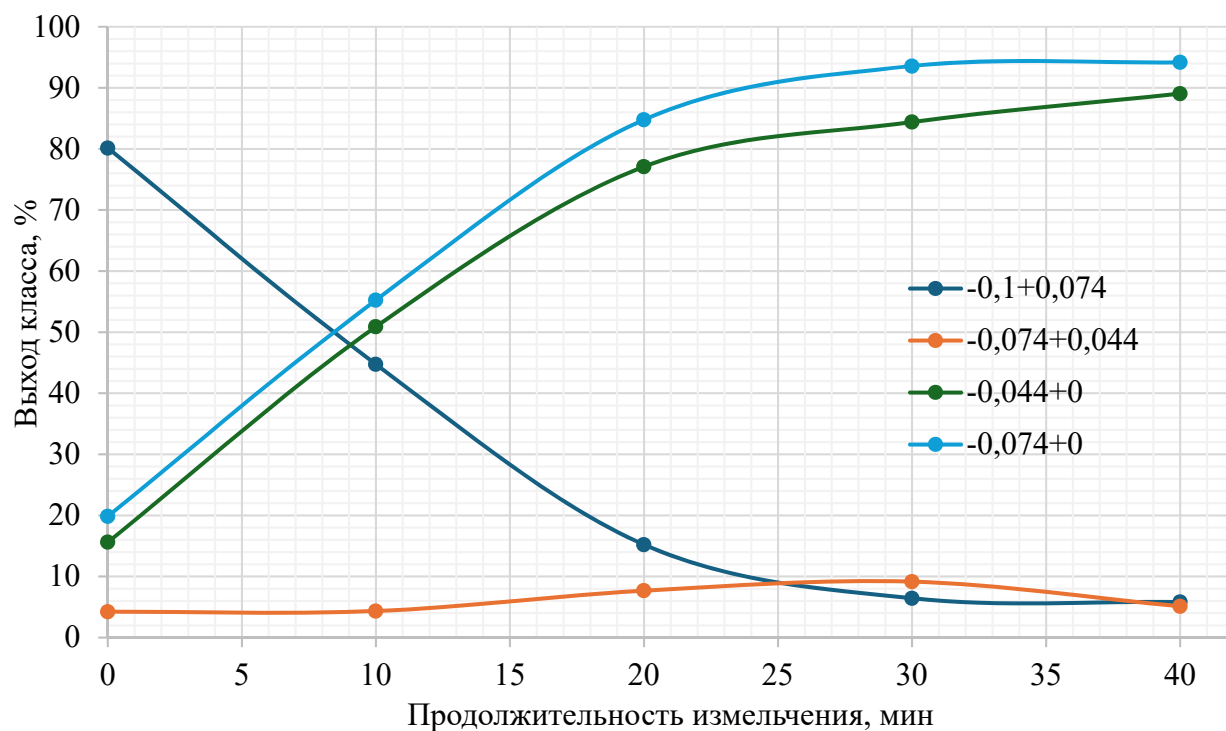


Рисунок 5.1 – Кинетика измельчения свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия

5.3 Тесты по флотации свинцово-цинковой руды по схеме прямой селективной флотации в открытом режиме

Для оценки технологических показателей прямой селективной флотации были проведены лабораторные испытания с подавлением природного углеродсодержащего материала реагентом P2 и подавлением сфалерита $\text{ZnSO}_4 + \text{NaHSO}_3$. Опыты выполнялись на представительной пробе руды в открытом режиме, с последовательным выделением

свинцового и цинкового концентратов по схеме приведенном на рисунке 5.2. Результаты флотации представлены в таблице 5.2.

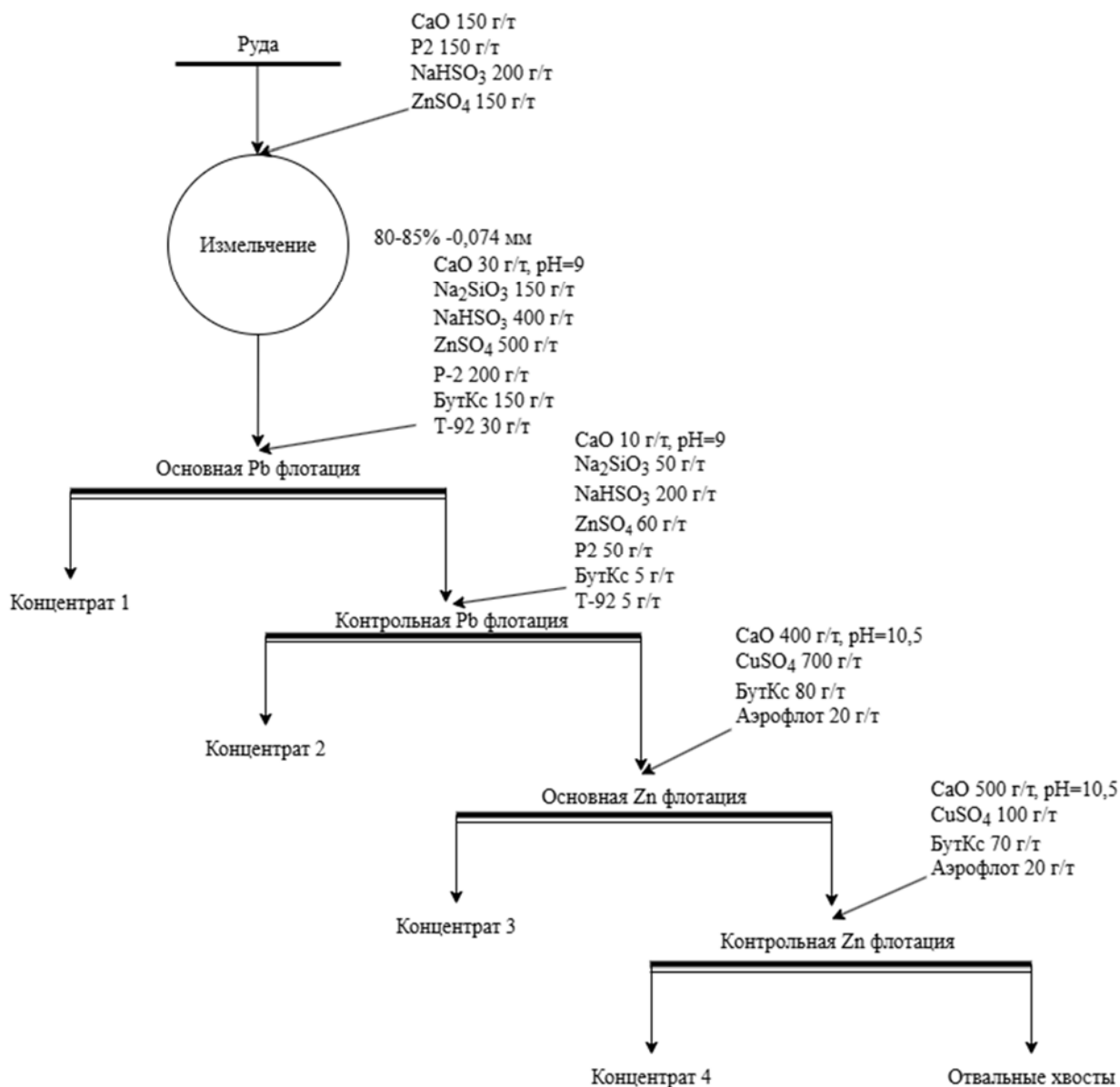


Рисунок 5.2 – Схема прямой селективной флотации в открытом режиме с подавлением природного углеродсодержащего материала реагентом Р2

Таблица 5.2 – Результаты флотации в открытом режиме по прямой селективной схеме с депрессией природного углеродсодержащего материала

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Pb	Zn	C	Pb	Zn	C
К-т основной Рb	11,93	4,51	2,21	3,65	49,94	7,48	39,84
К-т контрольной Рb	6,44	2,42	2,18	2,35	14,49	3,98	13,84
К-т основной Zn	15,44	0,82	15,11	2,03	11,72	66,26	28,69
К-т контрольной Zn	2,21	0,62	8,55	0,90	1,27	5,37	1,82
Хвосты	63,98	0,38	0,93	0,27	22,58	16,90	15,81
Исходная руда	100,00	1,08	3,52	1,09	100,00	100,00	100,00

Из полученных данных следует, что при использовании данной схемы и реагентном режиме достигнуты следующие технологические показатели: извлечение свинца — 49,94% и цинка — 66,26% при относительно низких содержаниях $Pb = 4,51\%$ и $Zn = 14,91\%$ в основных концентратах. Значительная доля потерь металлов ($Pb = 22,6\%$, $Zn = 11,5\%$) остаётся в хвостах, а также наблюдаются взаимные потери свинца в цинковом концентрате и цинка в свинцовом, что свидетельствует о низкой селективности реагентного режима. Эффективность обогащения по Ханкоку-Луйкена для суммарного свинцового концентрата = 46,56%, а для суммарного цинкового концентрата = 55,95%. Отмечено, что даже при использовании депрессора природного углеродсодержащего материала (P2) его извлечение в концентраты остаётся высоким (суммарно – 84%), что указывает на недостаточную эффективность его подавления и подтверждает высокую природную флотоактивность природного углеродсодержащего материала.

5.4 Изучение влияние тонины помола на результаты коллективной схемы флотации свинца и цинка в открытом режиме

В целях оценки влияния степени измельчения на показатели коллективной флотации проведена серия опытов в открытом режиме по коллективной схеме с предварительным удалением природного углеродсодержащего материала при одинаковом реагентном режиме. Исследованы три варианта тонины помола: 65%, 75% и 85% класса –74 мкм при неизменной последовательности операций и условиях кондиционирования. Ниже приведены постановка опытов и полученные результаты.

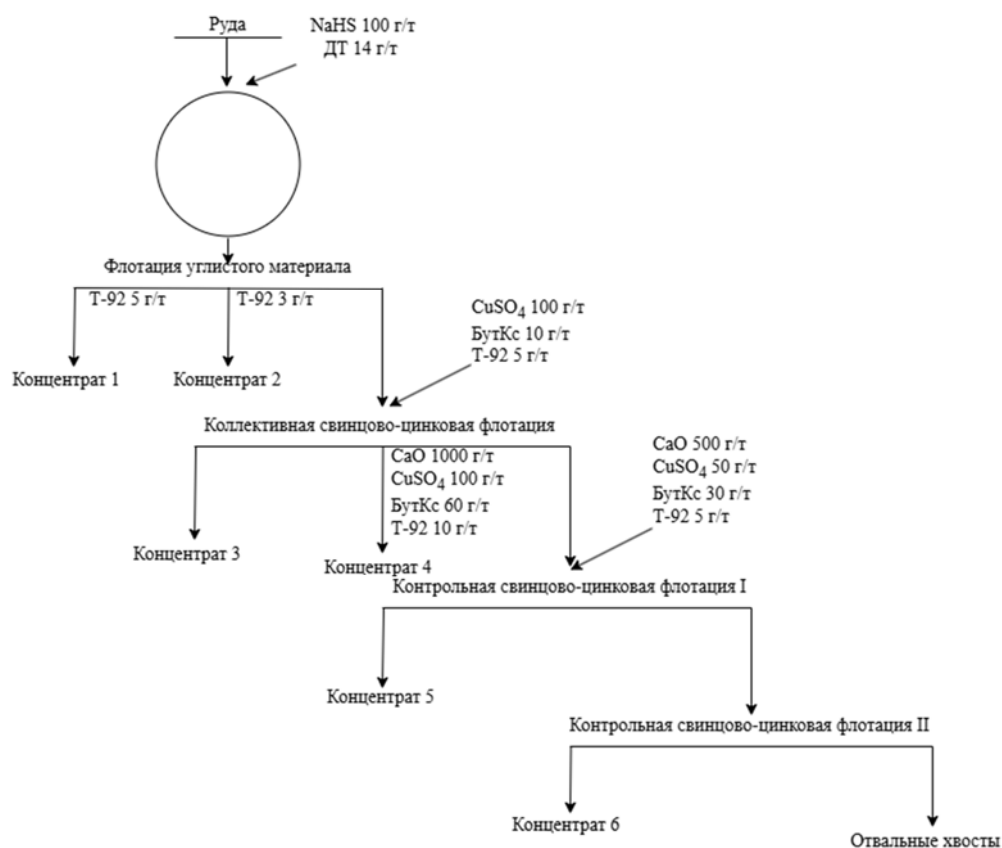


Рисунок 5.3 – Схема коллективной флотации в открытом режиме для оценки влияния тонины помола на технологические показатели

Таблица 5.3 – Показатели флотации в открытом режиме для оценки влияния тонины помола

65% класса -0,074 мм					
Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
1	2	3	4	5	6
К-т 1	0,56	2,20	3,67	1,08	0,54
К-т 2	0,53	2,05	4,04	0,96	0,56
К-т 3	1,89	6,79	0,42	11,40	0,21
К-т 4	9,20	2,82	15,85	23,03	38,36
К-т 5	5,25	2,20	14,50	10,25	20,03
К-т 6	5,41	2,11	6,41	10,13	9,13
Хв	77,16	0,63	1,54	43,14	31,18
Руда	100,00	1,13	3,80	100,00	100,00
75% класса -0,074 мм					
К-т 1	1,82	3,81	3,81	6,08	1,81
К-т 2	1,31	2,84	4,03	3,27	1,38
К-т 3	1,98	3,65	0,81	6,35	0,42
К-т 4	10,56	2,71	12,14	25,16	33,49
К-т 5	6,80	1,81	10,15	10,82	18,03
К-т 6	6,31	2,05	6,34	11,37	10,45
Хв	71,23	0,59	1,85	36,95	34,42
Руда	100,00	1,14	3,83	100,00	100,00

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6
85% класса -0,074 мм					
К-т 1	3,85	3,94	3,85	12,44	3,88
К-т 2	2,51	2,16	4,14	4,46	2,73
К-т 3	4,52	3,41	0,85	12,65	1,01
К-т 4	12,01	2,12	9,85	20,91	30,98
К-т 5	8,82	1,54	7,16	11,15	16,53
К-т 6	5,11	1,11	6,22	4,66	8,32
Хв	63,18	0,65	2,21	33,73	36,56
Руда	100,00	1,22	3,82	100,00	100,00

При неизменном реагентном режиме наилучшие показатели флотации получены при тонине помола 65 % класса –0,074 мм: суммарное извлечение в коллективный Pb–Zn концентрат (к-т 3–6) составило Pb 54,81 % и Zn 67,72 %, при минимальных потерях на стадии флотации природного углеродсодержащего материала (к-т 1–2) — Pb 2,04 %, Zn 1,10 %, и минимальном содержании металлов в хвостах — Pb 0,63 %, Zn 1,54 %. Эффективность обогащения по Ханкоку–Луйкену при этом составила 33,44 % по свинцу и 47,80 % по цинку. При измельчении до 75 % – 0,074 мм эффективность снижается до 28,37 % по Pb и 38,20 % по Zn, а при 85 % – 0,074 мм — до 19,14 % по Pb и 27,43 % по Zn. Таким образом, измельчение руды до 75–85 % сопровождается снижением извлечения свинца и цинка, ростом потерь при удалении природного углеродсодержащего материала и увеличением потерь металлов с хвостами.

5.5 Изучение влияния собирателей на показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме

В открытом режиме выполнены серии опытов, направленные на подбор собирателя. Были протестированы влияние собирателя и смеси собирателей (бутиловый ксантогенат, смесь бутилового ксантогената + ДТФ, смесь бутилового ксантогената + МТФ) на технологические показатели флотации. Схема включала предварительное извлечение природного углеродсодержащего материала на стадии грубого помола (65% класса –74 мкм), после чего проводилась основная и контрольная коллективная флотация. Постановка опытов обеспечивала единообразие подготовки питания (по принятой крупности) и позволяла оценить влияние последовательности и дозировок реагентов на качественно-количественные показатели (таблица 5.4) продуктов каждой стадии.

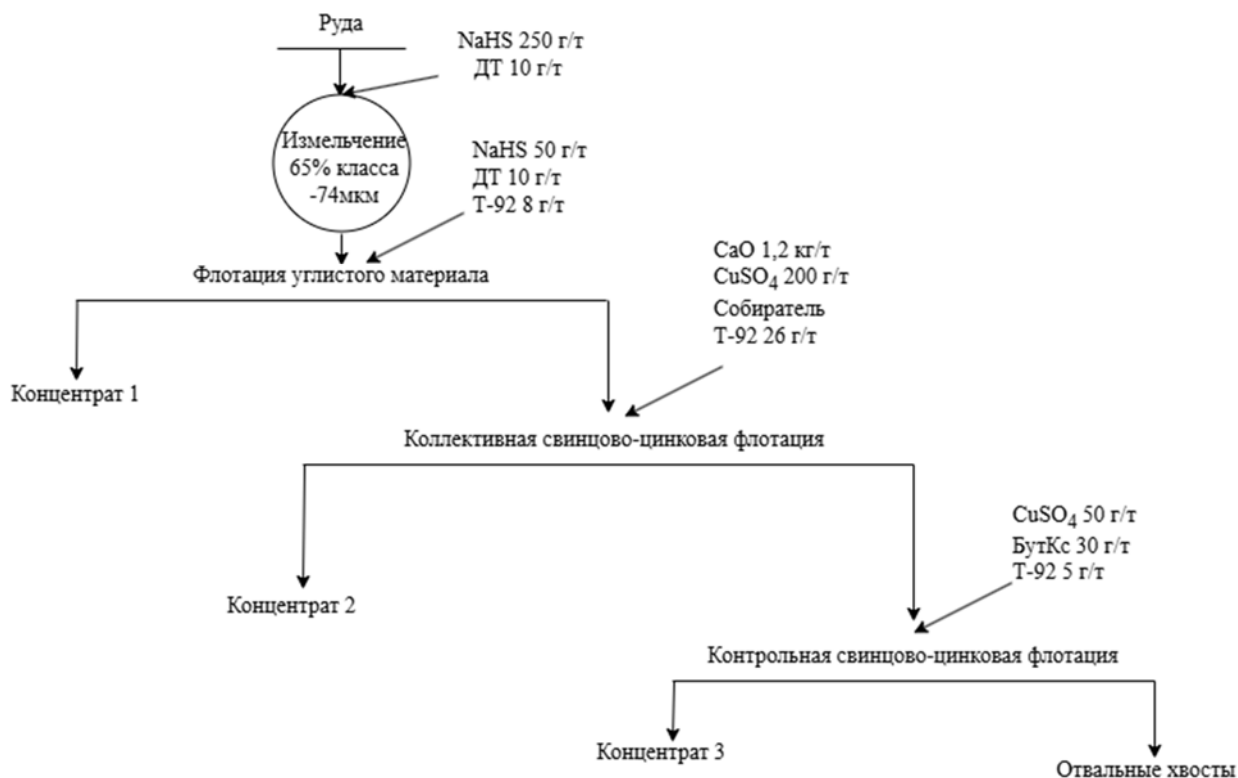


Рисунок 5.4 –Тесты по изучению влияния собирателя с расходом 50 г/т в схеме коллективной флотации в открытом режиме с выделением природного углеродсодержащего материала в голове процесса

Таблица 5.4 – Показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме в зависимости от используемых собирателей

БутКс в качестве собирателя с расходом 50 г/т					
Продукт	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
1	2	3	4	5	6
К-т 1	1,73	0,36	2,45	0,54	1,11
К-т 2	12,64	4,56	15,20	50,50	50,61
К-т 3	11,53	1,44	10,31	14,55	31,30
Хв	74,11	0,53	0,87	34,40	16,98
Руда	100,00	1,14	3,80	100,00	100,00
ДТФ 30г/т +БутКс 50 г/т					
Продукт	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
К-т 1	1,70	0,36	2,43	0,54	1,08
К-т 2	18,65	4,81	15,89	79,85	77,80
К-т 3	5,89	1,11	5,51	5,82	8,53
Хв	73,76	0,21	0,65	13,79	12,59
Руда	100,00	1,12	3,81	100,00	100,00

Продолжение таблицы 5.4

МТФ 30г/т +БутКс 50 г/т					
1	2	3	4	5	6
Продукт	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
К-т 1	1,68	0,35	2,43	0,52	1,06
К-т 2	18,45	5,20	17,11	84,21	81,92
К-т 3	6,98	1,13	5,54	6,95	10,02
Хв	72,89	0,13	0,37	8,32	7,00
Руда	100,00	1,14	3,85	100,00	100,00

При использовании одного БутКс извлечения в к-т 2 и к-т 3 распределяются следующим образом: к-т 2 — Pb 50,50%, Zn 50,61%; к-т 3 — Pb 14,55%, Zn 31,30%, при минимальных потерях в к-т 1 (Pb 0,54%, Zn 1,11%). Хвосты в этом варианте остаются наиболее богатыми (Pb 34,40%, Zn 16,98% извлечения), а содержания металлов в К-т 2 составляют Pb 4,56%, Zn 15,20%. Эффективность флотации по Ханкоку–Луйкену при этом составляет 41,35% по свинцу и 60,02% по цинку.

Использование сочетания ДТФ 30 г/т при сниженном расходе бутКх приводит к повышению технологических показателей в основном коллективном концентрате — Pb 79,85%, Zn 77,80% (содержания: Pb 4,81%, Zn 15,89%), при сопоставимых потерях в углеродсодержащем концентрате (Pb 0,54%, Zn 1,08%) и уменьшении извлечения в контрольный к-т 3 (Pb 5,82%, Zn 8,53%). Потери с хвостами снижаются до Pb 13,79%, Zn 12,59% извлечения. Эффективность флотации по Ханкоку–Луйкену при этом составляет 61,82% по свинцу и 64,24% по цинку.

Наиболее высокие показатели получены при совместном использовании МТФ 30 г/т + БутКс 150 г/т. В этом режиме в коллективный к-т 2 извлекается Pb 84,21% и Zn 81,92% и более высокого качества (Pb 5,20% и Zn 17,11%) в сравнении с предыдущими опытами; извлечение в контрольный к-т 3 снижается до Pb 6,95%, Zn 10,02%, потери в углеродсодержащий к-т 1 остаются минимальными (Pb 0,52%, Zn 1,06%), а хвосты — наиболее бедными (Pb 0,13% при потерях 8,32%, Zn 0,37% при потерях 7,00%). Эффективность флотации по Ханкоку–Луйкену при этом составляет 66,49% по свинцу и 69,17% по цинку.

Суммарно по коллективным продуктам (к-т 2+к-т 3) извлечения составляют: БутКс — Pb 65,05%, Zn 81,91%; ДТФ+БутКс — Pb 85,67%, Zn 86,33%; МТФ+БутКс — Pb 91,16%, Zn 91,94%. При фиксированном расходе БутКс наилучший результат по показателям обогащения обеспечивает сочетание МТФ 30 г/т + БутКс 50 г/т.

5.6 Изучение влияния депрессоров природного углеродсодержащего материала на показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме

Для оценки влияния депрессора природного углеродсодержащего материала выполнена серия опытов по коллективной флотации в открытом режиме без предварительного удаления УМ при неизменных условиях подготовки питания и базового реагентного фона (собиратель/пенообразователь); варьировались тип и расход депрессора. Эффект депрессии оценивали по извлечению Pb и Zn в коллективный концентрат и потери с хвостами, содержаниям металлов в продуктах и перераспределению углеродсодержащего материала между концентратом и хвостами, что позволяет оценить вклад депрессора в селективность процесса флотации.

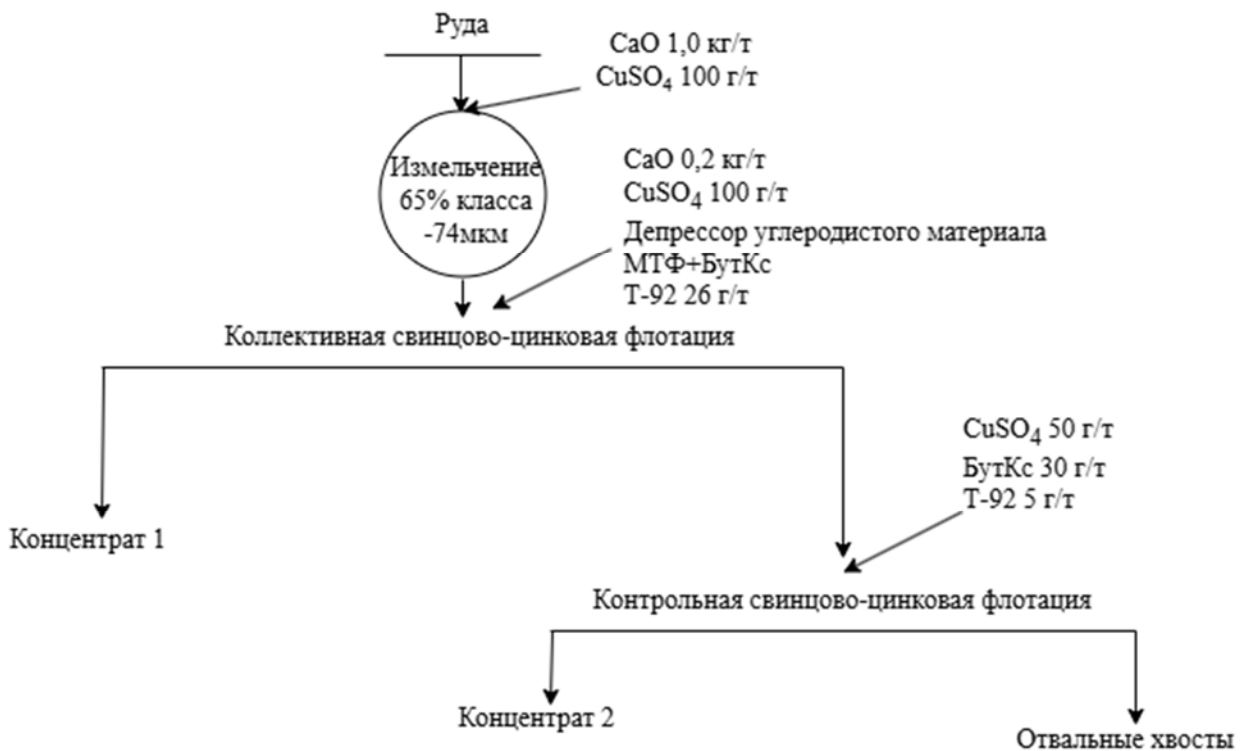


Рисунок 5.5 –Тесты по изучению влияния депрессора природного углеродсодержащего материала в схеме коллективной флотации в открытом режиме без выделения углеродсодержащего материала в голове процесса

Таблица 5.5 – Показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме в зависимости от используемых депрессоров природный углеродсодержащий материала

С использованием в качестве депрессора природного углеродсодержащего материала реагента P2 расход 250 г/т							
Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Pb	Zn	C	Pb	Zn	C
К-т 1	20,13	3,61	11,56	3,04	62,81	63,84	57,53
К-т 2	7,98	2,42	7,96	3,41	16,69	17,42	25,57
Хв	71,89	0,33	0,95	0,25	20,50	18,73	16,89
Руда	100,00	1,16	3,65	1,06	100,00	100,00	100,00
С использованием в качестве депрессора природного углеродсодержащего материала реагента PL расход 250 г/т							
Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Pb	Zn	C	Pb	Zn	C
К-т 1	22,12	3,13	10,67	3,41	60,65	64,89	65,14
К-т 2	8,84	2,35	7,03	2,85	18,19	17,08	21,75
Хв	69,04	0,35	0,95	0,22	21,16	18,03	13,11
Руда	100,00	1,14	3,64	1,16	100,00	100,00	100,00

Сопоставление режимов депрессирования природного углеродсодержащего материала без его предварительного удаления (P2, PL) с режимом МТФ 30 г/т + БутКс 50 г/т (таблица 5.4) при предварительном выводе УМ показывает лучшие технологические показатели. С применением депрессора P2 эффективность флотации по Ханкоку–Луйкену составила 51,99% по свинцу и 55,16% по цинку, а с депрессором PL — 48,43% по свинцу и 52,94% по цинку. При P2 суммарные извлечения в коллективные продукты составляют Pb 79,50% (62,81 + 16,69) и Zn 81,26% (63,84 + 17,42); при PL — Pb 78,84% (60,65 + 18,19) и Zn 81,97 % (64,89 + 17,08). Для сравнения, при использовании реагентного режима с МТФ+БутКс с предварительным удалением УМ суммарные извлечения в коллективные продукты достигали Pb 91,16% и Zn 91,94%. Таким образом, отказ от операции предварительного удаления УМ и замена её депрессированием приводит к снижению извлечения свинца и цинка на 10–12 %.

Различия подтверждаются по «потерям в хвосты». В вариантах P2/PL в хвосты теряется Pb 20,50/21,16% и Zn 18,73/18,03%, тогда как при МТФ+БутКс эти величины составляют Pb 8,32% и Zn 7,00%. Содержания металлов в продуктах также в пользу режима с предварительным выделением УМ: в основном коллективном концентрате (К-т 2) при МТФ+БутКс получены Pb 5,20%, Zn 17,11%, тогда как при P2 — Pb 2,42%, Zn 7,96%, а при PL — Pb 2,35%, Zn 7,03%. Хвосты при МТФ+БутКс беднее (Pb 0,13%; Zn 0,37%) по сравнению с вариантами P2/PL (Pb 0,33–0,35%; Zn 0,95%).

По распределению углерода депрессоры в схеме без предварительного удаления демонстрируют его накопление в коллективных продуктах: при P2 в концентраты суммарно переходит 83,10% С (57,53 + 25,57), при PL — 86,89% С (65,14 + 21,75), в хвосты — лишь 16,89% и 13,11% соответственно.

МТФ 30 г/т + БутКс 50 г/т с предварительным выводом УМ обеспечивает более высокие извлечения Pb и Zn, более высокие содержания в коллективном концентрате и более бедные хвосты. Варианты P2 и PL (без предварительного удаления УМ) дают близкие между собой извлечения по металлам, но имеют различия по эффективности удаления; при этом P2 несколько лучше депрессирует природный углеродсодержащий материал (большая доля углерода в хвостах и ниже его извлечение в к-т 1), чем PL.

5.7 Оценка влияния пенообразователя на показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме

Для оценки влияния пенообразователя на показатели обогащения выполнена серия опытов по коллективной флотации в открытом режиме с предварительным удалением природного углеродсодержащего материала, при неизменном реагентном режиме. Переменным фактором служил тип пенообразователя: сосновое масло, МИБК или Т-92; крупность питания, последовательность операций и условия кондиционирования оставались неизменными. В качестве собирателя использовали МТФ 30 г/т + БутКс 50 г/т. Эффект пенообразователя оценивали по извлечению Pb и Zn в коллективный концентрат и хвосты, содержаниям металлов в продуктах. Ниже приводятся схема постановки опытов (рисунок 5.6) и показатели обогащения (таблица 5.6).

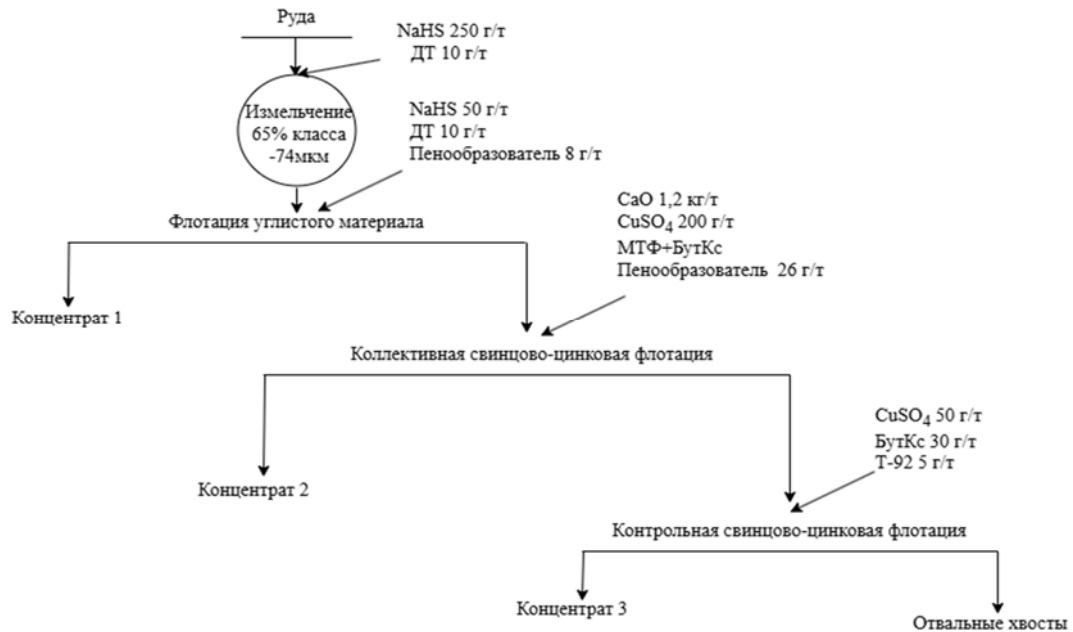


Рисунок 5.6 – Схема коллективной флотации в открытом режиме с выделением природного углеродсодержащего материала в голове процесса при использовании различных пенообразователей

Таблица 5.6 – Показатели обогащения по коллективной схеме флотации в открытом режиме в зависимости от используемых пенообразователей

Сосновое масло					
Продукт	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
1	2	3	4	5	6
К-т 1	1,57	0,33	2,38	0,46	1,01
К-т 2	17,16	5,41	17,02	81,93	79,25
К-т 3	5,86	1,09	5,85	5,64	9,30
Хв	75,41	0,18	0,51	11,98	10,44
Руда	100,00	1,13	3,69	100,00	100,00
МИБК					
Продукт	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
К-т 1	1,60	0,34	2,43	0,49	1,05
К-т 2	17,71	5,20	16,85	82,92	80,72
К-т 3	6,63	1,02	5,11	6,09	9,16
Хв	72,89	0,16	0,46	10,50	9,07
Руда	98,83	1,12	3,74	100,00	100,00
Т-92					
Продукт	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
К-т 1	1,68	0,35	2,43	0,52	1,06
К-т 2	18,45	5,20	17,11	84,21	81,92
К-т 3	6,98	1,13	5,54	6,95	10,02
Хв	72,89	0,13	0,37	8,32	7,00
Руда	100,00	1,14	3,85	100,00	100,00

Сопоставление трёх пенообразователей при фиксированном реагентном режиме МТФ 30 г/т + БутКс 50 г/т (с предварительным удалением УМ) показывает устойчивое преимущество Т-92. С пенообразователем Т-92 эффективность флотации по Ханкоку–Луйкену составляет 66,49% по свинцу и 69,17% по цинку; суммарное извлечение в коллективные продукты (к-т 2 + к-т 3) составляет Pb 91,16% (84,21 + 6,95) и Zn 91,94% (81,92 + 10,02) при наиболее бедных хвостах (Pb 0,13%; Zn 0,37%) и минимальных потерях в контрольной стадии удаления УМ (к-т 1: Pb 0,52%; Zn 1,06%). Содержания металлов в основном коллективном концентрате (к-т 2) остаются высокими (Pb 5,20%; Zn 17,11%).

В варианте с МИБК эффективность флотации по Ханкоку–Луйкену составляет 65,40% по свинцу и 68,08% по цинку; суммарные извлечения ниже, но близки: Pb 89,01% (82,92 + 6,09), Zn 89,88% (80,72 + 9,16); хвосты при этом богаче, чем при Т-92 (Pb 0,16%; Zn 0,46%). Содержания в к-т 2 несколько уступают по Zn (Pb 5,20%; Zn 16,85%), при сопоставимых минимальных потерях в к-т 1 (Pb 0,49%; Zn 1,05%).

При использовании соснового масла эффективность флотации по Ханкоку–Луйкену составляет 65,29% по свинцу и 68,04% по цинку; суммарные извлечения: Pb 87,57% (81,93 + 5,64), Zn 88,55% (79,25 + 9,30) и наиболее богатые хвосты (Pb 0,18%; Zn 0,51%). В к-т 2 содержания составляют Pb 5,41%; Zn 17,02%, то есть по Zn близко к Т-92, однако интегральный баланс хуже за счёт повышенных потерь в хвосты.

В сравнительных условиях Т-92 обеспечивает максимальные извлечения Pb и Zn, минимальные содержания металлов в хвостах и высокие содержания в коллективном концентрате; МИБК занимает промежуточное положение; сосновое масло уступает по суммарной эффективности обогащения.

5.8 Укрупненные лабораторные флотационные испытания в замкнутом цикле

В лабораторных исследованиях флотацию проводили по 2-м технологическим схемам: прямой селективной (рисунок 5.7) – проектная схема обогатительной фабрики (при измельчении руды 80-85% класса -71 мкм) и частично коллективно-селективной флотации (при измельчении руды 60% класса -71 мкм) – рекомендована к полупромышленным испытаниям.

Флотацию проводили по 2-м технологическим схемам: прямой селективной флотации (рисунок 5.7) при измельчении руды 80-85% класса -71 мкм, с подавлением сфалерита сочетанием $ZnSO_4 + NaHSO_3$, флотацией галенита калиевым бутиловым ксантогенатом (БутКс-К,) и последующей активацией сфалерита $CuSO_4$ в известковой

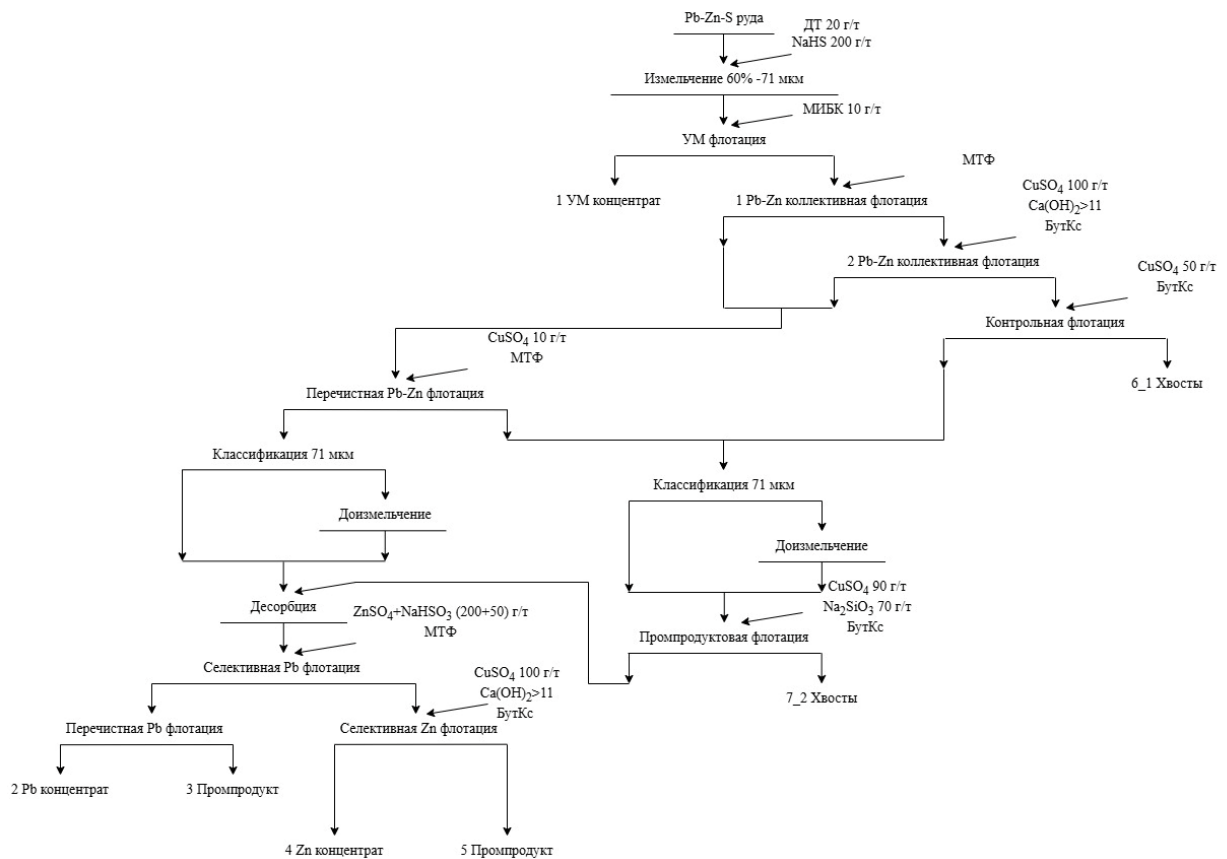


Рисунок 5.8 – Коллективно-селективная схема флотации свинцово-цинковой руды

Оценка эффективности флотации сделана по селективности разделения (η) свинца и цинка в селективные товарные концентраты как сумма извлечений свинца и цинка:

$$\eta = \varepsilon^{\text{Pb}}_{\text{Pb}} + \varepsilon^{\text{Zn}}_{\text{Zn}}$$

Природный углеродсодержащий материал представляет собой многофазную ассоциацию, состоящую главным образом из карбонатов и слоистых алюмосиликатов, покрытых пленками углерода, что делает поверхность гидрофобной. Согласно кинетике флотации (рисунки 4.4, 4.5 и 4.7, таблица 4.6), природный углеродсодержащий материал повышает свою флотоактивность увеличением продолжительности флотации.

Установленные результаты сопоставимой с галенитом флотоактивности малопримесной разновидности сфалерита (клеюфан) в слабощелочной среде, влияния естественной окисленности поверхности галенита и сфалерита на рост их флотоактивности являются основанием для выбора коллективно-селективной технологии флотации свинцово-цинковой сульфидной руды. Для снижения извлечения сульфидов свинца и цинка в концентрат флотации природного углеродсодержащего материала в измельчение вводится депрессор сульфидов NaHS. В таблице 5.7 приведены результаты флотации полиметаллической руды, содержащей сфалерит в виде клейофана и природный углеродсодержащий материал, по коллективно-селективной и по прямой селективной

схемам флотации. В коллективном цикле применен БутКс-К, а в цикле селекции малые расходы ДТФ, который обеспечивает наибольшую контрастность как в адсорбции на поверхности галенита и сфалерита, так и флотоактивность.

Таблица 5.7 – Технологический баланс лабораторных опытов на руде в открытом режиме

1	Продукт	γ , %	β , %			ε , %			Условия опыта
			Pb	Zn	C	Pb	Zn	C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Частично коллективно-селективная схема флотации (рисунок 54)									
1	УМ концентрат	1,90	0,41	2,13	18,23	0,50	1,10	33,70	измельчение 60%кл,- 71 мкм, ДТ 6 г/т и NaHS
2	Pb концентрат	2,80	47,80	6,14	1,62	81,70	4,50	4,40	
3	Пром.продукт 3	2,27	5,21	2,37	0,78	7,20	1,40	1,70	
4	Zn концентрат	5,72	0,69	53,59	1,19	2,40	79,70	6,60	
5	Пром.продукт 5	2,41	0,53	8,67	1,08	0,80	5,40	2,50	
	Pb-Zn концентрат	13,20	11,43	26,52	1,19	92,10	91,00	15,30	углеродистая флотация
6	1 Хвосты	74,50	0,11	0,35	0,55	5,00	6,80	39,90	коллективная Pb-Zn флотация
7	2 Хвосты	10,40	0,38	0,45	1,10	2,40	1,20	11,10	
	Отвальные хвосты	84,90	0,14	0,36	0,62	7,40	8,00	51,00	десорбция
	Руда	100,00	1,64	3,85	1,03	100,00	100,00	100,00	селекция $ZnSO_4+NaHSO_3$
Прямая селективная схема флотации									
1	Pb концентрат	2,60	41,56	12,85	21,74	65,40	8,90	50,20	измельчение 85% кл- 71 мкм $ZnSO_4+NaHSO_3$
2	Zn концентрат	4,60	3,81	53,94	7,21	10,80	67,40	29,90	
3	Отвальные хвосты	92,80	0,42	0,94	0,24	23,80	23,70	20,00	
	Руда	100,00	1,63	3,68	1,11	100,00	100,00	100,00	Pb флотация, при давлении сфалерита Zn флотация, после активирования медным купоросом в высокощелочной известковой среде

Конечными продуктами флотации являются природный углеродсодержащий материал, свинцовый концентрат, цинковый концентрат и отвальные хвосты. Как видно из данных таблицы 5.4, при прямой селективной флотации селективность флотации $\eta = 132,8$ при коллективно-селективной схеме $\eta = 161,4$.

Произведен расчет эффективности обогащения (Е) по Ханкоку-Луйкена (указанные в пункте 2.2.3.2) по двум схемам флотации:

1. Коллективно-селективная схема

Pb-концентрат + пром.продукт 3: $\alpha_{Pb} = 1,64\%$; $\gamma = 5,07\%$; $\varepsilon_{Pb} = 88,90\%$

$$E_{Pb} = \frac{88,90 - 5,07}{100 - 1,64} \cdot 100 = \frac{83,83}{98,36} \cdot 100 = 85,23\%$$

Zn-концентрат+ пром.продукт 5: $\alpha_{Zn} = 3,85\%$; $\gamma = 8,13\%$; $\varepsilon_{Zn} = 85,10\%$

$$E_{Zn} = \frac{85,10 - 8,13}{100 - 3,85} \cdot 100 = \frac{76,97}{96,15} \cdot 100 = 80,05\%$$

2. Прямая селективная схема

Pb-концентрат: $\alpha_{Pb} = 1,63\%$; $\gamma = 2,60\%$; $\varepsilon_{Pb} = 65,40\%$

$$E_{Pb} = \frac{65,40 - 2,60}{100 - 1,63} \cdot 100 = \frac{62,80}{98,37} \cdot 100 = 63,84\%$$

Zn-концентрат: $\alpha_{Zn} = 3,68\%$; $\gamma = 4,60\%$; $\varepsilon_{Zn} = 67,40\%$

$$E_{Zn} = \frac{67,40 - 4,60}{100 - 3,68} \cdot 100 = \frac{62,80}{96,32} \cdot 100 = 65,20\%$$

Рассчитанные значения эффективности обогащения по Ханкока—Луйкена показывают преимущество коллективно-селективной схемы по обоим металлам (Pb: $85,23\% > 63,84\%$; Zn: $80,05\% > 65,20\%$). Повышенная флотоактивность клейофана является причиной более низких технологических показателей по прямой селективной схеме. Достигнуто значительное снижение уровня потерь свинца и цинка с отвальными хвостами при коллективно-селективной схеме флотации полиметаллической руды месторождения Шалкия. При этом количество перечисток и реагентный режим в цикле селекции коллективного концентрата может совершенствоваться.

Выводы по главе 5

1. По кинетике измельчения установлено, что для обеспечения «грубого» помола на уровне 65% класса $-0,074$ мм в питании флотации достаточно – 12,5 мин измельчения. Для получения 85% класса $-0,074$ мм — для прямой селективной флотации необходима продолжительность – 30,5 мин измельчения.

2. В опытах по влиянию тонины помола при одинаковом реагентном режиме наилучшие результаты получены при 65% $-0,074$ мм: суммарное извлечение в коллективный Pb–Zn концентрат (к-т 3–6) Pb 54,81%, Zn 67,72%, минимальные потери на стадии удаления УМ (к-т 1–2) Pb 2,04%, Zn 1,10% и наиболее бедные хвосты (Pb 0,63%, Zn 1,54%). Измельченная проба до 75–85% $-0,074$ мм ведёт к росту потерь.

3. При подборе собирателей (с предварительным выделением УМ) наиболее рациональным является реагентный режим с использованием в качестве собирателя сульфидов МТФ 30 г/т + БутКс 150 г/т: извлечение в основной коллективный концентрат Pb 84,21%, Zn 81,92%, суммарно по к-т 2+3 Pb 91,16%, Zn 91,94%, при массовой доле в

хвостах (Pb 0,13%, Zn 0,37%). Смесь собирателей ДТФ+БутКс использование одного БутКс уступают по технологическим показателям обогащения.

4. В вариантах реагентных режимов с депрессорами природного углеродсодержащего материала P2 и PL суммарные извлечения в коллективные продукты составили лишь ~79–82% по Pb и ~81–82% по Zn, тогда как при режиме МТФ 30 г/т + БутКс 150 г/т с предварительным выводом УМ достигались ~91% по Pb и ~92% по Zn. Одновременно хвосты при депрессировании существенно богаче по содержанию металламиов, а углерод переходит в пенный продукт (в хвосты депрессируется ~13–17% С), что ухудшает качество коллективного концентрата и технологические показатели. Следовательно, по совокупности данных вариант с предварительным удалением УМ имеет однозначное преимущество, а замена этой операции депрессированием ведёт к заметному падению эффективности обогащения.

5. По пенообразователям (при МТФ+БутКс и предварительном удалении УМ) Т-92 показал извлечение (суммарно Pb 91,16%, Zn 91,94%) бедные хвосты; МИБК занял промежуточное положение; сосновое масло уступило по суммарной эффективности.

6. По сравнению схем: коллективно-селективная с предварительным удалением УМ превзошла прямую селективную по селективности разделения ($\eta = 161,4$ против 132,8) и по критерию эффективности (Ханкок—Луйкен): Pb 85,23% > 63,84%, Zn 80,05% > 65,20%. Это связано с учётом природной флотоактивности УМ и особенностей сфалерита/галенита, что снижает потери в хвосты и взаимные «переносы» между концентраторами.

7. Для труднообогатимой свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия с повышенным содержанием природного углеродсодержащего материала рекомендована коллективно-селективная схема с ранним выделением УМ; полученные показатели эффективности обогащения и материальный баланс подтверждают технологическое преимущество предлагаемой схемы флотации над прямой селективной флотацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании комплекса выполненных исследований и полученных научных результатов предложены технологические решения по переработке труднообогатимых руд, содержащих УМ, что имеет существенное значение для рационального использования минерально-сырьевых ресурсов.

Основные выводы по результатам диссертационного исследования:

1. Природный углеродсодержащий материал из свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия является многофазным и минералогически неоднородным. ИК спектроскопия позволяет идентифицировать УМ по характеристическим полосам в области волновых чисел $1600\text{--}450\text{см}^{-1}$, отмечено присутствие карбонатов ($1452, 884\text{ см}^{-1}$), кремнезёма ($1036, 800, 464\text{ см}^{-1}$) и алюмосиликатов ($1092, 780, 516\text{ см}^{-1}$). Рамановская спектроскопия идентифицирует природный углеродсодержащий материал, выделенный из руды, как битуминозный уголь или зрелый кероген, вместе с тем отмечены графитоподобные структуры. Рентгено-фазовый анализ подтверждает многофазность углеродсодержащего материала, показывая наличие в составе кварца, алюмосиликатов и карбонатов.

2. Установлено методом РФЭС, что углерод в свинцово-цинковой руде локализуется преимущественно на поверхности (массовая доля углерода $49,2\%$) породообразующих минералов, массовая доля углерода в составе углеродсодержащего материала на основе химических методов анализа по ГОСТ 32979-2014 и ГОСТ 13455-91 составляет $10,2\%$. Состав поверхности УМ отличен от объемного состава, что отражается на технологических свойствах.

3. Адсорбционные исследования активных кислотно-основных центров установили, что на поверхности УМ из руды присутствуют разные типы кислотно-основных центров Берстена и Льюиса. В исследуемом диапазоне pH $6\text{--}12$, при котором как правило флотацируются сульфидные минералы, на поверхности галенита, сфалерита и природного углеродсодержащего материала, сосредоточены в основном активные центры типа основания Бренстена. Адсорбция на основных центрах Бренстеда обуславливает причину снижения контрастности флотационных свойств, так как не позволяет депрессору избирательно подавлять УМ без ухудшения флотации сульфидов.

4. Для большинства сульфидрильных собирателей характерна полимолекулярная адсорбция в статических условиях эксперимента. Наибольшим сродством к поверхности галенита обладают ксантогенаты и дитиофосфат (при низких

исходных и остаточных концентрациях ДТФ), а к поверхности сфалерита – бутиловый ксантогенат. ДТФ обеспечивает разницу в адсорбции между PbS и ZnS ($A_{\text{PbS}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/м² против $A_{\text{ZnS}} = 0,49 \cdot 10^{-5}$ моль/м²) при одной и той же исходной концентрации. Данный эффект может обеспечить приемлемую степень контрастности флотационных свойств как в коллективном цикле флотации, так и в цикле селекции.

5. Установлена причинно-следственная связь между величиной электрокинетического потенциала минеральной поверхности (ЭКП) в диапазоне pH 6-8, которая связана с достижением для сфалерита (клеюфан) области близкой к ИЭТ и соизмеримой флотуруемостью сфалерита и галенита аполярным собирателем.

6. При исследовании смачиваемости фракций УМ, сфалерита и галенита методом полуадиабатической калориметрии установлено, что УМ обладает минимальной теплотой смачивания ($0,19 \pm 0,04$ Дж/м²), тогда как галенит и сфалерит демонстрируют существенно более высокие значения ($1,67 \pm 0,19$ и $1,75 \pm 0,35$ Дж/м² соответственно). Измеренная величина фракции графита ($0,15 \pm 0,03$ Дж/м²), принятого за эталон, близка к справочным данным 0,05-0,192 Дж/м² в зависимости от окисленности поверхности.

7. Экспериментально установлено, что графит обладает наибольшей скоростью флотации ($k = 1,97$ мин⁻¹) в присутствии аполярного собирателя. Другие углеродсодержащие образцы (в том числе природные УМ из руд) показали более низкие значения ($k = 0,20-0,46$ мин⁻¹), но при этом достигли высокого суммарного извлечения (до 94 %) в пенный продукт, что подтверждает их флотационную активность. Подавитель Р2, на основе сульфанатов, снижает флотоактивность природного углеродсодержащего материала УМ, но вместе с этим замедляется кинетика извлечения сфалерита и уменьшается суммарное извлечение ZnS, кинетика извлечения УМ замедляется, но после 5 минут флотации достигает уровня 44-50%, снижает контрастность технологических свойств.

8. На основании результатов изучения вещественного состава полиметаллической пробы руды, физико-химических свойств и поверхностных явлений природного углеродсодержащего материала, галенита и сфалерита разработана технологическая схема частично-коллективной флотации с предварительным удалением УМ на стадии грубого помола с использованием дизельного топлива в качестве аполярного собирателя, сочетания сульфгидрильных собирателей диизобутилового дитиофосфата с тионокарбаматом (МТФ) и бутиловым ксантогенатом в основном и пром.продуктовом циклах флотации, ДТФ в цикле селекции коллективного концентрата. По разработанной частично коллективно-селективной схеме в замкнутом режиме получены:

-Pb концентрат: 47,8% Pb (выход 2,80%), $\varepsilon_{\text{Pb}} = 81,7\%$; 87

-Zn-концентрат: 53,6% Zn (выход 5,72%), $\varepsilon_{\text{Zn}} = 79,7\%$;

-Потери в отвальных хвостах составили 7,4% Pb и 8,0% Zn.

Селективность флотации $\eta = 132,8$ при коллективно-селективной схеме $\eta = 161,4$.

Эффективность флотации по свинцу – 85,23% по цинку – 80,05%.

9. Разработанные технологическая схема флотации и реагентный режим рекомендованы для использования в проекте обогатительной фабрики по переработке свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В данной диссертационной работе применяются следующие сокращения и обозначения:

ААФ – анилиновый аэрофлот;

ААС/ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электро-тепловой атомизацией;

БутКс – бутиловый ксантогенат;

БЭТ – низкотемпературная адсорбция азота методом Браунауэра, Эммета и Теллера;

ДДА – дибутилдитиофосфат аммония;

ДК – дитиокарбамат;

ДТ – дизельное топливо «З»;

ДТК – дитиокарбамат;

ДТФ – дитиофосфат;

ИКС МНПВО – инфракрасная спектроскопия многократно нарушенного полного внутреннего отражения;

ИЭТ – изоэлектрическая точка;

К-т – концентрат;

МИБК – метилизобутил карбинол;

МШЛ – мельница шаровая лабораторная;

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал;

ОФ – обогатительная фабрика;

ПАВ – поверхностно активные вещества;

ПВХ – поливинилхлорид;

P2 – депрессор углеродсодержащего вещества, разработанный Иргиредметом;

РФА – рентгено-флуоресцентный анализ;

РФЭС/ XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

СМ – сосновое масло;

ТС/ Z200 – О-изопропил-N этилтионокарбамат;

ТФП – теория функционала плотности;

УМ – природный углеродсодержащий материал;

УФ спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия;

ФМЛ – фотационная машина лабораторная;

ФСС – физически сорбированные формы собирателя;

ЦВ – циклическая вольтамперометрия;

ШВ – шлюз винтовой;

Хв – хвосты;

ЭКП – электрокинетический потенциал;

ЭтКс – этиловый ксантогенат;

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс.

A_C – активный уголь марки «АУ», тонкодисперсный порошок черного цвета, получаемый путем размола активных гранулированных углей, полученных из каменных углей;

AIMD – ab initio молекулярная динамика;

DFT – Density Functional Theory (метод функционала плотности);

G_C – монофазный графит;

LDE/PALS – лазерный доплеровский электрофорез;

MD – молекулярная динамика;

PL – лигниносулфонат;

RSD – роторный делитель проб;

SEM – сканирующая электронная микроскопия;

S_C – природный углеродсодержащий материал, выделенный из полиметаллической сульфидной руды месторождения Шалкия;

W_C – древесный уголь, полученный пиролизом для бытовых целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sverdrup H. U., Olafsdottir A. H., Ragnarsdottir K. V. On the long-term sustainability of copper, zinc and lead supply, using a system dynamic model // *Resources, Conservation & Recycling*: X. – 2019. – Vol. 4. – P. 21. – DOI: 10.1016/j.rcrx.2019.100007
2. Lead facts. — Текст: электронный // The official website of the Government of Canada: [сайт]. — URL: <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/lead-facts/20518> (дата обращения: 16.11.2022)
3. Mineral Commodity Summaries: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2022. — P. 206.
4. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2050 года : утв. распоряжением Правительства РФ от 11 июля 2024 г. № 1838-р. — М., 2024
5. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году / гл. ред.: Д. Д. Тетенькин, О. В. Казанов; редкол.: А. А. Анненков [и др.]; отв. за вып. А. М. Лаптева. — Текст: электронный. — М.: Роснедра, 2024. — URL: <https://rosnedra.gov.ru/activity/documents/gosudarstvennyy-doklad-2023/> (дата обращения: 28.09.2025)
6. Indian Minerals Yearbook. 2019. Part-II: Metals and alloys. 58th ed., 27. Indian Bureau of Mines: [сайт].- URL: https://ibm.gov.in/writereaddata/files/10142020122001Lead_Zinc_2019_AR.pdf.(дата обращения: 13.11.2022)
7. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии: учебное пособие/ А. Г. Бетехтин. — 4-е издание. — Москва : КДУ, 2007. — 721 с.
8. Месторождение Шалкия. — Текст : электронный // www.tks.kz : [сайт]. — URL: <https://tkz.kz/mestorozhdenie-shalkiya/> (дата обращения: 17.11.2022)
9. Митяева Н. М., Исакова Г.А. Вещественный состав и технологические свойства руд Шалкии. Кн. Геология и полезные ископаемые Южного Казахстана. Алма-ата : Наука КазССР, 1988. —227 с.
10. Разработка технологии обогащения свинцово-цинковых руд месторождения Шалкия с получением свинцовых и цинковых концентратов с выдачей рекомендаций для внедрения Отчет о НИР/ВНИИцветмет, Руководитель Иванов Г. И. № 6-03-35- Усть-Каменогорск, 2003
11. Gredelj S., Zanin M., Grano S. R. Selective flotation of carbon in the Pb–Zn carbonaceous sulphide ores of Century Mine, Zinifex // *Minerals Engineering*. – 2009. – V. 22. – Issue 3. – pp. 279–288. – DOI: 10.1016/j.mineng.2008.08.005

12. Pan Z., Xiong J., Cui Y., Wei Q., Jia W., Zhang Z., Jiao F., Qin W. Effect mechanism of carbonaceous materials on the flotation separation of lead–zinc ore // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 294. – P. 121101. – DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121101
13. Chen X., Liu S., Peng Y. A New Approach to Selectively Reject Naturally Hydrophobic Gangue in the Flotation of Base Metal Sulphide Minerals // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 2021. – Vol. 38. – Issue 2. – pp. 713-720. – DOI: 10.1007/s42461-020-00365-9
14. Ручкин Г. В., Конкин В. Д. Свинцово-цинковые месторождения востока России // *Руды и металлы*. – 2010. – №. 1. – С. 82–91
15. Смайлов Б. Б. Разработка способа оценки обогатимости и моделирования флотационных схем переработки труднообогатимых свинцово-цинковых руд: специальность 25.00.13 «Обогащение полезных ископаемых»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Б. Б. Смайлов. – Москва : Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН, 2018. – 182 с.
16. Месторождения свинца и цинка // *Лекции.Орг* URL: <https://lektsii.org/6-4974.html> (дата обращения: 13.11.2022)
17. Schodde R. Long term outlook for the global exploration industry–gloom or boom // *Geological Society of South Africa GeoForum Conference*. – 2013. – P. 55.
18. Mudd G. M., Jowitt S. M., Werner T. T. The world's lead-zinc mineral resources: scarcity, data, issues and opportunities // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 80. – pp. 1160-1190.
19. Ермолов В. А. Месторождения полезных ископаемых / В. А. Ермолов, Г. Б. Попова, В. В. Мосейкин, Л. Н. Ларичев, Г. Н. Харитоненко. – М.: МГГУ, – 2009. – 571 с.
20. U.S. Environmental Protection Agency. Lead-Zinc // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1959. – Vol. 51. – Issue 12. – pp. 29A-30A7
21. Методические рекомендации по применению. Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Свинцовые и цинковые руды / Министерство природных ресурсов Российской Федерации. – М.:2007. – 40 с.
22. Бочаров В. А. Технология обогащения полезных ископаемых: в 2 т. Т.1: Минеральное сырье металлов / В. А. Бочаров, В. А. Игнаткина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2007. – 472 с.
23. Абрамов А. А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Т. 3. Книга 2. Pb, Pb-Cu, Zn, Pb-Zn, Pb-Cu-Zn, Cu-Ni, Co-, Bi-, Sb-, Hg-содержащие руды / А.А. Абрамов. – М.:МГГУ, 2005. – 470 с.

24. Абрамов А. А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. – М.: Недра, 1986. – 302 с.
25. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Т.2. Технология обогащения полезных ископаемых / А.А. Абрамов. – М.: МГГУ, 2004. – 510 с.
26. Алгебраистова Н. К. Технология обогащения руд цветных металлов: конспект лекций / Н. К. Алгебраистова, А. А. Кондратьева. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 283 с.
27. Zhang H., Lin S., Sun W., Zeng J., Hu Z., Chai X., Long H., Huang S. Lead-zinc flotation: A review on nearly six decades of innovations at the Huangshaping Lead-Zinc Mine // Minerals Engineering. – 2024. – Vol. 216. – P. 108907. – DOI: 10.1016/j.mineng.2024.108907
28. Sis H., Kıyak T., Erdemoğlu M., Demirkıran N., Aydoğmuş R. Beneficiation of Complex Zinc-Lead Ores from Görgü (Malatya, Turkey) Region by Selective Flotation // Mining, Metallurgy & Exploration. – 2024. – Vol. 41. – Issue 6. – pp. 3491-3503. – DOI: 10.1007/s42461-024-01156-2
29. Bulatovic S., Wyslouzil D. M. Selection and evaluation of different depressants systems for flotation of complex sulphide ores // Minerals Engineering. – 1995. – V. 8. – Issues 1-2. – pp. 63-76. – DOI: 10.1016/0892-6875(94)00103-J
30. Smart R. St. C., Amarantidis J., Skinner W., Prestidge C. A., Vanier L. L., Grano S. «Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation» // Scanning Microscopy. – 1998. – Vol. 12. – Issue 4. – pp. 553-583
31. Митрофанов, С. И. Селективная флотация: 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Недра, 1967. — 584 с.
32. Абрамов А. А. Собрание сочинений. Том 6. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов / А. А. Абрамов. – М.: Недра, 2010. – 607 с.
33. Глембоцкий В. А. Флотация. Часть 1 / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – М.: Недра, 1973. – 141 с.
34. Богданов О. С. Теория и технология флотации руд / О. С. Богданов, И. И. Максимов, А. К. Поднек, Н. А. Янис. – М.: Недра, 1990. – 363 с.
35. Mu Y., Peng Y., Lauten R. A. The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems // Minerals Engineering. – 2016. – Vol. 96-97. – pp. 143-156. – DOI: 10.1016/j.mineng.2016.06.018
36. Hu Yuehua, Wu Meirong, Liu Runqing, Sun Wei. A review on the electrochemistry of galena flotation // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 150. – pp. 106272. – DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106272

37. Nayak A., Jena M. S., Mandre N. R. Beneficiation of lead-zinc ores—a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2022. – Vol. 43. – Issue 5. – pp. 564–583.
38. Ralston, J. The chemistry of galena flotation: principles and practice. *Minerals Engineering*. – 1994. – Vol. 7. – Issue 5/6. – pp. 715–735
39. Глембоцкий В. А. Влияние генезиса минералов на их флотационные свойства / В. А. Глембоцкий, Г. М. Дмитриева. – Москва : Наука. – 1965. – 110 с.
40. B. McFadzean, D. G. Castelyn, C. T. O'Connor. The effect of mixed thiol collectors on the flotation of galena. *Minerals Engineering*. – 2012. – Vol. 36 – pp. 211–218
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.027>
41. Чантурия, В. А. Электрохимия сульфидов: теория и практика флотации: монография / В. А. Чантурия, В. Е. Вигдергауз. — Москва: Руда и металлы, 2008. — 272 с. — ISBN 978-5-98191-036-4. — УДК 541.13:622.765.061.2
42. Toperi D., Tolun R. Electrochemical study and thermodynamic equilibria of the galena-oxygen-xanthate flotation system // *TRANS. INST. MIN. MET.*, DEC. 1969. – Vol. 78, pp. 191-197
43. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. Влияние некоторых полупроводниковых свойств поверхности на взаимодействие ксантогената с галенитом // *Доклады Академии наук*. – Российская академия наук, 1960. – Т. 132. – №. 2. – С. 399-401
44. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами // *Тр. VIII междунар. конгресса по обогащению полезных ископаемых*. – 1969. – Т. 2. – С. 235-245
45. Gamboa j. M., gutierre. C, llopis j. Adsorption of ethyl xanthate over semiconductive galena // *Anales de quimica-international edition*. – provenza 388, E-08025 BARCELONA, SPAIN : SPRINGER-VERLAG IBERICA. – 1968. – Vol. 64. – Issues 7-8. – pp. 679-686
46. Peng Y., Grano S., Fornasiero D., Ralston J. Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite // *International Journal of Mineral Processing*. – 2003. – Vol. 70. – pp. 67-82. – DOI: 10.1016/S0301-7516(02)00153-9
47. Dušica R. V., Predrag M. L., Aleksandra A. R. Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol. 279. – Issues 1-3. – pp. 96-104. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.11.103
48. Grano S. R., Prestidge C. A., Ralston J. Solution interaction of ethyl xanthate and sulphite and its effect on galena flotation and xanthate adsorption // *International Journal of*

Mineral Processing. – 1997. – Vol. 52. – Issues 2-3. – pp. 161-186. – DOI: 10.1016/S0301-7516(97)00066-5

49. Fornasiero D., Montalti M., Ralston J. Kinetics of Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrrhotite: In Situ UV and Infrared Spectroscopic Studies // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1995. – Vol. 172. – Issue 2. – pp. 467-478. – DOI: 10.1006/jcis.1995.1277

50. Haung H. H., Miller J. D. Kinetics and thermochemistry of amyl xanthate adsorption by pyrite and marcasite // *International Journal of Mineral Processing*. – 1978. – Vol. 5. – Issue 3. – pp. 241-266. – DOI: 10.1016/0301-7516(78)90022-4

51. Pattrick R. A. D., England K. E. R., Charnock L. M., Mosselmans J. F. W. Copper activation of sphalerite and its reaction with xanthate in relation to flotation: an X-ray absorption spectroscopy (reflection extended X-ray absorption fine structure) investigation // *International Journal of Mineral Processing*. – 1999. – Vol. 55. – Issue 4. – pp. 247-265. – DOI: 10.1016/S0301-7516(98)00036-2

52. Bradshaw D. J., Cruywagen J. J., O'Connor C. T. Thermochemical measurements of the surface reactions of sodium cyclohexyl-dithiocarbamate, potassium n-butyl xanthate and a thiol mixture with pyrite // *Minerals Engineering*. – 1995. – Vol. 8. – Issue 10. – pp. 1175-1184. – DOI: 10.1016/0892-6875(95)00082-2

53. Chander S., Fuerstenau D. W. The effect of potassium diethyldithiophosphate on the electrochemical properties of platinum, copper and copper sulfide in aqueous solutions // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1974. – Vol. 56. – No. 2. – pp. 217-247. – DOI: 10.1016/S0022-0728(74)80330-X

54. Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G., Ekmeçi Z. Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphinate on chalcopyrite // *Minerals Engineering*. – 2006. – Vol. 19. – Issue 1. – pp. 62-71. – DOI: 10.1016/j.mineng.2005.06.007

55. Mellgren O. Heat of adsorption and surface reactions of potassium ethyl xanthate on galena // *Transactions of the Society of Mining Engineers*. – 1966. – Vol. 235. – pp. 46-59.

56. Long X., Chen Y., Chen J., Xu Z., Liu Q., Du Z. The effect of water molecules on the thiol collector interaction on the galena (PbS) and sphalerite (ZnS) surfaces: A DFT study // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 389. – pp. 103-111. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.110

57. Ralston J. Eh and its consequences in sulphide mineral flotation // *Minerals Engineering*. – 1991. – Vol. 4. – Issues 7-11. – pp. 859-878. – DOI: 10.1016/0892-6875(91)90070-C

58. Lu Y. et al. Effect of particle size on the oxidation and flotation behavior of galena particles // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2019. – Vol. 55. – Issue 1. – pp. 208-216. – DOI:10.5277/ppmp18122
59. Johnson N. W. Liberated 0–10 μm particles from sulphide ores, their production and separation—Recent developments and future needs // *Minerals Engineering*. – 2006. – Vol. 19. – Issues 6-8. – pp. 666-674. – DOI:10.1016/j.mineng.2005.09.025
60. Zhang Y., Runqing L., Sun W., Wang L., Dong Ya., Wang Ch. Electrochemical mechanism and flotation of chalcopyrite and galena in the presence of sodium silicate and sodium sulfite // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2020. – Vol. 30. – Issue 4. – pp. 1091-1101. – DOI:10.1016/S1003-6326(20)65280-3
61. Liu J., Wang Y., Luo D., Zeng Y. Use of ZnSO_4 and SDD mixture as sphalerite depressant in copper flotation // *Minerals engineering*. – 2018. – Vol. 121. – pp. 31-38. – DOI:10.1016/j.mineng.2018.03.003
62. Foucaud Y., Badawi M., Filippov L., Filippova I., Lebègue S. A review of atomistic simulation methods for surface physical-chemistry phenomena applied to froth flotation // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 143. – P. 106020. – DOI:10.1016/j.mineng.2019.106020
63. Wang L., Hu Yu., Sun W., Sun Yo. Molecular dynamics simulation study of the interaction of mixed cationic/anionic surfactants with muscovite // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 327. – pp. 364-370. – DOI:10.1016/j.apsusc.2014.11.160
64. He J., Zhou Q., Chen S., Tian M., Zhang C., Sun W. Interfacial microstructures and adsorption mechanisms of benzohydroxamic acid on Pb^{2+} -activated cassiterite (110) surface // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 541. – P. 148506. – DOI:10.1016/j.apsusc.2020.148506
65. Tian M., Gao Z., Khoso S. A., Sun W., Hu Y. Understanding the activation mechanism of Pb^{2+} ion in benzohydroxamic acid flotation of spodumene: Experimental findings and T Φ Π simulations // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 143. – P. 106006. – DOI:10.1016/j.mineng.2019.106006
66. Tian M., Gao Z., Sun W., Han H., Sun L., Hu Y. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – Vol. 529. – pp. 150-160. – DOI: 10.1016/j.jcis.2018.05.113
67. Tian M., Zhang Ch., Han H., Runqing L. Novel insights into adsorption mechanism of benzohydroxamic acid on lead (II)-activated cassiterite surface: An integrated

experimental and computational study // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 122. – pp. 327-338. – DOI:10.1016/j.mineng.2018.04.012

68. Tian M., Zhang Ch., Han H., Runqing L. Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe (III) ions on its adsorption on cassiterite surface // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 127. – pp. 32-41. – DOI:10.1016/j.mineng.2018.07.019

69. Sarvaramini A., Larachi F., Hart B. Collector attachment to lead-activated sphalerite—Experiments and DFT study on pH and solvent effects // *Applied surface science*. – 2016. – Vol. 367. – pp. 459-472. – DOI:10.1016/j.apsusc.2016.01.213

70. Zhang L., Gao J., Khoso S. A., Wang L. A reagent scheme for galena/sphalerite flotation separation: Insights from first-principles calculations // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 167. – P. 106885. – DOI:10.1016/j.mineng.2021.106885

71. Sutherland K. L. Principles of flotation / K. L. Sutherland, I. W. Wark. — Melbourne: Australian Institute of Mining and Metallurgy. – 1955. – P. 489.

72. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Особенности флотации разновидностей сульфидов меди и сфалерита колчеданных руд // *Горный журнал*. – 2014. – №. 12. – С. 74-79.

73. Flores L. F., Montoya A., Ramírez A., Vilaso J. E., Cruz R., Aguilar J., Reyes I. A. Flotation of non-activated sphalerite using xanthogen formate-type compounds as collector reagents: Adsorption study and optimization // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2025. – Vol. 714. – P. 136586. – DOI:10.1016/j.colsurfa.2025.136586

74. Ralston J., Alabaster P., Healy T. W. Activation of zinc sulphide with Cu^{II} , Cd^{II} and Pb^{II} : III. The mass-spectrometric determination of elemental sulphur // *International Journal of Mineral Processing*. – 1981. Vol. 7. – Issue 4. – pp. 279-310. – DOI: 10.1016/0301-7516(81)90025-9

75. Gaudin A. M., Fuerstenau D. W., Mao G. W. Activation and deactivation studies with copper on sphalerite // *Mining Engineering* – 1959. – Vol. 11. – P. 430

76. Finkelstein N. P. The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide. A review // *Flotation*. – 1976. – Vol. 1. – pp. 414-457

77. Richardson P. E., Hu Q., Finkelstein N. P., Yoon R. H. An electrochemical method for the study of the flotation chemistry of sphalerite // *International journal of mineral processing*. – 1994. – Vol. 41. – Issues 1-2. – pp. 71-76

78. Ralston J., Healy T. W. Activation of zinc sulphide with Cu^{II} , Cd^{II} and Pb^{II} : I. Activation in weakly acidic media // *International Journal of Mineral Processing*. – 1980. – Vol. 7. – Issue 3. – pp. 175-201

79. Basilio C. I., Kartio I. J., Yoon R. H. Lead activation of sphalerite during galena flotation // *Minerals engineering*. – 1996. – Vol. 9. – Issue 8. – pp. 869-879
80. Brienne S. H., Zhang Q., Butler I. S., Xu Z., Finch J. A. X-ray photoelectron and infrared spectroscopic investigation of sphalerite activation with iron // *Langmuir*. – 1994. – Vol. 10. – Issue 10. – pp. 3582-3586
81. Skinner W. M., Prestidge C. A., Smart R. S. C. Irradiation effects during XPS studies of Cu (II) activation of zinc sulphide // *Surface and Interface Analysis*. – 1996. – Vol. 24. – Issue 9. – pp. 620-626
82. O'Connor C. T., Dunne R. C. The flotation of gold bearing ores—a review // *Minerals Engineering*. – 1994. – Vol. 7. – Issue 7. – pp. 839-849
83. Trahar W. J., Senior G. D., Heyes G. W., Creed M. D. The activation of sphalerite by lead—a flotation perspective // *International journal of mineral processing*. – 1997. – Vol. 49. – Issues 3-4. – pp. 121-148.
84. Laskowski J. S., Liu Q., Zhan Y. Sphalerite activation: flotation and electrokinetic studies // *Minerals Engineering*. – 1997. – Vol. 10. – Issue 8. – pp. 787-802. – DOI:10.1016/S0892-6875(97)00057-5
85. Livshitz A. K., Idelson E. M. The Flotation Action of Zinc Sulfate in Concentration and Metallurgy of Non-ferrous Metals // *Metallurgizdat*. – 1953
86. Fuerstenau M. C., Atak S. Lead activation in sulfonate flotation of quartz // *Trans. AIME*. – 1965. – Vol. 232. – pp. 24-28
87. Nagaraj D. R., Brinen J. S. SIMS and XPS study of the adsorption of sulfide collectors on pyroxene: a case for inadvertent metal in activation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1996. – Vol. 116. – Issue 3. – pp. 241-249. – DOI:10.1016/0927-7757(95)03503-6
88. Ya K. Z.; Goryachev B.; Adigamov A.; Nurgalieva K.; Narozhnyy I. Thermodynamics and Electrochemistry of the Interaction of Sphalerite with Iron (II)-Bearing Compounds in Relation to Flotation // *Resources*. — 2022. — Vol. 11. — P. 108. — DOI: 10.3390/resources11120108
89. Kyaw Z. Y.; Goryachev B. E.; Adigamov A. E. A Comprehensive Study of Thermodynamics and Electrochemical Processes Involving Modified Iron (II)-Bearing Sphalerite Ions with Thiol Collectors // *Eurasian Mining*. — 2024. — Issue 2. — pp. 72–76. — DOI: 10.17580/em.2024.02.15
90. Пахомова Г. А. Новая технология комплексной переработки труднообогатимых свинцово-цинковых руд // *Рациональное освоение недр*. – 2015. № 5-6. – С. 60-66

91. Абрамов А. А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд / А. А. Абрамов, Москва: Недра, 1978. – 280 с.
92. Абрамов А. А. Технология обогащения руд цветных металлов / А. А. Абрамов, Москва: Недра, 1983. – 570 с.
93. Самылин В. Н. Конспект лекций по дисциплине «Обогащение руд цветных металлов» / Самылин В. Н., 2008. – 57 с.
94. Chandra A. P., Gerson A. R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite // *Advances in colloid and interface science*. – 2009. – Vol. 145. – Issues 1-2. – pp. 97-110. – DOI:10.1016/j.cis.2008.09.001
95. Fuerstenau M. C., Clifford K. L., Kuhn M. C. The role of zinc-xanthate precipitation in sphalerite flotation // *International Journal of Mineral Processing*. – 1974. – Vol. 1. – Issue 4. – pp. 307-318
96. Aplan F. F., Chander S. Collectors for the flotation of sulfide minerals // In: book: *Reagents in Mineral Technology*. – New York: Marcel Dekker, 1988. – pp. 335-369. – DOI:10.1201/9780203741214-10
97. Jin J., Dang L. X., Miller J. D. Molecular dynamics simulations study of nano bubble attachment at hydrophobic surfaces // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2018. – Vol. 54. – Issue 1. – pp. 89-101. – DOI: 10.5277/ppmp1821
98. Leppinen J. O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals // *International Journal of Mineral Processing*. – 1990. – Vol. 30. – Issues 3-4. – pp. 245-263. – DOI: 10.1016/0301-7516(90)90018-T
99. Porento M., Hirva P. Effect of copper atoms on the adsorption of ethyl xanthate on a sphalerite surface // *Surface Science*. – 2005. – Vol. 576. – pp. 98-106. – DOI: 10.1016/j.susc.2004.12.005
100. Seke M. D., Pistorius P. C. Effect of cuprous cyanide, dry and wet milling on the selective flotation of galena and sphalerite // *Minerals Engineering*. – 2006. – Vol. 19. – Issue 1. – pp. 1-11. – DOI: 10.1016/j.mineng.2005.03.005
101. Osathaphan K., Boonpitak T., Laopirojana T., Sharma V. K. Removal of cyanide and zinc-cyanide complex by an ion-exchange process // *Water, Air and Soil Pollution*. – 2008. – Vol. 194. – pp. 179-183. – DOI: 10.1007/s11270-008-9706-z
102. Penneman R. A., Jones L. H. Infra-red absorption studies of the aqueous cyanide complexes of mercury, cadmium, and zinc // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1961. – Vol. 20. – Issues 1-2. – pp. 19-31. – DOI:10.1016/0022-1902(61)80453-3

103. Prestidge C. A., Skinner W. M., Ralston J., Smart R. St. C. Copper (II) activation and cyanide deactivation of zinc sulphide under mildly alkaline conditions // *Applied Surface Science*. – 1997. – Vol. 108. – Issue 3. – pp. 333-344
104. Guo B., Peng Y., Espinosa-Gomez R. Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation // *Minerals Engineering*. – 2014. – Vol. 66–68. – pp. 25-32. – DOI: 10.1016/j.mineng.2014.06.010
105. Мамбеталиева А. Р., Сагатбек С., Мугинов А. О., Жәкен Б. Исследование технологии флотационного обогащения углесодержащих лежалых хвостов с применением реагента-депрессора // *Горный журнал Казахстана*. – 2025. – № 7. – С. 61–66
106. Sousa R., Futuro A., Pires C. S., Leite M. M. Froth flotation of Aljustrel sulphide complex ore // *Physicochemical problems of mineral processing*. – 2017. – Vol. 53. – Issue 2. – pp. 758-769. – DOI: 10.5277/ppmp170207
107. Adams M. D., Burger A. M. Characterization and blinding of carbonaceous preg-robbes in gold ores // *Minerals Engineering*. – 1998. – Vol. 11. Issue 10. – pp. 919–927. DOI: 10.1016/S0892-6875(98)00079-X
108. Lee S., Gibson C., Borschneck A., Ghahreman A. Transformer oil vs. kerosene: Selective collectors for C-matter flotation from a double refractory gold ore // *Minerals Engineering*. – 2023. – Vol. 191. – P. 107951. – DOI:10.1016/j.mineng.2022.107951
109. Tabatabaei R. H., Nagaraj D. R., Vianna S. M., Napier-Munn T. J., Gorain B. The effect of non-sulphide gangue minerals on the flotation of sulphide minerals from Carlin-type gold ores // *Minerals Engineering*. – 2014. – Vol. 60. – pp. 26-32. – DOI: 10.1016/j.mineng.2014.02.004
110. Wieniewski A., Skorupska B. Technology of Polish copper ore beneficiation – perspectives from the past experience // *E3S Web of Conferences*. – 2016. – Vol. 8. – P. 01064. – DOI:10.1051/e3sconf/20160801064
111. Kowalczyk P. B., Zaleska E., Danczak O. Flotation of carbonaceous copper shale–quartz mixture with poly (ethylene glycol) alkyl ethers // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – Vol. 25. – Issue 1. – pp. 314-318. - DOI:10.1016/S1003-6326(15)63606-8
112. Magwaneng R. S., Haga K., Batnasan A., Shibayama A., Kosugi M., Kawarabuki, R., Kawata M. Investigation for Removal of Organic Carbon from Carbonaceous Copper Sulphide Ore and Improving the Recovery of Copper Through Flotation // *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. – 2018. – pp. 343-351. – DOI:10.1007/978-3-319-72484-3_37
113. Miller J. D., Wan R. Y., Diaz X. Preg-robbing gold ores // *Gold Ore Processing*. – Amsterdam: Elsevier. – 2016. – pp. 885–907. – DOI:10.1016/B978-0-444-63658-4.00049-9

114. Feng D., Van Deventer J. S. J. Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores // *Minerals Engineering*. – 2001. – Vol. 14. – Issue 11. – pp. 1387–1402. – DOI: 10.1016/s0892-6875(01)00153-4
115. Niu H., Yang H., Tong L., Zhong S., Liu Y. Spectral study of humic substance extract from pressurized oxidizing slag of Carlin-typed gold deposit // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1347. – Issue 1. – P. 012027. – DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012027
116. Moroz T. N., Ponomarchuk V. A., Goryainov S. V., Palchik N. A., Edwards H. G., Zhmodik S. M. Raman spectra of natural carbonaceous materials from a black shale formation // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 46. – Issue 10. – pp. 959-963. – DOI: 10.1002/jrs.5763
117. Heckmann A., Fromm O., Rodehorst U., Münster P., Winter M., Placke T. New insights into electrochemical anion intercalation into carbonaceous materials for dual-ion batteries: impact of the graphitization degree // *Carbon*. – 2018. – Vol. 131. – pp. 201-212. – DOI: 10.1016/j.carbon.2018.01.099
118. Morcos I. On contact angle and dispersion energy of the cleavage graphite/water system // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1970. – Vol. 34. – Issue 3. – pp. 469-471. – DOI: 10.1016/0021-9797(70)90207-9
119. Bhattacharyya D., Depci T., Assemi S., Prisdrey K., Miller J. D. The nature of graphene surfaces as determined from the wettability studies of basal and edge planes // *ECS Transactions*. – 2015. – Vol. 66. – Issue 14. – P. 45. – DOI: 10.1149/MA2015-01/9/894
120. Sime F. M., Jin J., Wang X., Wick C. D., Miller J. D. Characterization and simulation of graphite edge surfaces for the analysis of carbonaceous material separation from sulfide ores by flotation // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 182. – P. 107590. – DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107590
121. Spieth V. Zechstein Kupferschiefer at Spremberg and related sites: hot hydrothermal origin of the polymetallic Cu-Ag-Au deposit [Текст] / V. Spieth. — Stuttgart: Universität Stuttgart, 2019. — P. 438. — (Dissertation zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften)
122. Smith T., David Lin D., Lacouture B., Anderson G. Removal of organic carbon with a Jameson Cell at Red Dog Mine // *Proceedings of the 40th Annual Canadian Mineral Processors Conference (22–24 Jan 2008, Ottawa, Ontario, Canada)*. – 2008. – pp. 333-346. – URL: <https://www.glencoretechnology.com/.rest/api/v1/documents/ed2ef91249f47c139df4a66f1f12ec0e/Removal-of-Organic-Carbon-with-a-Jameson-Cell-at-R.pdf> (дата обращения: 20.08.2024)

123. Konieczny A., Pawlos W., Krzeminska M., Kaleta R., Kurzydło P. Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2013. – Vol. 49. – Issue 1. – pp. 189—201. – DOI:10.5277/ppmp130117
124. Brooke K, Bullock N, Harvey R, O'sullivan R, Phan C, Tan P, Telford P, Edgar M. Mount Isa and Townsville operations // Rankin WJ (ed) *Australasian mining and metallurgical operating practices*, – T. 1, 3rd edn. Ausimm, Australia. – 2013. – pp. 931-967
125. MartMartinez-Esparza G. Productive Versus Non-Productive Porphyry Systems Surrounding the Peñasquito Diatreme-Porphyry System [Текст]: Doctoral dissertation / G. Martinez-Esparza. — University of Nevada, Reno, NV, USA, 2020. — P. 288
126. Foszcz D., Drzymala J. Differentiation of organic carbon, copper and other metals contents by segregating flotation of final Polish industrial copper concentrates in the presence of dextrin // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2011. – Vol. 47. – Issue 1. – pp. 17-26
127. Александрова Т.Н., Цыплаков В.Н., Ромашев А.О., Семенихин Д.Н. // Удаление сорбционно-активных углеродистых веществ из упорных золотосульфидных руд и концентратов месторождения «Майское» // *Обогащение руд*. – 2015. – № 4. – С. 3–7. – DOI:10.17580/or.2015.04.01
128. Bogudlova A., Voiloshnikov G. Carbonaceous matter removal from gold-bearing ores // *Proc. of the XXIVth IMPC*. – 2014, Saniago, Chile. Vol. 6. – pp.129-137
129. Литвинов, Н. М., Ятлукова, Н. Г., Александрова, Т. Н., Гурман, М. А., Бабенко, Г. И., Билевич, И. Я. Способ флотации углистого вещества : патент РФ № 2339454 С1. — Заявл. № 2007117674/03 от 11.05.2007; опубл. 27.11.2008. — МПК В03Д 1/02. — Патентообладатель: Институт горного дела Дальневосточного отделения РАН
130. Polat M., Polat H., Chander S. (2003). Physical and chemical interactions in coal flotation // *International Journal of Mineral Processing*. – 2003. – Vol. 72. – Issue 1. – pp.199-213. – DOI:10.1016/S0301-7516(03)00099-1
131. Xu M., Li C., Wang Y., Zhang, H. Investigation on mechanism of intensifying coal fly ash froth flotation by pretreatment of non-ionic surfactant // *Fuel*. – Vol. 254. – P. 115601. - DOI:10.1016/j.fuel.2019.06.009
132. Kadagala M. R., Nikkam S., Tripathy S. K. A review on flotation of coal using mixed reagent systems // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 173. – P. 107217. – DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107217

133. Aleksandrova T.N.; Kuznetsov V.V.; Prokhorova E.O. Investigation of Interfacial Characteristics as a Key Aspect of the Justification of the Reagent Regime for Coal Flotation // Minerals. — 2025. — Vol. 15. — Issue 1. — P. 76. — DOI: 10.3390/min15010076
134. Rudawska A.; Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method // International Journal of Adhesion and Adhesives. — 2009. — Vol. 29. — pp. 451–457. — DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2008.09.008
135. Rudawska A.; Jacniacka E. Evaluating uncertainty of surface free energy measurement by the van Oss–Chaudhury–Good method // International Journal of Adhesion and Adhesives. — 2018. — T. 82. — С 139–145. — DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.01.006.
136. Кондратьев С. А. Обоснование механизма работы физически сорбированного собирателя в элементарном акте флотации // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2021. — № 1. — С. 118–136. — DOI: 10.15372/FTPRPI20210112
137. Mierczynska-Vasilev A., Beattie D. A. Adsorption of tailored carboxymethyl cellulose polymers on talc and chalcopyrite: Correlation between coverage, wettability, and flotation // Minerals Engineering. — 2010. — Vol. 23. — pp. 985–993. — DOI:10.1016/J.MINENG.2010.03.025
138. Chimonyo W., Fletcher B., Peng Y. The differential depression of an oxidized starch on the flotation of chalcopyrite and graphite // Minerals Engineering. — 2020. — Vol. 146. — P. 106114. — DOI:10.1016/j.mineng.2019.106114
139. Чжо З. Я., Хтет З. У., Пье Ч. Ч., Вай З. Ч. Оптимизация технологической схемы обогащения золотосульфидных руд «двойной упорности» // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2022. — №. 9. — С. 143–155ю – DOI: 10.25018/0236_1493_2022_9_0_143
140. Chimonyo W.; Peng Y. Review of the Influence of Native and Modified Biopolymers on Carbonaceous Gangue Depression in Selective Flotation // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. — 2025. — Vol. 46. — Issue 5. — pp. 593–610. — DOI: 10.1080/08827508.2024.2367404
141. Hua Z., Shi B., Dong Y., Fu Y., Zeng Y., Sun W., Liu R., Tang H. Evaluation of Mineralogical Characteristics and Flowsheet Improvements for Carbon-Bearing Lead-Zinc Ore // JOM. — 2025. — Vol. 77. — Issue 2. — pp. 830–841. — DOI:10.1007/s11837-024-07029-9
142. Atchabarova A. A., Abdimomyn S. K., Abduakhytova D. A., Zhigalenok Y. R., Tokpayev R. R., Kishibayev K. K., Khavaza T. N., Kurbatov A. P., Zlobina Y. V., Djenizian T. J. Role of carbon material surface functional groups on their interactions with aqueous

solutions // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – Vol. 922. – P.116707. – DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116707

143. Захарова Н. В., Сычев М. М., Корсаков В. Г., Мякин С. В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. – № 1. – С. 56–62

144. Антошкина Е. Г., Смолко В. А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России // вестник Южно-уральского государственного университета. Серия: математика. механика. физика. – 2008. – №. 7. – С. 65-68

145. Глембоцкий В. А., Дмитриева Г. М., Сорокин М. М. Аполярные реагенты и их действие при флотации / под ред. Н. А. Суворовской. — М.: Наука, 1968. — 144 с.

146. ГОСТ 24598–81 (СТ СЭВ 1996–79). Руды и концентраты цветных металлов. Ситовый и седиментационный методы определения гранулометрического состава. — Введ. 01.01.1983. — М. – 1981. — 15 с.

147. ГОСТ 11022–95 (ИСО 1171–97). Топливо твёрдое минеральное. Методы определения зольности. — М.: Стандартинформ, 2006. — 8 с.

148. ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–96) Топливо твёрдое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. — М.: Стандартинформ, 2008. — 18 с.

149. ГОСТ 2408.3–90. Топливо твёрдое. Методы определения кислорода. — М.: Стандартинформ, 1990. — 16 с.

150. ГОСТ 13455–91 (ИСО 925–97). Топливо твёрдое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов. — М.: ИПК «Издательство стандартов», 2003. — 12 с.

151. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМ-спектроскопии в органической химии. Учеб. Пособие для вузов / Л. А. Казицына. – М.: «Высшая школа» – 1971. – 264 с.

152. Игнаткина В. А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: диссертация д.т.н.: 25.00.13 / Игнаткина Владислава Анатольевна. – Москва, 2011. – 523 с.

153. Бэнуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бэнуэлл – М.: Мир. – 1985. – 384 с.

154. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. / Л. Беллами – М.: Иностранная литература. – 1963. – 590 с.

155. Киселев А. В. ИКС поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А. В. Киселев, В. Н. Лыгин – М.: Наука, - 1972. – 500 с.

156. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: «Мир», – 1969. – 514 с.
157. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. / Н. Г. Бахшиев – Л.: Наука. – 1972. – 268 с.
158. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил – М.: Мир. – 1977. – 591 с.
159. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков – М.: Мир. – ООО «Издательство АСТ». – 2003. – 683 с.
160. Yagofarov M. I., Sokolov A. A., Balakhontsev I. S., Nizamov I. I., Solomonov B. N. Thermochemistry of fusion, solution and hydrogen bonding in benzamide, N-methylbenzamide, and acetanilide // *Thermochimica Acta*. – 2023. – Vol. 728. – P. 179579. – DOI:10.1016/j.tca.2023.179579
161. Нечипоренко А. П. Кислотно-основные свойства поверхности твёрдых веществ: методические указания. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета. – 1989. – Р. 23
162. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твёрдофазных систем. Индикаторный метод: учебное пособие. — СПб.: Лань. – 2017. — 281 с.
163. Ryazantseva M. V., Bunin I. Z. Modifying acid–base surface properties of calcite, fluorite and scheelite under electromagnetic pulse treatment // *Journal of Mining Science*. — 2015. — Vol. 51. — pp. 1016–1020. – DOI: 10.1134/S1062739115050212
164. Tanabe K. *Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*. 1st ed. — New York: Academic Press. – 1970. — P. 184
165. Grano S.R., Prestidge C.A., Ralston J. Sulphite modification of galena surfaces and its effect on flotation and xanthate adsorption // *International Journal of Mineral Processing*. 1997. –Vol. 52. –pp. 1–29
166. Барский Л. А., Митрофанов С. И., Самыгин В. Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. — М.: Недра. – 1974. — 352 с.
167. Mao L., Yoon R.-H. (1997). Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles // *International Journal of Mineral Processing*. – 1997. – Vol. 51. – pp. 171-181. – DOI:10.1016/S0301-7516(97)00025-2
168. Bharath K. L., Nikkam S., Udayabhanu G. Beneficiation of high-ash Indian coal fines by froth flotation using bio-degradable-oil as a collector // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2022. – Vol. 42. – Issue 9. – pp. 2685-2702. – DOI:10.1080/19392699.2021.1876681

169. Wang X., Cheng H., Ding D. Advances and Prospects on Flotation Enhancement of Difficult-to-Float Coal by Emulsion: A Review // *Minerals*. – 2024. – Vol. 14. – Issue 9. – P. 952. – DOI:10.3390/min14090952
170. Xia Y., Zhang R., Yang Z., Xing Y., Gui X. Recovering clean low-rank coal using shale oil as a flotation collector // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2019. – Vol. 41. – Issue 15. – pp. 1838-1846. – DOI:10.1080/15567036.2018.1549163
171. Wang X., Han Y., Zhu J., Liu L., Wang H., Lin Z., Xia S., Wang P. Effect of two-stage energy input on enhancing the flotation process of high-ash coal slime // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2024. – Vol. 60. – Issue 3. – P. 189958. – DOI: 10.37190/ppmp/189958
172. Трубецкой К. Н. Комплексное освоение месторождений и глубокая переработка минерального сырья / К. Н. Трубецкой, В. А. Чантурия, Д. Р. Каплунов, М. В. Рыльникова – Наука, – 2010. – 437 с.
173. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Издательство Московского университета. – 1976. — 175 с.
174. Игнаткина В. А., Ергешев А. Р., Каюмов А. А., Ергешева Н. Д., Шапкина М. А. Углеродистое вещество – основные проблемы и реагентные режимы флотации // *Инновационные процессы обогащения и глубокой переработки редкометаллического и горнохимического сырья и комплексных руд цветных и черных металлов (Плаксинские чтения — 2024): материалы международной конференции (Апатиты, 23–27 сентября 2024 г.)*. — Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2024. — С. 84–86.
175. Ергешев А., Токпаев Р., Кармеева М., Хаваза Т., Наурызбаев М., Игнаткина В. Composition, Properties, and Flotation Reagent Regimes of Carbonaceous Material // *Minerals*. — 2025. — Vol. 15. — Issue 9. — P. 974. — DOI: 10.3390/min15090974
176. Albrecht T.W.J., Addai-Mensah J., Fornasiero D. Critical copper concentration in sphalerite flotation // *Effect of temperature and collector*. *International Journal of Mineral Processing*. – 2016. – Vol. – 146. – pp. 15-22. DOI:10.1016/j.minpro.2015.11.010
177. Ignatkina V. A., Bocharov V. A., Aksenova D. D., Kayumov A. A Zeta potential of the surface of ultrafine sulfides and floatability of minerals // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2017. – Vol. 58. – pp. 95-100. – DOI:10.3103/S1067821217020043
178. Ivanov A. V., Antzutkin O. N., Larsson A., Kritikos M., Forsling W. Polycrystalline and surface O,O%-dialkyldithiophosphate zinc(II) complexes: preparation, ³¹P CP:MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // *Inorganica Chimica Acta* 315. – 2001. – pp. 26–35

179. Larsson A. C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. A ³¹P CP/MAS NMR study O,O'-dialkyldithiophosphate lead (II) complexes // Journal. of colloid and interface science. – 2008. – Vol. 327. – pp.370-376
180. Ignatkina V.A., Bocharov V. A., D'yachkov F. G. Enhancing the disparity in flotation properties of nonferrous metal sulfides using sulfhydryl collecting agents with different molecular structures. Journal of Mining Science, 2015. T. 51. No 2. С. 389-397. – DOI:10.1134/S1062739115020258
181. Kijewski P., Leszczyński R. Węgiel organiczny w rudach miedzi—znaczenie i problemy // Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN. – 2010. – Issue 79. – pp. 131–146. (In Polish).
182. Сосипаторов А. И., Панченко Г. М., Высотин, В В., Винокурова, М А., Чикин А. Ю. Перспектива использования реагента-депрессора отечественного производства при флотации углистых золотосодержащих руд // Вестник ИрГТУ. – 2018. – Vol. 22. – Issue 9. – pp. 184-193. DOI:10.21285/1814-3520-2018-9-184-193 екен.
183. Сосипаторов А. И. К вопросу о депрессии углерода при флотации углистых золотосодержащих руд / А. И. Сосипаторов и др. // Вестник ИрГТУ. Том 21. – № 2. – 2017. - С. 155-162. DOI:10.21285/1814-3520-2017-2-155-162
184. Шехирев, Д. В. Методика расчета распределения минерала по флотуруемости// Обогащение руд. – 2022. – №. 4. – С. 27-34. DOI: 10.7580/or.2022.04.05.
185. Шехирев, Д. В., Смайлов, Б. Б., Мураитов, Д., Думов, А. М. Оценка обогатимости флотационным методом на основе анализа распределения по фракциям флотуруемости //Обогащение руд. – 2017. – №. 4. – С. 28-35.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Справка об использовании результатов диссертации

СПРАВКА

об использовании научно-практических результатов, полученных
соискателем Ергешевым А.Р. в диссертационном исследовании, по разработке технологии
частично коллективно-селективной флотации свинцово-цинковой руды с повышенным
содержанием углеродистого материала месторождения Шалкия

В результате диссертационного исследования разработаны частично коллективно-селективной схема и реагентный режим флотационного обогащения труднообогатимой полиметаллической руды месторождения Шалкия.

Экспериментально установлены особенности состава углеродистого материала, высокая гидрофобность углеродистого материала в сравнении с галенитом и сфалеритом, низкая контрастность флотационных свойств галенита и маложелезистой фракции сфалерита. Выполнены укрупненно-лабораторные исследования в замкнутом режиме.

Особенностями разработанной технологии переработки руды являются межстадиальная флотация углеродистого материала, коллективная свинцово-цинковая флотация, пром.продуктовая флотация.

Применение частично коллективно-селективной схемы флотации в сравнении с прямой селективной флотацией обеспечивает прирост извлечения свинца порядка +16,3 % (до 81,7 %) и цинка порядка +12,3 %. (до 79,7 %) при более высоком качестве свинцового концентрата (47,80% против 41,56%) и сопоставимом качестве цинкового концентрата.

Результаты диссертационного исследования: частично-коллективно-селективная технологическая схема флотации и реагентный режим будут использованы для полупромышленных испытаний и технико-экономического обоснования для разработки проекта реконструкции обогатительной фабрики по переработке полиметаллической руды месторождения Шалкия.

Ожидаемый экономический эффект от применения разработанных технологических решений получен за счет повышения извлечения металлов в качественные товарные свинцовый и цинковый концентраты при сокращении удельного расхода электроэнергии на измельчение в рудном цикле.

PhD, ассоциированный профессор (доцент),
заместитель директора по научной работе,
ведущий научный сотрудник,
Государственное научно-производственное
объединение промышленной экологии
«Казмеханообр»



Суримбаев
Бауыржан Нуржанович

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РАСЧЕТ

Ожидаемого экономического эффекта от внедрения флотационной технологии обогащения свинцово-цинковых руд месторождения Шалкия с применением сочетания МТФ и бутилового ксантогената

1. Исходные данные для расчета

Наименование показателей	До применения сочетания МТФ и бутилового ксантогената	После применения сочетания МТФ и бутилового ксантогената
Переработка руды, тыс. т	4000	4000
Массовая доля металлов в руде, т:		
Рb	65600	65600
Zn	154000	154000
Извлечение в концентраты, %		
Рb	65,40	81,70
Zn	67,40	79,70
Годовой расход бутилового ксантогената, т	1220	450
Годовой расход аэрофлот, т	160	-
Годовой расход МТФ, т	-	160
Стоимость 1 т бутилового ксантогената, руб.	380000	380000
Стоимость 1 т аэрофлот, руб.	493000	-
Стоимость 1 т МТФ, руб.	-	600000
Стоимость 1 т свинца в свинцовом концентрате, руб.	163276	163276
Стоимость 1 т цинка в цинковом концентрате, руб.	244975	244975

2. Расчет

Расчет затрат на реагенты:

$$\mathcal{E} = \sum (\mathcal{C} \cdot V), \quad (1)$$

где $\mathcal{C}$ – стоимость 1 т реагента, руб.;

V – годовой расход реагента, т.

По формуле (1) рассчитываем затраты на реагенты:

До применения сочетания МТФ и бутилового ксантогената применялись сочетание аэрофлот и бутиловый ксантогенат.

Рассчитываем затраты на бутиловый ксантогенат:

$$\mathcal{E}_1^1 = 380000 \cdot 1220 = 463\,600\,000 \text{ руб.}$$

Рассчитываем затраты на аэрофлот:

$$\mathcal{E}_1^2 = 493000 \cdot 160 = 78\,880\,000 \text{ руб.}$$

После применения сочетания МТФ и бутилового ксантогената.

Рассчитываем затраты на бутиловый ксантогенат:

$$\mathcal{E}_2^1 = 380000 \cdot 450 = 171\,000\,000 \text{ руб.}$$

Рассчитываем затраты на МТФ:

$$\mathcal{E}_2^2 = 600000 \cdot 160 = 96\,000\,000 \text{ руб.}$$

Затраты на сочетание аэрофлот и бутиловый ксантогенат составит:

$$\mathcal{E}_1 = 463\,600\,000 + 78\,880\,000 = 542\,480\,000 \text{ руб.}$$

Затраты на сочетание МТФ и бутиловый ксантогенат составит:

$$\mathcal{E}_1 = 171\,000\,000 + 96\,000\,000 = 267\,000\,000 \text{ руб.}$$

Экономический эффект от доизвлечения металлов рассчитываем по формуле:

$$\Delta\mathcal{E}_2 = \sum (\Delta\alpha_{\text{Me}} \cdot \Delta\varepsilon_{\text{Me}} \cdot \text{Ц}_{\text{Me}}), \quad (2)$$

где $\Delta\alpha_{\text{Me}}$ – содержание металлов в руде, т;

$\Delta\varepsilon_{\text{Me}}$ – прирост извлечения в концентраты;

Ц_{Me} – стоимость металлов, руб.

По формуле (2) рассчитываем экономический эффект от доизвлечения металлов:

$$\Delta\mathcal{E}_2 = (65600 \cdot 0,163 \cdot 163276) + (154000 \cdot 0,123 \cdot 244975) = 6386194063 \text{ руб.}$$

Общий экономический эффект:

$$\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_2 - \Delta\mathcal{E}_1 \quad (3)$$

где $\mathcal{E}$ – общий экономический эффект, руб.;

$\Delta\mathcal{E}_1$ – убыль затрат на реагенты, руб.;

$\Delta\mathcal{E}_2$ – экономическая эффективность от доизвлечения металлов, руб.

По формуле (3) рассчитываем общий экономический эффект:

$$\mathcal{E} = 6386194063 - (542480000 - 267000000) = 6110714063 \text{ руб.}$$

Таким образом, ожидаемый экономический эффект от внедрения флотационной технологии обогащения свинцово-цинковых руд месторождения Шалкия с применением сочетания МТФ и бутилового ксантогената составит 6 110 714 063 руб.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Для расчета спектров флотуемости была использована программа «SPECTR» (Д.В. Шехирев, НИТУ МИСИС), методика расчета разработана Д.В. Шехиревым и приведен в статье [184, 185].

Реагентный режим	Интервалы интенсивности флотации					
	0,0001-0,001	0,001-0,01	0,01-0,1	0,1-1,0	1,0-10,0	10,0-100,0
	Массовая доля фракций, соответствующая интервалам интенсивности флотации, %					
Без замачивания в растворе NaOH (поверхность сульфидов с естественной окисленностью)						
PbS БутКс-К	2,99%	0,00%	0,01%	3,71%	93,29%	0,00%
ZnS БутКс-К	15,93%	0,67%	0,30%	31,80%	51,30%	0,00%
УМ БутКс-К	2,99%	0,00%	0,03%	96,98%	0,00%	0,00%
PbS БутКс-К PL	0,00%	0,00%	0,00%	9,33%	90,67%	0,00%
ZnS БутКс-К PL	2,71%	0,00%	0,00%	33,10%	64,19%	0,00%
УМ БутКс-К PL	10,60%	0,00%	0,01%	89,39%	0,00%	0,00%
PbS БутКс-К P2	4,82%	0,39%	0,20%	1,94%	79,79%	12,86%
ZnS БутКс-К P2	66,16%	3,83%	2,02%	28,00%	0,00%	0,00%
УМ БутКс-К P2	60,07%	0,00%	0,29%	39,64%	0,00%	0,00%
PbS ДТ	4,98%	0,00%	0,00%	25,22%	69,79%	0,00%
ZnS ДТ	0,00%	0,00%	0,00%	67,62%	32,38%	0,00%
УМ ДТ	0,00%	0,00%	12,69%	81,71%	5,60%	0,00%
PbS ДТ PL	15,90%	0,00%	0,00%	7,19%	73,20%	3,71%
ZnS ДТ PL	20,92%	0,61%	0,58%	36,19%	41,70%	0,00%
УМ ДТ PL	45,61%	0,01%	0,29%	54,09%	0,00%	0,00%
PbS ДТ P2	8,20%	0,02%	0,01%	21,54%	60,61%	9,62%
ZnS ДТ P2	42,50%	0,30%	2,30%	54,90%	0,00%	0,00%
УМ ДТ P2	41,77%	0,00%	0,34%	57,89%	0,00%	0,00%
С замачиванием в растворе NaOH и отмывкой						
PbS _{NaOH} БутКс-К	4,28%	0,00%	0,03%	0,00%	64,15%	31,54%
ZnS _{NaOH} БутКс-К	36,50%	0,00%	0,00%	4,69%	58,81%	0,00%
PbS _{NaOH} БутКс-К P2	4,60%	0,02%	0,00%	5,09%	86,81%	3,48%
ZnS _{NaOH} БутКс-К P2	68,00%	3,56%	0,55%	27,89%	0,00%	0,00%
PbS _{NaOH} ДТ	4,98%	0,00%	0,00%	3,85%	91,16%	0,00%
ZnS _{NaOH} ДТ	16,66%	0,04%	0,01%	5,46%	70,71%	7,12%
PbS _{NaOH} ДТ P2	10,82%	0,00%	0,00%	34,81%	45,30%	9,07%
ZnS _{NaOH} ДТ P2	42,65%	0,33%	2,03%	54,99%	0,00%	0,00%
PbS _{NaOH} ДТФ	3,34%	0,46%	0,20%	33,20%	62,80%	0,00%
ZnS _{NaOH} ДТФ	52,77%	0,43%	0,00%	10,20%	36,60%	0,00%
PbS _{NaOH} МТФ	11,09%	0,11%	0,20%	83,70%	4,90%	0,00%
ZnS _{NaOH} МТФ	49,96%	0,02%	0,11%	30,02%	19,89%	0,00%