

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

На правах рукописи

ЕРГЕШЕВА НАЗЫМАРЗУ ДАУРЕНКЫЗЫ

ПОВЫШЕНИЕ КОНТРАСТНОСТИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ СУРЬМЫ, ЖЕЛЕЗА И  
МЫШЬЯКА ИЗ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ РУД С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЧЕТАНИЯ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ В  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

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 .....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДЫ СУРЬМЫ, ЖЕЛЕЗА И МЫШЬЯКА.....	10
1.1 История развития и механизмы взаимодействия реагентов с сульфидными минералами .....	10
1.2 Общая характеристика золотосульфидных руд, содержащих сульфиды сурьмы, железа и мышьяка .....	20
1.3 Обзор исследований изучения физико-химических и флотационных свойств минералов сурьмы, железа и мышьяка .....	25
1.4 Практика флотационной переработки золотосульфидных руд, содержащих сульфиды сурьмы, железа и мышьяка.....	28
Выводы к главе 1 .....	35
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	37
2.1 Объекты исследований .....	37
2.2 Методы и методики исследования .....	37
2.2.1 Метод изомолярных серий Жоба и молярных отношений Йоу и Джонса.....	37
2.2.2 Ультрафиолетовая спектроскопия .....	39
2.2.3 Флотационный метод исследования.....	41
2.2.4 Электродный и потенциометрический метод исследования и методики проведения исследования .....	45
2.2.5 Краевой угол смачивания и методика проведения .....	47
2.2.6 Инфракрасная спектроскопия .....	49
2.2.7 Удельная поверхность.....	51
2.2.8 Адсорбционный метод исследования.....	51
2.2.9 Сканирующая электронная микроскопия.....	52
2.2.10 Рентгенофлюоресцентная спектроскопия .....	56
2.2.11 Лабораторные технологические исследования на руде .....	57
Выводы к главе 2 .....	60
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ С МОНОМИНЕРАЛАМИ СУРЬМЫ, ЖЕЛЕЗА И МЫШЬЯКА.....	62
3.1 Изучение механизма взаимодействия сульфидрильных собирателей с катионами $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ и $Cu^{2+}$ .....	62
3.2 Изучение структуры осадков, образовавшихся в результате взаимодействия собирателей с катионами железа в объеме .....	71
3.3 Изучение флотоактивности сульфидных мономинералов сурьмы, мышьяка и железа .....	75

3.4 Изучение смачиваемости мономинералов методом измерения краевого угла смачивания .....	79
3.5 Изучение кинетики адсорбции модификаторов на поверхности электродных потенциалов.....	81
Выводы к главе 3 .....	83
<b>ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА МОНОМИНЕРАЛАХ СУЛЬФИДОВ СУРЬМЫ, МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА .....</b>	<b>84</b>
4.1 Кинетика флотации мономинеральной фракции.....	84
4.2 Исследования сочетания ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей на пирите и арсенопирите .....	92
4.3 Изучение структуры минералов при взаимодействии с модификатором и сульфгидрильным собирателем в статических условиях, а также на концентрате.....	94
4.4 Изучение механизма взаимодействия минералов с тиосульфатом натрия .....	99
Выводы к главе 4 .....	102
<b>ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ ТРУДНООБОГАТИМОЙ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОЙ РУДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУРЬМУ, ЖЕЛЕЗО И МЫШЬЯК .....</b>	<b>104</b>
5.1 Исследование пробы труднообогатимой золотосульфидной руды, содержащей сурьму, железо и мышьяк .....	104
5.2 Лабораторные технологические исследования процессов измельчения и флотации труднообогатимой золотосульфидной руды.....	112
Выводы к главе 5 .....	117
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>119</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>121</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>	<b>135</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Организация рациональной переработки труднообогатимых золотосодержащих руд, упорных к процессу прямого цианирования, является одной из основных задач недропользования. Золотосульфидные руды, содержащие минералы сурьмы, мышьяка и железа, характеризуются упорностью к прямому цианированию и труднообогатимостью к селективному выделению товарных концентратов или продуктов. Это связано с тем, что сурьма и мышьяк, не взаимодействуют с цианидом в щелочных растворах, образуют оксидные и сульфоксидные пленки, которые адсорбируются на поверхности минералов, затрудняя доступ цианида к свободному золоту, золоту в открытых сростках, а также увеличивает расход цианида на химические реакции с сульфоксидами в жидкой фазе пульпы. Закрытые сростки золота с антимонитом и арсенопиритом вскрываются перед цианированием разными металлургическими способами. Золото-сурьмяные руды характеризуются неравномерной вкрапленностью рудных минералов вплоть до твердых растворов сульфидов, присутствием разных минеральных форм сурьмы, мышьяка и железа с различными технологическими свойствами, что существенно затрудняет эффективное выделение золотоносных сульфидных минералов и золота в коллективный золотосульфидный концентрат с последующей селективной флотацией с получением сурьмяного и золотосульфидного концентратов. Разработка эффективных реагентных режимов флотации, позволяющих извлечь все золотоносные сульфиды и золото из руды в коллективный концентрат, затем селективно разделить с минимальными взаимопотерями между сурьмянистым концентратом (продуктом) и золотосульфидным продуктом [1].

Золото-сурьмяные месторождения приурочены к углеродисто-терригенным толщам, иногда пространственно связанным с гранитоидными интрузиями. Месторождения данных руд отличаются от близких по составу Ag-Sb, Hg-Sb и Au-Sb-Hg руд месторождений по своим геолого-минералогическим и геохимическим особенностям, а также условиям температуры и давления при рудообразовании, в результате чего они обособились в самостоятельные золото-сурьмяные или золото-антимонитовые рудные формации [2]. В рудах золото-сурьмяных месторождений наряду с пиритом и арсенопиритом преобладают минералы Sb: стибнит (антимонит), антимониды и сульфоантимониды некоторых металлов (Au, Ag, Fe, Pb и др.), а также сульфосоли Sb. Соотношения минерализации золота и сурьмы в рудах месторождений этого типа не всегда ясны. В ряде случаев отмечено, что сурьмяная минерализация наложилась на более ранние золоторудные ассоциации [3]; однако существуют месторождения, где золотая и сурьмяная минерализация связаны единым

рудообразующим процессом [4]. Точки зрения на происхождение золото-сурьмяных месторождений остаются предметом дискуссий, наиболее распространенными из которых являются:

- 1) золото-сурьмяные месторождения относятся к орогенному мелководному типу [5, 6];
- 2) золотое и сурьмяное оруденения разобщены во времени и являются производными разных рудообразующих процессов: орогенных и эпипетермальных [3, 7];
- 3) золото-сурьмяная минерализация генетически связана с гранитоидными интрузиями (интрузивная) [4, 8-10].

Контрастность флотационных свойств разделяемых минералов при селекции достигается за счёт применения сочетания сульфгидрильных собирателей и модификаторов, которые повышают избирательность гидрофобизирующего действия сульфгидрильного собирателя по отношению к разделяемым сульфидам.

Исследование сочетания сульфгидрильных собирателей в окислительно-восстановительных условиях способствует более полному извлечению полезных компонентов из сырья, что крайне важно в условиях истощения высококачественных месторождений и перехода к разработке месторождений руд более сложного состава.

Разработка новых реагентных режимов флотации, позволяющих эффективно сфлотировать самородное золото и золото в открытых и закрытых сростках с сульфидами в золотосульфидные коллективные концентраты, которые затем можно селективно разделить с минимальными взаимопотерями между сурьмянистым концентратом (пенным продуктом) и золотосульфидным концентратом (камерный продукт) является актуальной научно-практической задачей.

В золотосодержащих сульфидных рудах самородное золото может находиться в свободном состоянии, ассоциироваться в открытых и закрытых сростках с сульфидными и породными минералами, а также быть покрытым кислоторастворимыми пленками. Общеизвестно, что раскрытое тонкое микронное самородное золото флотируется в достаточно широком диапазоне рН 4–9 и в силу своей природной гидрофобности может быть сфлотировано без применения собирателей и пенообразователей. Концентраторами золота могут быть различные сульфиды – пирит, арсенопирит, сульфиды меди, антимонит и др., которые несмотря на близкие флотационные свойства, имеют разные условия максимальной флотоактивности. Проблемами флотации сульфидов и золота из коренных руд занимались чл.-кор. РАН Плаксин И.Н., д.т.н. Бочаров В. А., д.т.н. Митрофанов С.И., д.т.н. Каковский И. А.; акад. РАН Чантурия В. А., чл.-кор. РАН Александрова Т. Н., д.т.н. Соложенкин П. М., д.т.н., Адамов Э.В., д.т.н. Игнаткина В. А., д.т.н. Лодейщиков В. В.,

д.т.н. Морозов Ю. П., д.т.н. Седельникова Г. В., д.т.н. Федотов К. В., д.т.н. Матвеева Т. Н., O'Connor C. T., Dunne R. C., Bulatovic S. M., Bradshaw D.J., Plackowski S., Chandra A.P., Forsling W., Forssberg, E., Leppinen J.O., Fuerstenau M.C. и др.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект №22-27-00102 от 20.12.2021, проект 8654301) «Изучение механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей разной ионогенности с трудноокисляемыми сульфидами цветных металлов и сопутствующими сульфидами в контролируемых окислительно-восстановительных условиях» и в рамках Договора НИР 159/23-615 от 08.08.2023 г. (тема 1654016).

**Цель работы** – разработать эффективные реагентные режимы коллективной флотации сульфидов, селективной флотации сурьмы в пенный продукт при селекции (доводке) коллективного золотосульфидного концентрата на основании установленных закономерностей повышения флотуемости сульфидов, механизма действия сульфгидрильных собирателей в присутствии модификатора для обеспечения контрастности флотационных свойств антимонита от пирита и арсенопирита.

Для достижения цели диссертационного исследования были поставлены и решены следующие задачи:

- выполнен анализ состояния проблемы переработки золотосульфидных руд, содержащих минералы железа, мышьяка и сурьмы;
- исследовано комплексобразование железа (II), железа (III) и меди (II) с бутиловым ксантогенатом (бутКх) и диизобутиловым дитиофосфатом (ДТФ) в водных растворах для определения состава комплексов;
- изучено влияние сульфгидрильных собирателей, модификаторов (тиосульфат натрия, сернистый натрий, пероксид водорода) на флотуемость антимонита, арсенопирита, пирита, а также на кинетику флотации антимонита в смеси с пиритом и арсенопиритом;
- выявлен механизм взаимодействия сульфгидрильных собирателей, состоящих из ионогенных (ДТФ и бутКх) и неионогенных (ИТК, Z-200)) компонентов, в присутствии модификатора с поверхностью антимонита, арсенопирита и пирита на основе совокупности результатов исследований флотуемости, адсорбции, ИК-спектроскопии, измерения угла смачивания лежащей капли воды;
- исследован вещественный состав пробы золотосульфидной руды, содержащей сульфиды сурьмы, железа и мышьяка;
- разработаны технологическая схема и реагентный режим флотации труднообогатимой золотосульфидной руды на основе установленных закономерностей.

### **Научная новизна**

1. Установлен эффект снижения флотуемости антимонита при достижении критической концентрации модификаторов (как окислителя, так и восстановителя) на уровне  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при которой достигается контрастность разделения антимонита от арсенопирита и пирита.

2. Экспериментально доказано что, при соотношениях 20:80 и 50:50 ионогенного (буТКх и ДТФ) и неионогенного (ИТК, Z-200) компонентов в сульфгидрильном собирателе достигается для пирита и арсенопирита максимальная флотуемость, а при соотношении 40:60 флотуемость наименьшая.

3. Предложен механизм взаимодействия сульфгидрильного собирателя в присутствии тиосульфата натрия с поверхностью антимонита, пирита, арсенопирита, заключающийся в преимущественном образовании гидроксидов железа на арсенопирите и полисульфидов на пирите, которые значительно снижают закрепление сульфгидрильных собирателей на поверхности арсенопирита и пирита; на поверхности антимонита установлено совместное закрепление тиосульфата, элементной серы и сульфгидрильных собирателей, что и обеспечивает контрастность флотации антимонита в сравнении с арсенопиритом и пиритом.

### **Практическая значимость работы и реализация результатов**

Практическая значимость работы заключается в разработке реагентного режима флотации труднообогатимой золотосульфидной руды, содержащей золото преимущественно в закрытых сростках с сульфидами (пирит, арсенопирит, антимонит) и породными минералами. Укрупненно-лабораторными исследованиями в замкнутом режиме апробирована разработанная технология флотации, которая позволяет селективно извлечь антимонит в пенный продукт с минимальными потерями золота в нем (до 2 %) и получить золотосульфидный концентрат камерным продуктом с извлечением на уровне 80 % с содержанием золота более 40 г/т и массовой доле по сурьме 0,27 % (ТУ 48-16-6-75) за счет применения в реагентном режиме сульфгидрильного собирателя ЭСК 2 и модификатора тиосульфата натрия. Получено положительное решение от 13.01.2025 г. по заявке № 2024110625 от 18.04.2024 г. на выдачу патента на изобретение «Способ селективной флотации стибнита из золото-сульфидных руд». Разработанные реагентный режим и схема флотации применены для обоснования и расчета технико-экономических показателей флотационно-цианистой технологии переработки золотосульфидного месторождения и подготовки ТЭО кондиций.

## Методы исследований

В настоящей работе применены следующие методы и инструментальные средства исследований: метод молярных отношений Йоу и Джонса и метод изомолярных серий Жоба; ультрафиолетовая спектроскопия (спектрофотометр UV-VIS-NIR Cary 6000i, Agilent, USA); оптическая микроскопия (поляризационный микроскоп ECLIPSE LV100-POL, оптический стереомикроскоп SMZ-1500, оснащенный цифровой микрофотографической системой DS-5M-L1); беспенная и пенная флотация мономинералов и руды; контроль pH и Eh (иономер И-160МИ); измерение краевого угла смачивания (CAM 101 KSV Instruments (Финляндия) с цифровой видеокамерой Fire Wire IEEE 1394 и программным обеспечением C200SW); инфракрасная спектроскопия (спектрофотометр Specord M80 (Германия), включая приставку МНПВО, с программным обеспечением Soft Spectra); метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) (Nova 2200E, Quantachrome instruments, USA); сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп Quanta 600 (FEI Company), оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа EDAX (ПО «Genesis»); рентгенофлуоресцентная спектроскопия (ElvaX Light SDD); методы химического и пробирного анализа; методы математической обработки экспериментальных данных.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования комплексобразования железа (II), железа (III) и меди (II) с бутКх и ДТФ в водных растворах методами молярных отношений Йоу и Джонса и изомолярных серий Жоба.
2. Результаты беспенной и пенной флотации мономинеральных фракций антимонита, пирита, арсенопирита; кинетики флотации 2-компонентных смесей мономинеральных фракций « $Sb_2S_3-FeAsS$ » и « $Sb_2S_3-FeS_2$ » с использованием сульфгидрильных собирателей и модификаторов.
3. Результаты изучения влияния соотношений в сульфгидрильном собирателе ионогенных и неионогенных компонентов на флотируемость мономинеральных фракций пирита и арсенопирита на основе комплексных исследований беспенной флотации, адсорбции собирателей с контролем pH и Eh.
4. Предложенный механизм действия сульфгидрильного собирателя с поверхностью антимонита, арсенопирита и пирита в присутствии тиосульфата натрия для повышения контрастности флотационных свойств поверхности разделяемых сульфидов.
5. Результаты технологических лабораторных исследований реагентного режима флотации пробы золотосульфидной руды, содержащей сульфиды сурьмы, железа и мышьяка.

**Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов** диссертационной работы подтверждаются использованием широкого спектра методов химических, физических и физико-химических исследований процесса флотации и минерального вещества, обширным объемом полученных экспериментальных данных, согласованностью выявленных закономерностей на мономинералах с результатами технологических лабораторных исследований на руде. Результаты проведенных экспериментов обработаны с применением методов математической статистики с доверительной вероятностью не менее 95 %.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научных конференциях: «Уральская горнопромышленная декада» 2021, 2022 (г. Екатеринбург), «Плаксинские чтения» 2022 (г. Владивосток), «Неделя горняка» 2024 (г. Москва), XV International Mineral Processing and Recycling Conference (IMPRC) 2023 (г. Белград).

**Публикации.** По теме диссертации, опубликовано 11 работ, из которых 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и входящих в базы WoS и Scopus и 5 тезисов докладов в сборниках материалов международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 166 наименования и 1 приложения. Диссертация содержит 135 страниц текста, включая – 15 таблиц, 59 рисунков и 166 источников списка литературы.

**Личное участие автора** заключается в методическом обосновании и проведении экспериментов, установлении закономерностей и механизма действия сульфгидрильного собирателя в присутствии тиосульфата натрия, обработке полученных результатов, анализе и выводах по результатам. Автор участвовал в выполнении технологических исследований на руде, включая укрупнённо-лабораторные в замкнутом режиме, а также в подготовке научных статей, докладов; самостоятельно написана и оформлена диссертация.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДЫ СУРЬМЫ, ЖЕЛЕЗА И МЫШЬЯКА

## 1.1 История развития и механизмы взаимодействия реагентов с сульфидными минералами

Флотация – крупнейшее изобретение в переработке минеральных ресурсов. Однако только с 1925 года, когда ксантогенат стал применяться в качестве высокоэффективного собирателя для сульфидной руды [11, 12], человечество начало использовать минеральное сырье в больших масштабах, особенно сложные комплексные низкосортные полиметаллические руды. В настоящее время, по экспертным оценкам, флотационная промышленность ежегодно перерабатывает 4 миллиарда тонн медной руды и до 10 миллиардов тонн материалов минерального сырья. Флотация минералов стала одной из самых значимых технологий для извлечения и использования минеральных ресурсов. Флотация используется для извлечения большинства цветных металлов и связанных с ними редких и драгоценных металлов, таких как золото, серебро, рений и индий. В процессе флотации гидрофильные и гидрофобные различия различных минералов усиливаются за счет селективной адсорбции флотационных реагентов в соответствии с физическими и химическими свойствами минеральных поверхностей, в результате чего целевые минералы селективно отделяются от минералов пустой породы. Избирательное взаимодействие флотационных реагентов с минеральными поверхностями приводит к высокой эффективности и селективности флотации минералов.

Годэн А.М. [13] считал механизм сбора минералов центральной проблемой теории флотации. Еще в период 1926–1929 годов Годен и его коллеги проводили систематические исследования того, как реагенты работают при флотации чистых минералов [14]. Он предположил, что механизм флотации сульфидных минералов ксантогенатами может включать адсорбцию ксантогената без дальнейших реакций [15]. Уорк [16] предположил, что ксантогенат адсорбируется на поверхности минерала путем обмена присоединенными ионами (гидроксильными и окисленными ионами серы). Кривые критических рН, предложены Уорком и Коксом в 1934 году [17], сыграли важную роль в ранней теории флотации, которая иллюстрировала связь между концентрацией собирателя и рН во флотации.

Плаксиным И.Н. и его коллегами были проведены ряд исследований по теоретическим основам и технологии сорбционного выщелачивания, который совмещает

процесс выщелачивания и ионообменной сорбции. Так же впервые был разработан метод по экстракции золота и серебра из цианистых растворов с применением аминами [18].

В период 1953–1956 годов Фюрстенау начал разрабатывать электростатическую модель флотации [19, 20]. Основная идея заключалась в том, что, когда заряд минеральных поверхностей отрицательный (положительный), катионные собиратели (анионные собиратели) будут адсорбироваться. Тем не менее, отрицательно заряженные короткоцепочечные ионы собирателя могут адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности путем химического взаимодействия. Например, ксантогенат-анион все еще может адсорбироваться на сульфидной минеральной поверхности, заряженной отрицательно, в сильнощелочной пульпе. Кук и Никсон [21] не были согласны с механизмом адсорбции и приписали процесс адсорбции гидролизу собирателя с образованием электрически нейтральных молекул свободной кислоты.



где:

$MS|$ : поверхность минерала (например, сульфидного);

$HX_{aq}$  : нейтральная молекула, образованная гидролизом собирателя (например, ксантогената).

Этот процесс включает адсорбцию молекул  $HX$  на поверхность минерала, что приводит к образованию гидрофобных плёнок, необходимых для успешной флотации.

Фюрстенау рассматривал адсорбцию как процесс, управляемый электростатическими взаимодействиями и химическим сродством к ионам. Кук и Никсон утверждали, что адсорбция связана не с зарядом поверхности или ионами, а с нейтральными молекулами, которые образуются в результате гидролиза собирателя, особенно в условиях высоких значений рН. Они особо акцентировали внимание на влиянии рН раствора на процессы адсорбции:

1. В щелочной среде ( $pH > 7$ ) происходит усиленный гидролиз собирателя, способствующий образованию нейтральных молекул.

2. Нейтральные молекулы свободной кислоты, такие как ксантогеновая кислота ( $R-O-C(=S)-SH$ ), лучше адсорбируются на поверхности минералов, чем их ионные формы ( $R-O-C(=S)-S^-$ ).

По утверждениям Кука и Никсона именно нейтральные молекулы свободной кислоты ответственны за формирование гидрофобных плёнок на минеральной поверхности, обеспечивая флотацию. Адсорбция таких молекул происходит благодаря их

химической совместимости с поверхностью минерала, а не за счет электростатического взаимодействия.

Стелнингер (1967) выявил связь между пределом рН флотации сфалерита и рКа различных тиоловых собирателей, предположив, что хемосорбция нейтральных молекул действительно играет роль в системе флотации «минерал-собиратель». Однако возникновение адсорбции при высоких значениях рН указывало на то, что активным веществом в этой системе был ион ксантогената, а не ксантогеновая кислота.

Таггарт и др. [22] не приняли идею «адсорбции» для описания образования пленки собирателя на поверхности минерала и утверждали, что способность реагента к действию может быть оценена с использованием константы произведения растворимости соединения, образованного реагентом ионом металла, содержащимся в минерале. Использовали инфрокрасную спектроскопию, чтобы продемонстрировать природу реакции собирателя на поверхности минерала.

Полинг и Лея в своей работе применили инфракрасную спектроскопию для изучения адсорбции ксантогенатов на поверхностях сульфидов металлов. Они установили, что адсорбция ксантогенатов происходит не напрямую через анионы  $R-O-C(=S)-S^-$ , а через их окисленные формы, такие как нейтральные молекулы диксантогенида  $((R-O-C(=S))_2)$ . В ходе исследования было показано, что в отсутствие кислорода адсорбция практически невозможна, поскольку процесс требует окисления ксантогенатов. Инфракрасный спектральный анализ выявил, что на поверхностях свинца (PbS) и меди (Cu) в растворах, насыщенных кислородом, формируются мономолекулярные слои металлоксантогенатов  $M(R-O-C(=S)-S)_2$ . Кислород играет ключевую роль, инициируя процесс окисления, в результате которого нейтральные молекулы диксантогенида проникают через электрический двойной слой и адсорбируются на отрицательно заряженной минеральной поверхности. Было также подтверждено, что структура адсорбированного слоя включает координацию 1:1 между атомом металла на поверхности и ксантогенатным радикалом, а в многослойных покрытиях соотношение изменяется на 1:2. Результаты работы подчеркнули, что адсорбция в щелочной среде определяется химической природой молекул, что согласуется с моделью адсорбции Кука и Никсона, утверждающей, что нейтральные молекулы играют ключевую роль в формировании гидрофобных плёнок. Исследование Полинга и Лея внесло значительный вклад в понимание механизма адсорбции ксантогенатов, подчеркивая важность окислительно-восстановительных процессов на поверхности минералов [23]. Также в работе [24] изучена адсорбция на поверхности сульфидов методом ИКС (Фурье спектроскопия).

Мелгрэн в 1966 году использовал микротермометрию для проверки теплоты адсорбции этилового ксантогената на поверхности галенита, предполагая, что поглощение ксантогената окисленным галенитом энергетически эквивалентно химической реакции образования этилксантогената свинца из сульфата свинца. Однако константа произведения растворимости, полученная путем адсорбции, существенно отличалась от полученной путем растворимости [25]. Сазерленд и Уорк в 1955 году доказали, что адсорбция собирателей монослоем не связана напрямую с обычной константой произведения растворимости [26].

Адсорбция — это всего лишь обобщенный термин, и оно не может дать объяснения процессам прикрепления, в которых полярные группы собирателя связываются с минералом. Механизмы ни адсорбции, ни химической реакции не могут объяснить, почему ионы металлов проявляют различную реактивность к собирателям на различных минеральных поверхностях. Например, тионосодержащие собиратели сильно реагируют на сульфидные минералы, но слабо на оксидные минералы. Свойства минералов привлекают внимание людей с 1953 года. Некоторые ученые обнаружили, что флотация сульфидного минерала связана с окислительно-восстановительным потенциалом пульпы [27]. В статье Салами и Никсона (1954) был исследован механизм взаимодействия ксантогенатов с поверхностью ртути как модельного материала для изучения флотации сульфидных минералов. Они пришли к следующим выводам:

1. Электрохимический механизм: Формирование плёнки на поверхности ртути происходит через электрохимические процессы, включающие окисление ксантогенат-ионов и восстановление кислорода. Это подчёркивает значимость окислительно-восстановительных условий в процессах флотации.
2. Активный компонент: в отличие от ранее предложенных теорий, ксантогенат-ион ( $\text{ROCSS}^-$ ) был идентифицирован как основной активный компонент, а не нейтральная молекула (ксантогеновая кислота), как утверждали Кук и Никсон (1950).
3. Роль кислорода: Наличие кислорода является критическим фактором для формирования гидрофобной плёнки. Удаление кислорода из раствора (например, с помощью сульфита натрия) полностью подавляет реакцию формирования плёнки.
4. Влияние цианидов: Добавление ионов цианида подавляет реакцию, фиксируя концентрацию ионов ртути в равновесии с поверхностью ниже уровня, необходимого для взаимодействия с ксантогенат-ионами.
5. Использование поляризационных кривых позволило определить потенциалы смещения и скорости анодных и катодных реакций, что дало количественную оценку механизмов взаимодействия ксантогенатов с металлической поверхностью.

Эти результаты демонстрируют, что флотация сульфидных минералов связана не только с химической природой реагентов, но и с электрохимическими процессами, происходящими на границе раздела фаз. Они также показывают, что для успешной флотации необходимо учитывать условия пульпы, включая наличие кислорода и других реагентов, таких как цианиды [28]. Также особенности адсорбции анионов ксантогената на поверхности минералов сульфидов было глубоко изучено Плаксиным Н.И. [29]. После этого электрохимические свойства сульфидного минерала и его поверхностей начали привлекать всеобщее внимание. Эллисон и др. предложили теорию, согласно которой электростатические потенциалы определяют продукт окисления собирателя. В их исследовании использовались инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия для идентификации продуктов реакции на поверхности минералов. Авторы установили, что продукты реакции зависят от потенциала покоя минералов, измеренного в растворах ксантогенатов, и включают либо металлоксантаты, либо диксантогенид. Минералы, потенциал которых превышает равновесный потенциал окисления диксантогенида, преимущественно образуют диксантогенид, в то время как минералы с более низким потенциалом формируют металлоксантогенты. Это исследование подчеркивает важность термодинамических факторов и электростатических условий на границе раздела фаз, а также сложность взаимодействий в системе «минерал—раствор», особенно в контексте флотационных процессов. Электрохимические исследования дитиокарбонных собирателей, взаимодействующих с сульфидными минералами, продемонстрировали, что три анодных процесса: хемосорбция; реакция с образованием соединения металлического собирателя; образование дитиолята, играют важную роль в создании гидрофобных поверхностей [30, 31] учитывая эффекты свойств минералов и окисления поверхности, однако они не могут объяснить механизм действия неионных собирателей, таких как Z-200 (О-изопропил-N-этилтионокарбамат), а также не могут дать микроструктуру взаимодействия между молекулами реагентов и минеральными поверхностями.

Электрохимический механизм окисления сульфидов, в частности пирита и пирротина, изучены в работах [32-35]. Согласно авторам, за счет взаимодействия микрогальванопар возрастает степень окисления сростков пирита и пирротина, что образует на поверхности сульфидов гидроксиды железа и элементную серу.

Огвугбу и Чилеше считали, что процессы выщелачивания, экстракции растворителем и флотации являются основными методами переработки минералов в водных условиях, в которых координационная химия может играть важную роль; успех флотации следует приписать способности химических реагентов образовывать стабильные

комплексы с ионами металлов в водном растворе или на минеральных поверхностях. Однако, как мы знаем, ионы металлов на минеральных поверхностях полностью отличаются от свободных ионов в растворе [36]. Первые находятся в полусвязанном состоянии, координируются с соседними атомами на минеральных поверхностях, и их свойства, таким образом, зависят от свойств и координационных чисел окружающих связывающих атомов [37]. Примечательно, что большинство молекул-собирателей и флотационной среды (воды) являются типичными лигандами, которые также могут координироваться с поверхностными ионами металлов во флотационной системе. Взаимодействие между реагентами и минеральными поверхностями по сути является гетерокоординацией, то есть молекула реагента координируется с ионом металла, который уже связан с окружающими атомами. Таким образом, реакционная способность ионов металлов определяется поверхностной структурой минералов и свойствами координированных атомов. Рай [38] считал, что существует «структурная/стереохимическая совместимость» между молекулярной архитектурой молекул-собирателей и структурами поверхности минералов.

Электрохимические методы применялись рядом авторов для исследования систем флотации сульфидов, особенно в конце 1970-х и 1980-х годах. Эти исследования выявили области окислительно-восстановительного потенциала, в которых (i) тиол хемосорбируется, (ii) образуется тиоловое соединение с металлическим компонентом минерала и (iii) образуется дитиолят. Хемосорбция, как правило, является термодинамически предпочтительным процессом и происходит при окислительно-восстановительном потенциале ниже обратимого значения для образования тиолята металла. Было обнаружено, что зависимость окислительно-восстановительного потенциала равновесного хемосорбционного покрытия для ряда систем минерал/собираТЕЛЬ подчиняется изотерме адсорбции Фрумкина. Эта изотерма является феноменологическим уравнением, основанным на макроскопических соображениях, и, как было показано, применима к ряду систем, в которых собиратели хемосорбируются на твердых поверхностях из газовой фазы или из раствора. Изотерма Фрумкина была объяснена в терминах теорий молекулярной модели, в которых свободная энергия адсорбции изменяется в зависимости от покрытия либо из-за гетерогенности поверхностных участков, либо из-за взаимодействий между адсорбированными молекулами. Хемосорбция обеспечивает наиболее эффективное использование собирателя, поскольку монослой образуется до зарождения и роста объемной фазы. Фазы тиолята металла обычно развиваются на хемосорбированном монослое. Помимо тиолята металла могут образовываться дитиоляты, доминирующая основная реакция зависит от того, какой из

двух окислительно-восстановительных потенциалов является наиболее отрицательным [39].

Используя электроды с частичным слоем или контролируя окислительно-восстановительный потенциал минеральных пульп посредством добавления окислительно-восстановительных реагентов, была определена зависимость потенциала восстановления флотации для ряда систем сульфидных минералов/тиоловых собирателей. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала флотации для трех систем сульфидных минералов/тиоловых собирателей сравнивается с соответствующими изотермами адсорбции на рисунке 1.1 [39].

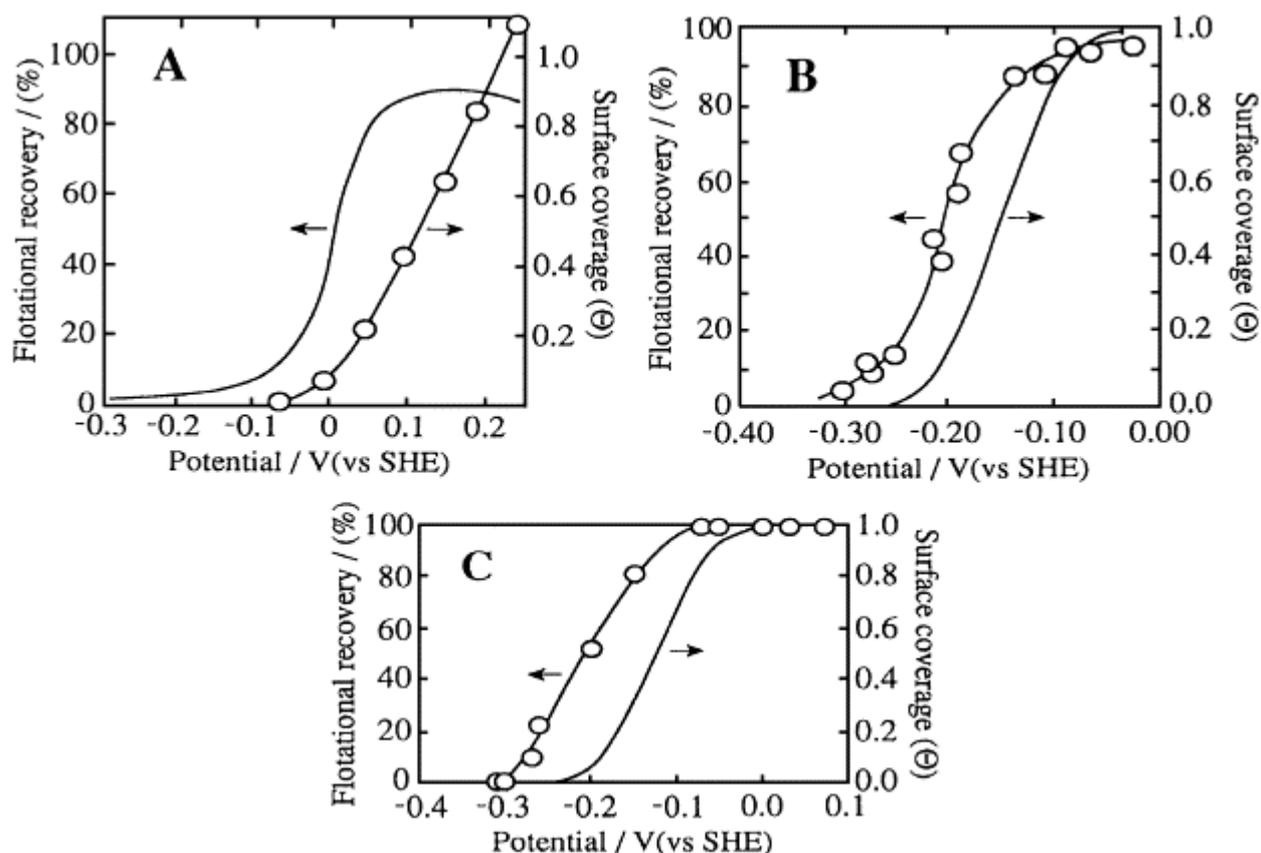


Рисунок 1.1 – Сравнение зависимости окислительно-восстановительного потенциала флотационного извлечения с соответствующей изотермой адсорбции для (А) галенита/этилксантогената, (В) халькозина/этилксантогената и (С) диэтилдитиофосфата халькозина [39]

Очевидно, что если существует разница в окислительно-восстановительном потенциале, при котором различные минералы всплывают с определенным собирателем, то контроль окислительно-восстановительного потенциала должен позволить флотационное разделение. Например, Чандер и Фюрстенау показали, что халькозин можно отделить от

молибденита путем соответствующего выбора окислительно-восстановительного потенциала флотации [40].

Ранние работы по зависимости флотации от окислительно-восстановительного потенциала привели исследователей к предположению, что можно будет разработать стратегии разделения на основе различий в соотношениях извлечения/ окислительно-восстановительного потенциала, установленных экспериментально для отдельных минералов. Однако прогресс в этом начинании был ограничен открытием Гая и Трахара, Гебхарда, Ричардсона и др, о том, что поведение смесей нельзя точно предсказать на основе исследований отдельных минералов [41-43]. Поведение простых смесей по сравнению с поведением отдельных минералов показано на рисунке 1.2 и 1.3.

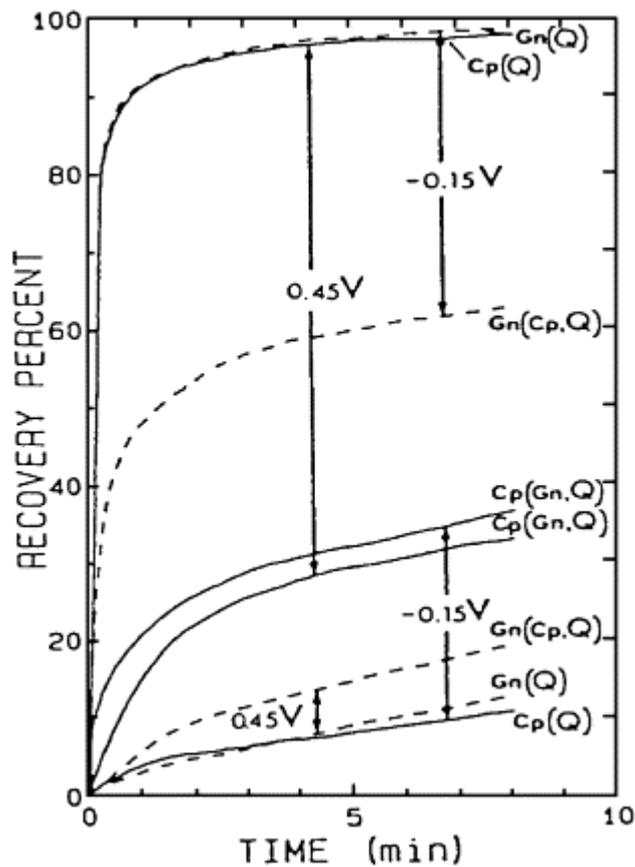


Рисунок 1.2 – Флотуемость в восстановительных и окислительных условиях для халькопирита (Cp) и галенита (Gn) из кварца (Q) и из смесей халькопирита, галенита и кварца с этиловым ксантогенатом в качестве собирателя [44]

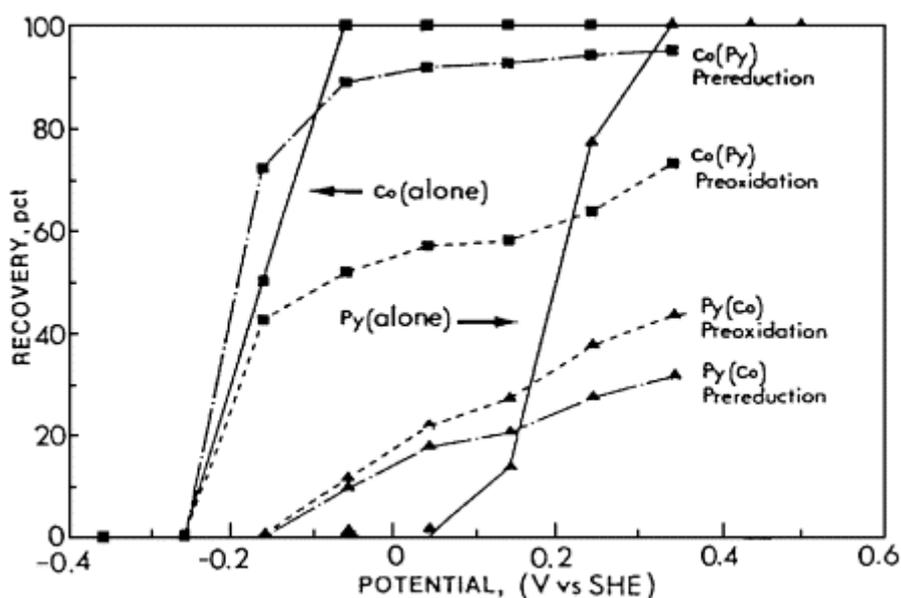


Рисунок 1.3 – Флотуемость этиловым кантогенатом [44]

Флотуемость с этиловым ксантогенатом в качестве собирателя халькозина (Co) и пирита (Py) отдельно и из смесей двух минералов, которые были предварительно восстановлены при  $-0,36$  В или предварительно окислены в открытом контуре ( $0,2$  В) перед флотацией [45].

Показаны результаты, представленные Гаем и Трахаром [44] для смесей галенита и халькопирита с этиловым ксантогенатом в качестве собирателя по сравнению с результатами для отдельных минералов. Эти авторы отметили, что из исследований отдельных минералов должно быть возможным флотировать халькопирит из галенита при окислительных потенциалах, в то время как обратное флотационное разделение галенита от халькопирита должно быть возможным при низких потенциалах. Как показано на рисунке 1.2 было обнаружено, что халькопирит эффективно флотируется при окислительном потенциале  $0,45$  В, тогда как извлечение галенита мало, и наоборот, галенит эффективно флотируется при восстановительном потенциале  $-0,15$  В, тогда как извлечение халькопирита мало. Однако можно увидеть, что минералы взаимодействуют друг с другом, когда они присутствуют вместе таким образом, что присущие им различия между их извлечениями уменьшаются. Установлено, что при  $0,45$  В извлечение халькопирита снижается примерно в 4 раза, когда присутствует галенит, тогда как извлечение галенита примерно удваивается в присутствии халькопирита. При восстановительном потенциале  $-0,15$  В флотация галенита снижается примерно на 40%, тогда как извлечение халькопирита увеличивается примерно в 5 раз, когда минералы присутствуют вместе.

Влияние каждого минерала на флотационную реакцию другого было объяснено изменением флотационной реакции галенита (в сторону халькопирита) за счет включения

ионов меди, полученных путем окисления халькопирита, и изменением реакции халькопирита (в сторону галенита) за счет замены железа в халькопирите ионами свинца из галенита.

Аналогичная потеря селективности в смеси пирита и халькозина была отмечена Гебхардом и Ричардсон, и это проиллюстрировано на рисунке 1.3. Этот рисунок показывает, что с отдельными минералами халькозин эффективно флотируется с этиловым ксантогенатом при потенциалах выше  $-0,15$  В, тогда как пирит не начинает флотироваться до  $\sim 0,05$  В. Это указывает на то, что должно быть потенциальное окно  $\sim 0,2$  В, в котором халькозин может легко флотироваться от пирита. Но разница между зависимостью окислительно-восстановительного потенциала флотации двух сульфидных минералов значительно уменьшается в смеси, легкость разделения зависит от режима предварительной обработки. Таким образом, присутствие пирита значительно подавляет халькозин, тогда как халькозин активирует пирит, когда минералы присутствуют в смеси.

Из этих исследований ясно, что флотационное извлечение сульфидных минералов из смесей по-прежнему является функцией окислительно-восстановительного потенциала, хотя его и нелегко предсказать на основе исследований отдельных минералов.

Электрохимические методы предоставили ценную информацию о кинетике и механизмах процессов, происходящих на границе твердого тела и раствора, но электрохимическим характеристикам не хватает молекулярной специфичности, необходимой для однозначной идентификации видов, образующихся на поверхностях электродов. По этой причине ряд спектроскопий *in situ* и *ex situ* были применены для дополнения электрохимических подходов и предоставления информации об элементном и молекулярном составе, атомной геометрии и электронной структуре интерфейса. Спектроэлектрохимические исследования флотации минералов были рассмотрены Бакли и другими соавторами [46].

1. Важность эффектов гальванического взаимодействия между сульфидными минералами и измельчающими телами при флотации была подчеркнута Ивасаки и др. [49-49].

2. Авторы [50] продемонстрировали в лабораторных исследованиях электрохимическую природу такого взаимодействия, которое отрицательно влияет на флотиремость сульфидных минералов. Более поздние исследования в Политехническом институте Вирджинии и Государственном университете были направлены на минимизацию износа и коррозии измельчающих тел в шаровых мельницах с помощью катодной защиты. Пажианур и другие использовали подаваемый ток для катодной защиты измельчающих тел и сообщили, что эта процедура снизила износ на 30–60 % [51].

3. Самофлотируемость: Некоторые сульфидные минералы обладают природной флотационной активностью благодаря реакциям окисления на их поверхности. Однако этот процесс может подавляться осадками, такими как гидроксиды металлов, что требует управления электрохимическими параметрами.

4. Промышленные приложения: Методы, такие как контролируемая потенциалом сульфидизация (CPS), и системы мониторинга потенциала (например, система ОК-PCF компании Outokumpu Oy), внедряются на горнодобывающих предприятиях, повышая извлечение, снижая расход реагентов и улучшая селективность флотации.

5. Проблемы: несмотря на эффективность электрохимического подхода, его применение в промышленности остаётся сложным. Необходимы стабильные и воспроизводимые электроды, а также интеграция управления окислительно-восстановительным потенциалом с текущими флотационными процессами, что требует дальнейших исследований и технологических улучшений [52].

## **1.2 Общая характеристика золотосульфидных руд, содержащих сульфиды сурьмы, железа и мышьяка**

Золотосульфидные месторождения, содержащие сульфиды сурьмы, железа и мышьяка, характеризуются сложным минеральным составом и специфическими условиями формирования. Основными рудными минералами в таких месторождениях являются пирит ( $\text{FeS}_2$ ), арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ) и антимонит ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Золото в этих рудах часто присутствует в тонкодисперсной самородной форме, заключенной в кристаллической решетке сульфидов или в виде мельчайших включений. благородные металлы и сурьма входят в перечень основных видов стратегического минерального сырья в РФ [53] к критическим металлам в Европейском сообществе, США.

Одной из основных стран, входящих в первую пятерку по золотодобыче, является Российская Федерация, которая по данным 2023 года составило 310 т золота [54]. Основные месторождения золота, в составе руд которых имеются такие металлы как сурьма и мышьяк, в Российской Федерации находятся в Якутии и Чукотке, где среднее содержание золота в руде составляет от 6 до 12 г/т золота. При этом руды данных месторождений являются труднообогатимыми ввиду тонкой вкрапленности, а также наличия попутных компонентов, которые усложняют селективное разделение минералов.

Истощение крупных месторождений со свободным самородным золотом послужило толчком к переработке труднообогатимых руд, в которых драгоценный металл связан с

сульфидами и другими соединениями цветных металлов, сурьмы или мышьяка [55]. Существует несколько альтернатив для обработки упорных к цианированию минералов, которые изучались в течение нескольких десятилетий [56]. Для переработки упорных золотосодержащих руд, содержащих арсенопирит, одной из ключевых проблем является удаление мышьяка, связанного с минеральной матрицей. Авторами в работе [57] предложена стратегия предварительной обработки руды и промежуточного этапа извлечения мышьяка с использованием щелочной и кислотной обработок. Основное внимание уделено снижению концентрации мышьяка в растворах выщелачивания, что способствует улучшению экологической безопасности процесса и упрощению утилизации отходов. Исследования показали, что предварительная щелочная обработка с использованием NaOH способствует разрушению структуры арсенопирита, высвобождая мышьяк в раствор. Однако даже после 13 дней обработки значительная часть мышьяка остаётся в продуктах выщелачивания золота, что требует дополнительного этапа его извлечения. Для этого предложено использовать щавелевую кислоту, которая обеспечивает эффективное комплексообразование с мышьяком, уменьшая его концентрацию в растворах выщелачивания более чем на 97 % отн. Результаты экспериментов подтвердили, что оптимальные условия для извлечения мышьяка достигаются при использовании 0,1 М щавелевой кислоты при температуре 70°C в течение 1 часа. Такой подход минимизировал содержание мышьяка в продуктах выщелачивания золота без существенного влияния на извлечение драгоценных металлов. Применение промежуточного этапа извлечения мышьяка позволило достичь высокой экологической устойчивости процесса переработки. Предложенная стратегия обработки руды позволяет не только эффективно извлекать золото из упорных руд, но и снижать негативное воздействие на окружающую среду за счёт значительного сокращения выбросов мышьяка. Это исследование подчёркивает важность интеграции экологически устойчивых технологий в процессы переработки минерального сырья [57, 58].

Золотосульфидные руды, содержащие сульфиды сурьмы, железа и мышьяка, представляют собой сложный и уникальный вид полезных ископаемых, характеризующийся разнообразным минеральным составом, тонкодисперсным распределением золота и наличием токсичных элементов, таких как мышьяк и сурьма. Эти руды обладают рядом технологических и минералогических особенностей, которые существенно влияют на выбор методов их переработки. Основной минеральный состав таких руд включает пирит, марказит, арсенопирит, стибнит и другие сульфидные минералы, а также малые количества кварца, кальцита и серицита. Самородное золото

присутствует в рудном материале в виде мельчайших включений или химически связанных форм в сульфидах [59].

Такие руды часто формируются в зонах тектонической активности, связанных с глубинными разломами и интрузивными структурами. Они могут быть приурочены к терригенным и терригенно-карбонатным углеродсодержащим толщам, как это наблюдается на Северо-Востоке России. Рудные тела обычно имеют сложное строение, включающее вкрапленное сульфидное оруденение, которое может прослеживаться на значительные глубины без существенных изменений состава и содержания золота. Родственные связи тонковкрапленных золотых руд различных месторождений в углеродисто-глинистых (или глинисто-карбонатных) образованиях, основанные на сопутствующих минералогеохимических ассоциациях с сурьмой, ртутью и другими элементами, вероятно, отражают состав исходных недифференцированных источников, таких как углеводородные флюиды и гидротермальные растворы. В надрудных зонах большинства рудных месторождений отмечаются геохимические аномалии, связанные с сурьмой и особенно с ртутью. Эти закономерности проявляются и в золотосульфидных месторождениях, содержащих вкрапленные руды. В местах пересечения сурьяно-ртутных оруденений с зонами золотоносности часто встречаются залежи вкрапленных руд, обогащённых золотом до промышленных концентраций. Исследование минеральных ассоциаций золота и сурьяно-ртутных образований показывает, что на ранних этапах формирования месторождений сурьмы и ртути гидротермальные условия способствовали накоплению золота [60, 61].

Присутствие мышьяка и сурьмы в рудах требует особого внимания к экологическим аспектам переработки, поскольку эти элементы являются токсичными. Разработка технологий, обеспечивающих их селективное извлечение и безопасную утилизацию, является ключевым направлением в переработке таких руд. С экономической точки зрения, комплексное использование всех ценных компонентов руды, включая золото, сурьму и сопутствующие металлы, повышает рентабельность разработки месторождения.

Таким образом, золотосульфидные руды, содержащие сульфиды сурьмы, железа и мышьяка представляют собой сложный объект для переработки, требующий применения специализированных технологий и учета экологических факторов. Разработка эффективных методов извлечения ценных компонентов из таких руд является актуальной задачей.

Золотосульфидная руда, расположенная в Якутии в зоне Яно-Индибирского разлома, является одним из крупнейших золоторудных месторождений региона с запасами, оцениваемыми в 175,2 тонны. Рудные тела представлены в виде диссеминированных, ленточных и жильных текстур, а их основными минералами являются арсенопирит, пирит,

антимонит, самородное золото, киноварь и реальгар. Примечательно, что месторождение характеризуется отсутствием магматических пород и сложной структурной блоковой архитектурой. Оруднение осложняется высокой степенью дисперсности золота в сульфидах железа и арсенидных соединениях, что относит месторождение к категории упорных руд. Результаты анализа пирита показали, что он обладает зональной структурой с варьирующим содержанием мышьяка (0,2–9,2 масс. %) и следовых элементов (Co, Ni, Cu, Hg, Sb, Pb). Максимальная концентрация золота, достигающая 30 ppm, обнаружена в краевых или пористых зонах зерен пирита. В арсенопирите, напротив, золото сосредоточено в зонах с повышенным содержанием мышьяка (до 0,2 масс. %) и примесей, таких как Co, Sb, Hg и Ag. Обнаруженные зональные структуры указывают на наличие нескольких стадий роста минералов, причем арсенопирит формировался позже пирита. Исследование проводилось с использованием современных аналитических методов, включая EPMA (электронно-зондовый микроанализ) и LA-ICP-MS (лазерная абляция с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой), что позволило выявить закономерности распределения золота и других элементов. Полученные данные подчеркивают сложность генезиса руд и важность взаимосвязи между процессами минералообразования и составом флюидов. Согласно данным Сидоровой и других соавторов, пирит и арсенопирит в руде такого месторождения как Кючус [54] являются основными носителями "невидимого золота", которое сосредоточено в зонах, обогащенных мышьяком и другими примесями. Результаты исследования имеют практическое значение для разработки более эффективных технологий извлечения золота из упорных руд, учитывающих сложную минералогическую структуру и распределение ценных компонентов [62].

Процесс добычи и переработки руд, содержащих стибнит (антимонит), включает традиционные этапы, такие как открытая или подземная добыча, дробление и измельчение, а также методы обогащения, такие как гравитационное разделение и пенная флотация [63–67]. Эти процессы позволяют получить концентрат, обогащенный сурьмой, при этом эффективность извлечения зависит от всей цепочки технологических операций. В последние годы внимание исследователей было сосредоточено на минералогических и технологических аспектах переработки сурьмяных руд, с акцентом на гидрометаллургические и пирометаллургические методы переработки концентратов, а также, в меньшей степени, на флотацию антимонита. Хотя в 1970–1980-х годах был проведён ряд значимых исследований по пенной флотации стибнита, обзор современного прогресса в этой области за последние десятилетия отсутствует. Например, работа Ричардса в 1970-х годах [68] объединила обзор предыдущих исследований (патенты, научные статьи,

отчёты и т. д.) с экспериментальными исследованиями для определения оптимальных условий получения стибнитового концентрата из руды Новой Зеландии. Также стоит отметить исследования, посвящённые флотации сурьмяных руд в России [69-71], анализ методов, применяемых на руднике Консолидейтед Мерчисон в Южной Африке [64, 72], и рассмотрение технологических подходов к пенной флотации антимонитовых руд в Сикуншане и других месторождениях Китая. [63].

В исследовании [73] проводилось обогащение сурьмяной руды из одного из месторождений Турции, характеризующегося сложным минеральным составом. Основные рудные минералы включали стибнит ( $Sb_2S_3$ ) и его окисленные формы. Помимо этого, в руде присутствовали кварц, карбонаты и глинистые минералы, которые значительно усложняли процессы разделения. Глинистые и мелкодисперсные фракции создавали большое количество шламов, ухудшающей селективность флотации. Присутствие сульфидов, таких как пирит и арсенопирит, также оказывало влияние на извлечение сурьмы, особенно при использовании комбинированных методов обогащения.

Основным методом переработки было тяжелосреднее разделение, которое продемонстрировало высокую эффективность. При плотности среды  $2,96 \text{ г/см}^3$  из крупной фракции  $-10+3,35 \text{ мм}$  удалось получить концентрат с содержанием сурьмы  $18,1 \%$  и извлечением  $42,3 \%$ . С уменьшением размеров частиц эффективность извлечения возрастала, достигая  $82,8 \%$  для фракции  $-0,425+0,106 \text{ мм}$ . Флотационные тесты показали низкую селективность для сурьмяных минералов, особенно их окисленных форм. Несмотря на использование гидроксаматных собирателей, извлечение сурьмы в процессе флотации не превышало  $17 \%$ , что связано с негативным влиянием глинистых минералов.

Для улучшения извлечения была предложена схема, включающая предварительное удаление мелких частиц и глинистых минералов с помощью классификаторов и гидроциклонов, а также последовательное использование гравитационного обогащения на столах Вильфли и тяжелосреднего разделения для крупных фракций. Согласно симуляционным исследованиям, максимальное извлечение сурьмы достигало  $49 \%$  при содержании сурьмы в руде  $1,18 \%$  и производительности  $20 \text{ т/ч}$ .

Результаты исследования подтвердили, что тяжелосреднее разделение является наиболее эффективным методом переработки сложной сурьмяной руды из этого месторождения. Этот подход обеспечивает высокую степень селективности и извлечения даже при сложной минералогической структуре и низком содержании сурьмы в исходной руде [73].

Согласно авторам [74], на месторождениях Якутии при наличии свободного золота крупностью от  $\text{мкм}$  до  $1,5 \text{ мм}$  и исходном содержании от  $1,5$  до  $2,8 \text{ г/т}$  необходимо

применять предварительно гравитационный метод перед процессом цианирования с целью снижения потерь золота в кеках. Соответственно технология, применяемая на золотосульфидных месторождениях может включать комбинированные методы переработки.

### **1.3 Обзор исследований изучения физико-химических и флотационных свойств минералов сурьмы, железа и мышьяка**

Исследования физико-химических и флотационных свойств минералов сурьмы, железа и мышьяка (арсенопирит, стибнит и пирит) играют важную роль в понимании их поведения при переработке и обогащении золотосульфидных руд. Эти минералы имеют особенности, которые влияют на их извлечение, как в процессе флотации, так и в других методах переработки.

Исследование физико-химических и флотационных свойств минералов сурьмы, железа и мышьяка является ключевым направлением в минералогии и процессах обогащения. Физико-химические свойства стибнита, как основного источника сурьмы, характеризуется высокой химической устойчивостью, но его свойства зависят от состава пульпы и используемых реагентов. В слабокислых средах ( $\text{pH}=4-6$ ) он демонстрирует высокую флотационную активность, в то время как в щелочной среде может терять эффективность из-за образования гидрофильных соединений, таких как  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ . Арсенопирит — это минерал, содержащий мышьяк. Он обладает сложной электрохимической активностью, что может вызывать трудности при переработке. Его поверхностные свойства изменяются при различных значениях  $\text{pH}$ , влияя на адсорбцию флотационных реагентов. Также часто встречающийся в золотосульфидных рудах, пирит, характеризуется устойчивостью в окислительных условиях. Его поверхности свойственна высокая адсорбционная способность к ксантогенатам, что делает его легким минералом для флотации [75-77].

В работе [78] описываются равновесные константы поверхностных химических реакций с целью описания комплексообразования на поверхности минералов. Данное исследование включает в себя методы адсорбции, измерения дзета-потенциала, расчета растворимости и потенциометрическое титрование.

Физико-химические и флотационные свойства минералов сурьмы, железа и мышьяка оказывают значительное влияние на эффективность их переработки. Современные подходы, такие как использование специфических активаторов и депрессоров, а также комбинирование флотационных методов, позволяют значительно

улучшить извлечение ценных компонентов из комплексных руд. Однако необходимы дальнейшие исследования для разработки экологически безопасных и экономически эффективных технологий.

Антимонит является главным источником сурьмы в мире, а его флотационные свойства хорошо изучены. Ключевым фактором, влияющим на его флотационное поведение, выступает кристаллическая структура, которая определяет, какие поверхности минерала становятся доступными после измельчения. Однако, наиболее значительное влияние на процесс оказывает химический состав пульпы, в особенности уровень рН. Наиболее эффективная флотация стибнита происходит в слабокислой среде при рН=4–5. В этом диапазоне минерал проявляет способность к спонтанной флотации с приемлемыми показателями извлечения даже без применения специальных реагентов. Использование собирателей дополнительно увеличивает эффективность процесса, обеспечивая высокий уровень извлечения сурьмы. При рН, близком к нейтральному, для улучшения флотации требуются активаторы минерала, в состав которого входят металлические соли, например сульфат меди. В то же время, в щелочной среде при рН=10 и выше флотационная способность стибнита значительно ухудшается. Это связано с образованием на поверхности минерала соединений, препятствующих взаимодействию с флотационными реагентами. Таким образом, эффективность флотации стибнита напрямую связана с регулированием рН пульпы и выбором подходящих реагентов, что играет важную роль при переработке сурьмосодержащих руд и повышении уровня их обогащения. [79, 80].

Также в работе [81] представили объяснение о поверхностных свойствах стибнита, основываясь на его кристаллической структуре и применяя расчёты с использованием теории функционала плотности (ТФП).

В работе [82] авторами предполагалось, что различия в флотационных способностях стибнита и джеймсонита при высоком рН могут быть связаны с координационной структурой атомов сурьмы, а присутствие металлических атомов в зоне высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) способствует депрессии обоих минералов при добавлении извести.

Исследование [83] посвящено молекулярной химии пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и его электрохимическому поведению в условиях, связанных с флотацией. Основной задачей было изучение влияния включений различных металлов, таких как As, Au, Co и Ni, на электронную структуру и реакционную способность пирита. Синтетические кристаллы пирита выращивались методом химического парового транспорта (Chemical Vapour Transport, CVT), обеспечивающим высокую чистоту образцов для анализа их свойств. Экспериментально установлено, что включение As приводит к р-типу проводимости

пирита, а его концентрация на уровне 1–3 ат. % усиливает окисление поверхности минерала, что способствует взаимодействию с флотационными реагентами. В случае Co и Ni, концентрация которых также варьировалась от 1 до 3 ат. %, наблюдается n-тип проводимости, который снижает окисление поверхности, уменьшая эффективность взаимодействия с ксантогенатами. Эти различия напрямую влияют на образование диксантогенида, важного для флотационного процесса соединения: при низких концентрациях металлов (~1 ат. %) формирование диксантогенида усиливается, а при высоких (>3 ат. %) этот процесс тормозится. Электрохимические измерения показали, что потенциал покоя пирита сильно зависит от типа и концентрации примесных металлов. Например, пирит с As демонстрировал окислительно-восстановительный потенциал покоя около -0,45 В (по отношению к стандартному водородному электроду), что указывает на его высокую электрохимическую активность. Напротив, пирит с Co и Ni показывал потенциал около -0,20 В, что свидетельствует о сниженной активности и устойчивости к окислению. В процессе флотации, проводимой в щелочной среде (pH 8–10), пирит с различными включениями демонстрировал разную реакционную способность с бутиловым ксантогенатом. Для пирита с As флотационное извлечение составило до 85 %, в то время как для пирита с Co и Ni эффективность флотации снизилась до 65–70 % из-за меньшей гидрофобности поверхности. Данное исследование подчеркивает важность учета молекулярной химии и электрохимического поведения пирита при разработке селективных флотационных реагентов. Результаты позволяют оптимизировать процессы обогащения руд, содержащих пирит с различными включениями, и обеспечивают фундаментальное понимание механизмов взаимодействия с флотационными реагентами [83].

Эксперименты авторов в работе [84] проводили обогащение золота из руды месторождения "Ауминзо-Амантайтау", которая характеризуется сложным составом, включающим золото, пирит, арсенопирит, кварц, серицит, карбонаты и углеродистые вещества. Эксперименты показали, что добавление нового локального реагента РВ-1 в сочетании с традиционным бутиловым ксантогенатом (РВХ) увеличивает извлечение золота до 93,2 %, а применение электрохимической обработки флотационных реагентов дополнительно повышает эффективность разделения компонентов руды на 2,8 %. Электрохимическая обработка изменяет структуру реагентов, улучшая их селективность и активность. Оптимальные результаты достигнуты при крупности измельчения руды до 0,074 мм и использовании комбинированной технологии, включающей гравитационное обогащение и флотацию. Исследование также подтвердило, что обработка углеродсодержащих руд требует специальных подходов, поскольку углерод поглощает флотационные реагенты, что увеличивает их расход [85].

#### 1.4 Практика флотационной переработки золотосульфидных руд, содержащих сульфиды сурьмы, железа и мышьяка

Флотация стибнита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) является основным методом обогащения руд, содержащих сурьму, и требует тонкой настройки параметров процесса. Исследования в работе [86] показали, что стибнит демонстрирует оптимальную флотационную активность при  $\text{pH}=4-5$ , где достигается извлечение сурьмы на уровне 85–92% при использовании стандартных собирателей, таких как амиловый ксантогенат. В щелочной среде ( $\text{pH}>10$ ) эффективность флотации снижается до 50–60% из-за образования гидрофильных соединений на поверхности минерала. Использование активаторов, таких как нитрат свинца ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), увеличивает извлечение сурьмы до 95% при концентрации реагента 100–150 г/т. Кроме того, применение сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) в дозировке 50–100 г/т способствует улучшению адсорбции собирателей на поверхности минерала, особенно в сложных рудах с высоким содержанием мышьяка и железа. Важную роль играют параметры пульпы. Например, при снижении плотности пульпы до 25–30 % твёрдой фазы достигается лучшее разделение стибнита и сопутствующих минералов, таких как арсенопирит и пирит. В таких условиях качество концентрата увеличивается до 55–60 % Sb при извлечении сурьмы 90–95 %. Применение экологически безопасных реагентов, таких как дитиофосфаты, показало эффективность, сравнимую с традиционными ксантогенатами, обеспечивая извлечение сурьмы на уровне 88–91 %. В то же время использование депрессоров, таких как декстрин, позволяет снизить извлечение примесных минералов (например, арсенопирита) на 10–15%, улучшая селективность процесса. Технологические схемы, включающие коллективно-селективную флотацию, обеспечивают извлечение золота до 85–90 % при содержании его в концентрате 25–30 г/т. При этом сурьма в отвальных хвостах не превышает 0,2–0,3 %, что соответствует промышленным стандартам обогащения. Такие показатели были достигнуты на фабриках в Китае и России при переработке руд со сложным вещественным составом [85].

В работах [86, 87] анализируются технологии переработки упорных золотосодержащих руд, включающих сульфиды железа (пирит) и мышьяка (арсенопирит). Основное внимание уделено флотационным и гравитационным методам, а также их комбинации с цианированием, что позволяет эффективно извлекать золото из сложных минеральных матриц. Гравитационное обогащение показало высокую эффективность для извлечения крупного золота, однако для мелкодисперсного золота, заключённого в сульфидах, его эффективность снижается. Использование гидроциклонов и вибрационных

столов позволило достичь извлечения золота до 75 % при содержании в концентрате 50–60 г/т. Однако дополнительные потери золота (до 60 %) фиксируются в хвостах, содержащих частицы крупнее 40 микрон. Флотация с использованием бутилового и амилового ксантогенатов позволила повысить извлечение арсенопирита и достичь извлечения золота до 90,7 % при расходе реагентов 100–150 г/т и содержании золота в концентрате 77,8 г/т. Введение медного купороса (50–70 г/т) в схему флотации повысило адсорбцию реагентов на поверхности минералов, особенно при тонком измельчении руды (80–85 % частиц менее 0,074 мм). В то же время предварительная обработка жидким стеклом (0,5–1 кг/т) улучшила селективность флотации, снижая сорбцию пустой породы. Комбинация флотации и сорбционного цианирования обеспечила извлечение золота из флотационных хвостов до 43,75 % за 12 часов при плотности пульпы 40 %. В трехстадиальной флотационной схеме потери золота в хвостах были снижены до 9,3 %, что соответствует промышленным стандартам переработки [86]. Лодейщиков В.В. внес большой вклад в развитие технологии по извлечению золота из упорных руд, которые описаны в работах [88, 89].

Гравитационные и флотационные методы обогащения стибнитовых руд являются ключевыми технологиями, обеспечивающими эффективное извлечение сурьмы из руд различного состава и структуры. Гравитационное обогащение применяется для переработки руд с крупными выделениями минералов сурьмы благодаря высокой плотности стибнита (6,63 г/см<sup>3</sup>). Этот метод включает тяжелосреднюю сепарацию, которая позволяет извлекать сурьмяной концентрат с содержанием 25–30 % Sb и извлечением до 95,11 %. Дополнительно используются шлюзы и вибрационные столы для повышения качества концентратов. Однако эффективность гравитационных методов снижается для мелкодисперсных материалов, что требует применения других технологий. Флотация играет важную роль в обогащении тонкодисперсных стибнитовых руд, особенно с содержанием сурьмы ниже 2%. Для улучшения флотационной активности применяются собиратели, такие как бутиловый ксантогенат (100–150 г/т) и диэтилдитиокарбамат (75–100 г/т), которые обеспечивают образование стабильных соединений с поверхностью стибнита. Дополнительное использование активаторов, например, нитрата свинца (150–200 г/т), повышает эффективность флотации, увеличивая извлечение сурьмы до 93,97 %. Технологические схемы флотации включают грубую флотацию, очистку концентрата и переработку хвостов для максимального извлечения сурьмы. Для руд сложного состава комбинируют флотацию и гидрометаллургию. После флотации хвосты проходят щелочное выщелачивание с использованием NaOH и Na<sub>2</sub>S, что позволяет дополнительно извлечь сурьму. Такие комбинированные методы обеспечивают общее извлечение сурьмы на уровне 92–95 % для высококачественных руд и 85–90 % для низкосортных. Конечный

продукт в виде стибнитового концентрата с содержанием сурьмы до 50–60 % соответствует требованиям для металлургической переработки. Эффективность технологий обогащения стибнитовых руд обусловлена оптимизацией параметров, таких как гранулометрический состав руды, pH среды и концентрация реагентов. Совмещение гравитации, флотации и гидрометаллургии минимизирует потери сурьмы и обеспечивает высокое качество концентратов, что делает эти методы предпочтительными для промышленного использования. Такие технологии особенно широко применяются в Китае, лидирующем в производстве сурьмы на мировом уровне [86]. Также авторами [90, 91] предложено применение медного купороса с последующей флотацией с добавлением смеси растворов изоамилового и бутилового ксантогената калия с целью повышения извлечения тонкодисперсного золота.

В статье [92] рассмотрены результаты применения различных окислителей ( $\text{NaClO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) для селективного разделения пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и арсенопирита ( $\text{FeAsS}$ ) методом флотации. Цель исследования — снижение содержания мышьяка в серосодержащем концентрате, что важно для повышения качества продукта и уменьшения негативного воздействия на окружающую среду. Эксперименты показали, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  является наиболее эффективным окислителем для подавления флотационной активности арсенопирита. При дозировке  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 900 г/т содержание мышьяка в концентрате пирита снизилось с 2,27 % до 1,11 %, при этом извлечение серы осталось высоким (86,58 %).  $\text{NaClO}$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  показали меньшую селективность, так как они подавляют как арсенопирит, так и пирит. Исследования методом циклической вольтамперометрии подтвердили, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  избирательно окисляет арсенопирит, практически не влияя на пирит. Это позволяет достичь эффективного разделения минералов. Другие окислители также окисляют поверхности минералов, но обладают слабой избирательностью. В промышленных условиях (Changro Plant, Китай) метод был протестирован на образцах хвостов флотации цинковых руд. При переработке 500 тонн руды в день содержание мышьяка в серном концентрате снизилось до 0,91 %, а извлечение серы составило 86,49%. Таким образом, использование  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве депрессора арсенопирита представляет собой эффективный метод для флотационного разделения арсенопирита и пирита. Этот подход обеспечивает высокое качество серосодержащего концентрата и снижает содержание вредных примесей, что улучшает экологические и технологические характеристики процесса [92]. Так же применение окислителей и восстановителей с целью депрессии пирита является актуальной задачей для других сульфидных руд, где наличие пирита в концентрате приводит к снижению качества флотационного реагента [93, 94].

Исследования [95] показали, что на мономинеральных фракциях сульфидов цветных металлов можно наблюдать значительные различия в флотационной активности в зависимости от использованных реагентов, таких как ксантогенаты, дитиофосфаты, дитиокарбаматов, дитиопирилметана и др. В частности, авторы продемонстрировали, что увеличение концентрации собирателя и применение модификаторов могут изменять константы скорости флотации, что приводит к улучшению разделения минералов с близкими флотационными свойствами [96-100].

Модификаторы играют ключевую роль в изменении флотационных свойств минералов. В частности модификаторы, такие как пероксид водорода ( $H_2O_2$ ) и тиосульфат натрия ( $Na_2S_2O_3$ ), могут влиять на окислительные и восстановительные процессы, которые происходят на поверхности минералов, что способствует улучшению контрастности между сульфидными минералами.

Например, использование пероксида водорода в комбинации с бутиловым ксантогенатом или диизобутиловым дитиофосфатом показало улучшение разделения между антимонитом и арсенопиритом в смеси сульфидов. Согласно исследованиям Игнаткиной и Бочарова [101] использование восстановителей, таких как тиосульфат натрия, снижает флотационные свойства арсенопирита, что способствует повышению селективности флотации в смесях минералов, имеющих схожие флотационные характеристики.

В работе [102] авторы провели исследование, где использовали комбинацию методов флотации, измерения электрокинетического потенциала и УФ-спектрофотометрии. Эксперименты с чистыми минеральными образцами при  $pH=9,2$  и добавлении бутилового ксантогената ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) показали, что арсенопирит способен флотироваться в диапазоне потенциалов от  $-200$  до  $200$  мВ, тогда как стибнит практически не проявляет флотационной активности при потенциалах ниже  $0$  мВ из-за восстановления бутилдиксантогената на его поверхности. Исходя из этого, авторы сделали вывод о возможности теоретического разделения арсенопирита и стибнита в щелочной среде при потенциалах от  $-200$  до  $0$  мВ. Дополнительные тесты по флотации, проведенные с искусственными смесями минералов и природным концентратом стибнита и арсенопирита, подтвердили, что эффективное разделение этих минералов достигается при  $pH=9-10$ . Для этого необходимо поддерживать окислительно-восстановительный потенциал суспензии в отрицательном диапазоне (от  $-150$  до  $-120$  мВ) и использовать  $Na_2S_2O_3$  в качестве восстановителя гидрофобного соединения (бутилдиксантогената) на поверхности стибнита.

Авторы [81] установили, что ионы  $Pb^{2+}$  преимущественно адсорбируются на пяти возможных участках поверхности стибнита, что обеспечивает более сильное взаимодействие ксантогената с активированной поверхностью стибнита, в отличие от адсорбции бутилового ксантогената на атомах сурьмы на не активированной поверхности.

Из-за значительного загрязнения окружающей среды мышьяком, которое оказывает серьезное негативное влияние на здоровье человека и создает трудности при дальнейшей переработке, эффективное удаление мышьяка становится крайне важной задачей [103, 104].

Значительный минеральный ресурс сурьмы обычно встречается в сульфидной руде (стибните) в природе и часто ассоциируется с такими минералами, как арсенопирит, самородное золото и пирит [105-107]. Трудно разделить стибнит и арсенопирит из-за их схожих характеристик интерфейса. Кроме того, присутствие As в концентратах означает токсичный металлический ресурс, который влияет на качество последующей металлургической продукции [108, 109]. Для разделения стибнита и арсенопирита широко используется метод пенной флотации [86, 110, 111]. Однако антимонит и арсенопирит проявляют схожие флотационные свойства при использовании гидрофобных собирателей, что существенно усложняет их разделение в процессе флотации [111]. Ксантогенаты, диалкилтиофосфаты, аминодитиокарбаматы и их эфиры широко использовались в качестве собирателей для флотации сульфидных минералов, среди которых ксантогенаты проявляют благоприятные собирательные свойства, но плохую селективность [112-114]. Для улучшения разделения этих минералов и увеличения различий в их флотационных характеристиках требуется применение селективных реагентов, что позволяет достичь более эффективного разделения [115]. Теория активации ионов металлов с последующим добавлением собирателя повышает селективность флотации стибнита [116, 117].

Применение селективных модификаторов может обеспечить отличные результаты при разделении минералов [118, 119]. Для разделения сульфидов мышьяка и сурьмы широко используются дополнительные депрессоры арсенопирита, включая известь, аммониевые соли, сульфид натрия, сульфит и цианид натрия [120]. Однако данные вещества имеют ряд недостатков, таких как большой расход, высокая токсичность, слабая экологическая совместимость и экономическая составляющая.

Также авторами в работе [121] предложен в качестве депрессора новый тип реагента, состоящий из различных групп, замещенных ПАМ, который является экологическим реагентом для удаления мышьяка из антимонита методом низкощелочной пенной флотации. Исследования проводились на мономинеральных фракциях, а также на их смесях.

В последние годы значительное внимание ученых сосредоточено на разработке инновационных реагентов для селективного разделения антимонита и арсенопирита с целью повышения контрастности. В работе [122] изучили депрессирующие свойства метанитробензоата нового типа на арсенопирит. Установлено, что группа  $-NOO-$  метанитробензоата способна ковалентно связываться с поверхностью арсенопирита, что обеспечивает эффективное депрессирование данного минерала. Исследования в работе [123] показали, что лигносульфонат представляет собой экологически безопасный депрессор, в котором сульфоновая группа ( $-SO_3$ ) взаимодействует с атомами железа на поверхности арсенопирита, образуя связи Fe-O. Этот процесс способствует избирательной адсорбции на активных центрах поверхности арсенопирита. В работе [124] исследовали гуминовую кислоту (ГК) в качестве перспективного депрессора арсенопирита. Под воздействием гипохлорита кальция ГК активно адсорбируется на поверхности арсенопирита за счет комплексообразования гидроксильных групп и продуктов окисления железа. В результате на поверхности образуются соединения Fe-OH, препятствующие адсорбции изобутилксантогената натрия, что приводит к увеличению гидрофильности и подавлению флотации арсенопирита. Другие же авторы [125] продемонстрировали, что декстрин оказывает сильное депрессирующее воздействие на флотацию арсенопирита. Химическая адсорбция декстрина на поверхности арсенопирита сопровождается образованием большого количества гидрофильных групп, что увеличивает гидрофильность минерала. Кроме того, объемная структура декстрина препятствует связыванию молекул-собирателей с поверхностью арсенопирита, что повышает эффективность депрессирования.

Исследование, проведенное авторами [126] изучало механизмы взаимодействия феррата (VI) с поверхностью арсенопирита и его влияние на разделение арсенопирита и халькопирита в процессе флотации. Феррат (VI) использовался как новый экологически безопасный депрессор, подавляющий флотацию арсенопирита, не затрагивая значительно халькопирит. Эксперименты показали, что при концентрации феррата (VI)  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $pH=8$ , извлечение арсенопирита снижалось с 78,7 % до 25,4 %, тогда как извлечение халькопирита оставалось выше 83 %. Эффекты феррата (VI), которые были получены на арсенопирите, следующие:

1. Окисление поверхности:

Феррат (VI) способствовал образованию гидрофильных продуктов, таких как оксиды железа, гидроксиды и арсенаты, на поверхности арсенопирита.

Это увеличивало электрическое сопротивление поверхности (с 172 222 Ом до 304 216 Ом), что подтверждено электрохимической спектроскопией (LEIS).

2. Снижение адсорбции собирателя:

Концентрация адсорбированного ксантогената на поверхности арсенопирита снижалась с  $7,6 \cdot 10^{-7}$  моль/г до  $1,2 \cdot 10^{-7}$  моль/г при добавлении феррата (VI).

Для халькопирита снижение было незначительным (с  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/г до  $7,2 \cdot 10^{-7}$  моль/г).

### 3. Изменение угла смачивания:

Угол смачивания арсенопирита уменьшался с  $62,62^\circ$  до  $40,08^\circ$  при добавлении феррата (VI) и ксантогената, что свидетельствует о снижении гидрофобности.

Для халькопирита угол смачивания оставался в пределах  $60,91^\circ$ , указывая на сохранение его флотуемости.

Использование феррата (VI) позволяет эффективно подавлять арсенопирит при флотации, что обеспечивает селективное разделение арсенопирита и халькопирита при низкой щелочности ( $\text{pH}=8-10$ ). Этот подход перспективен для переработки медно-арсеносодержащих сульфидных руд, минимизируя взаимодействие токсичных компонентов с собирателями [79].

Использование ионов металлов, координированных с ингибиторами, для образования селективных депрессоров широко изучалось для сульфидных руд. Авторы [102] использовали  $\text{Ca}^{2+}$  и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) для повышения смачиваемости арсенопирита и селективного ее снижения посредством химической адсорбции. Однако существует мало исследований по изучению координации ионов металлов в собирателях. Широко описано использование активированных металлами ионов, таких как  $\text{Cu}$  (II), при флотации сульфидной руды, а ксантогенат обычно используется в качестве собирателя. Были проведены обширные исследования взаимодействия комплексообразующих агентов с минеральными интерфейсами; однако ограниченные исследования были сосредоточены на особенностях конформации интерфейса композитного собирателя. Использование координационной сборки  $\text{Cu}^{2+}$  с ксантогенатом для создания нового собирателя и исследование его морфологической структуры и различий в его адсорбционном поведении на границе раздела стибнита и арсенопирита имело решающее значение для изучения селективного разделения стибнита и арсенопирита. [127-130] представлено образование комплекса  $\text{Cu}$ -БутКх посредством координации  $\text{Cu}^{2+}$  с БутКх, исследованы условия координации  $\text{Cu}^{2+}$  и БутКх и изучены морфологические структурные различия в образовании комплекса  $\text{Cu}$ -БутКх при различных координационных соотношениях. В качестве собирателя были выбраны стабильные комплексные реагенты  $\text{Cu}$ -БутКх для тщательного изучения их различной собирательной способности для стибнита и арсенопирита. Используя соответствующие методы характеристики, в статье исследованы обоснования и механизмы, лежащие в основе различного адсорбционного поведения

комплекса Cu-БутКх на границе раздела стибнита и арсенопирита, установлена его селективная адсорбция на стибните и дается ценная информация для отделения стибнита от арсенопирита [131]. Снижение массовой доли антимонита в золото-сульфидном концентрате остается актуальной задачей, так как наличие таких сульфидов как: антимонит, арсенопирит, пирротин и т.д. существенно замедляют процесс выщелачивания пенного продукта и увеличивает расход цианида [132].

Несмотря на многочисленные попытки создания условий для селективного разделения арсенопирита и антимонита, а также пирита, в производственной практике применения этим условиям не нашлось.

### **Выводы к главе 1**

1) Физико-химические и флотационные свойства сульфидов сурьмы, железа и мышьяка определяют необходимость: применения селективных флотационных реагентов и оптимизации окислительно-восстановительных условий для повышения контрастности разделения минералов.

2) Применение основных традиционных процессов переработки (флотации и цианирования) приводит к недостаточной селективности разделения минералов и значительным потерям золота, что требует разработки инновационных технологий.

3) Анализ особенностей вещественного состава золотосульфидных руд, содержащих сульфиды сурьмы, железа и мышьяка, показал, что они характеризуются: тонкодисперсным распределением золота, которое затрудняет его извлечение; тесной минералогической ассоциацией с сульфидами и наличием токсичных компонентов, таких как мышьяк и сурьма, усложняющих переработку.

4) Интенсифицирующее воздействия, такие как щелочное и кислотное выщелачивание, позволяют эффективно удалять мышьяк и снижать его влияние на цианирование, улучшая экологическую безопасность процессов.

5) Для повышения извлечения золота и сопутствующих компонентов из тонковкрапленных сульфидных руд перспективным направлением является: внедрение комбинированных технологий, включающих флотацию и гидрометаллургические методы.

6) Изучение новых реагентных режимов для повышения извлечения всех золотоносных сульфидов и тонкого золота в коллективный сульфидный концентрат с последующей селекцией коллективного концентрата на основе использования

модификаторов для повышения контрастности флотационных свойств антимонита и остается актуальной научно-практической проблемой.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Объекты исследований

Объектами исследования являются мономинералы антимонита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), арсенопирита ( $\text{FeAsS}$ ) и пирита ( $\text{FeS}_2$ ), которые были выделены из месторождений Кадамжай, Сорское; сульфгидрильные собиратели – бутиловый ксантогенат (БутКх), диизобутиловый дитиофосфат (ДТФ), диизобутиловый дитиофосфинат (ДИФ или Aerophine 3418A), диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДК), О-изопропил-N-метилтионокарбамат (ИТК или ТК), О-изопропил-N-этилтионокарбамата (Z-200 или ТК); модификаторы в виде пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), сернистого натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ); золотосульфидная руда с содержанием золота 4,15 г/т, массовой долей мышьяка 0,83 %, сурьмы 0,062 %, железа 6,43 % и сульфидной серы 1,56 %.

Мономинеральные фракции антимонита, арсенопирита и пирита для проведения дальнейших исследований были истерты в агатовой ступке с целью избежание заражения мономинералов железом. Далее готовые истертые пробы были просеяны на сите для выделения узкой фракции для флотационных исследований на крупности  $-0,071+0,044$  мм, а также  $-0,044+0,010$  мм. Подготовленные фракции мономинералов хранились в эксикаторе с хлоридом кальция. [131].

### 2.2 Методы и методики исследования

#### 2.2.1 Метод изомолярных серий Жоба и молярных отношений Йоу и Джонса

Метод изомолярных серий, или метод Жоба (а также иногда упоминаемый как метод Остромысленского-Жоба), является мощным инструментом физико-химического анализа, широко применяемым для определения стехиометрического состава комплексных соединений в растворах. Метод разработан такими выдающимися учёными, как И.В. Тананаев, А.К. Бабко, Н.П. Комарь и другими [133].

Суть метода заключается в приготовлении изомолярных рядов растворов двух реагирующих компонентов (например, металла и лиганда). "Изомолярный" означает, что общая молярная концентрация обоих компонентов в каждом из смесей остается постоянной, изменяется лишь их молярное соотношение. Это достигается путем смешивания растворов обоих компонентов с одинаковой молярной концентрацией в различных объёмных соотношениях. Например, при приготовлении серии из десяти

образцов, первый будет содержать 90% раствора компонента А и 10% раствора компонента В, второй - 80% А и 20% В, и так далее, до 10% А и 90% В. Общий объем каждого образца остается неизменным. Важной деталью является поддержание постоянного значения рН во всех растворах изомолярного ряда. Для этого используются буферные растворы, тщательно подобранные с учётом специфики исследуемых веществ. Критическим аспектом выбора буферного раствора является отсутствие комплексообразования между ионами металла (или другого центрального атома) и компонентами самого буферного раствора. В противном случае это внесёт систематическую ошибку в результаты эксперимента. Например, если исследуется комплексообразование иона меди (II) с амином, нельзя использовать ацетатный буфер, поскольку ацетат-ионы также могут образовывать слабые комплексы с медью. В подобных случаях целесообразнее использовать буфер на основе фосфорной кислоты или других подходящих веществ.

Для определения состава образующегося комплекса используется измерение некоторого физико-химического свойства системы, которое зависит от концентрации образующегося комплекса. Наиболее часто используется фотометрический метод, основанный на измерении оптической плотности ( $D$ ) растворов при определённой длине волны. Выбор длины волны критичен и должен осуществляться с учетом спектральных характеристик как исходных компонентов, так и образующегося комплекса. Идеальный вариант – выбор длины волны, где только комплекс имеет существенное поглощение. Графическое представление зависимости оптической плотности ( $D$ ) от молярного соотношения компонентов (например, в координатах  $D - [B]/([A]+[B])$ , где  $[A]$  и  $[B]$  - концентрации компонентов) позволяет визуально определить стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции комплексообразования. Форма кривой также может указывать на образование нескольких комплексов в растворе.

Однако, метод изомолярных серий имеет свои ограничения. Он применим только в случае образования прочных комплексов, где константа устойчивости комплекса достаточно велика. При низких константах устойчивости кривая будет иметь слабо выраженный максимум, что затрудняет точное определение состава. Кроме того, метод неэффективен, если происходит образование промежуточных или побочных продуктов реакции. Также, необходимо учитывать влияние температуры, ионной силы раствора и других факторов, которые могут влиять на равновесие комплексообразования. Для повышения точности результатов часто применяют компьютерную обработку данных с использованием нелинейной регрессии и моделей химического равновесия.

Метод молярных отношений Йюу и Джонса – один из наиболее распространенных и эффективных методов исследования устойчивости и стехиометрии комплексных

соединений в растворах. Его суть заключается в изучении зависимости физико-химического свойства раствора (чаще всего оптической плотности,  $D$ ) от молярного отношения концентраций реагирующих компонентов. Этот метод позволяет определить стехиометрический состав образующегося комплекса, а также оценить его устойчивость.

Метод основан на построении кривых насыщения. Экспериментально определяют зависимость оптической плотности ( $D$ ) раствора от молярного отношения концентраций двух реагирующих компонентов,  $C_R/C_M$ , где  $C_R$  – концентрация реагента R, а  $C_M$  – концентрация компонента M. При этом концентрация одного из компонентов (например,  $C_M$ ) поддерживается постоянной, а концентрация второго ( $C_R$ ) варьируется. Затем эксперимент повторяют, меняя местами постоянную и переменную концентрации.

На полученном графике  $D = f(C_R/C_M)$  точка излома (или точка пересечения экстраполированных прямых участков кривой) соответствует стехиометрическому соотношению компонентов в образующемся комплексе. Абсцисса этой точки ( $C_R/C_M$ ) равна отношению стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции комплексообразования. Например, если точка излома находится при  $C_R/C_M = 2$ , это указывает на образование комплекса с соотношением M:R = 1:2.

Чёткость определения точки излома на кривые насыщения напрямую зависит от прочности образующегося комплекса. Чем прочнее комплекс, тем резче выражена точка излома. Для слабых комплексов точка излома может быть размыта, и её определение требует тщательной экстраполяции линейных участков кривой до их пересечения. В таких случаях может быть полезна обработка данных методом наименьших квадратов для более точного определения координат точки излома [134].

## 2.2.2 Ультрафиолетовая спектроскопия

Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия – инструментальный аналитический метод, основанный на взаимодействии ультрафиолетового излучения с веществом. Суть метода заключается в измерении поглощения, отражения или излучения света в ультрафиолетовом диапазоне электромагнитного спектра (обычно от 100 до 400 нм, хотя некоторые приборы расширяют этот диапазон до видимой области и даже ближней инфракрасной). Поглощение УФ-излучения происходит за счет возбуждения электронов в молекулах анализируемого вещества. Различные функциональные группы, называемые хромофорами, обладают характерными спектрами поглощения. Хромофоры, такие как (C=O), (C=S), (N=N), и многие другие, поглощают свет в УФ- и видимой областях спектра. Это поглощение обусловлено электронными переходами, в частности,  $n \rightarrow \pi^*$  переходами

(переход электрона с не поделенной пары атома ( $n$ ) на антисвязывающую орбиталь  $\pi^*$ ). Интенсивность и положение максимумов поглощения зависят от структуры молекулы и ее окружения, что позволяет использовать УФ-спектроскопию для качественного и количественного анализа [135-137].

Исследования проводились на УФ-спектрофотометре (УФС) UV-VIS-NIR Cary 6000i фирмы Agilent (США) (рисунок 2.1). Этот прибор способен регистрировать спектры в широком диапазоне длин волн – от 175 до 1800 нм. Высокое спектральное разрешение ( $<0,048$  нм) и низкий уровень рассеянного света ( $<0,00007\%$  при 220 нм) обеспечивают высокую точность измерений. Использование кварцевых кювет (10x10 мм, объемом 10 мл) позволяет работать с различными объемами образцов. Программное обеспечение Cary WinUV Software обеспечивает автоматизацию процесса измерения, обработки и анализа данных, которая представлена на рисунке 2.2. Для количественного анализа была предварительно построена градуировочная кривая в диапазоне концентраций 5-200 мг/л. Это означает, что измерялись спектры поглощения растворов реагента с известными концентрациями, и по полученным данным строился график зависимости оптической плотности от концентрации. Этот график затем использовался для определения остаточной концентрации в жидкой фазе после флотации.



Рисунок 2.1 – УФ спектрометр UV-VIS Cary 6000i

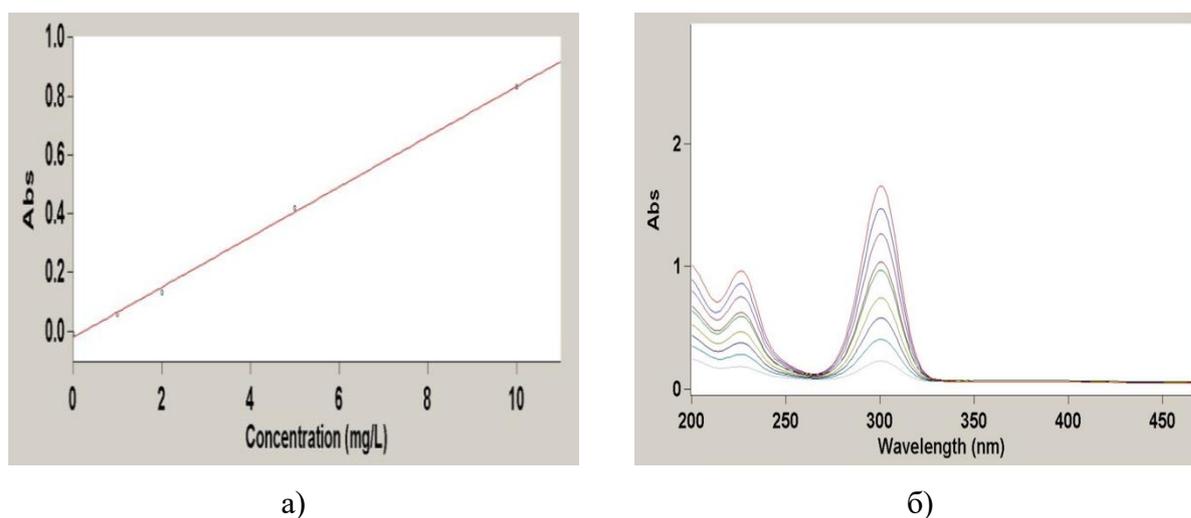


Рисунок 2.2 – Программное обеспечение для измерения остаточной концентрации растворов, где, а – concentration, б – scan

Процедура измерения достаточно проста: в измерительную кювету помещается раствор анализируемого вещества, а во вторую кювету – растворитель (в данном случае дистиллированная вода). Это позволяет компенсировать поглощение растворителя и другие фоновые эффекты. Кюветы помещаются в кюветное отделение спектрометра, и запускается программа измерения. После завершения измерения спектр отображается на экране, и данные сохраняются. Кювета тщательно очищается перед измерением следующего образца, чтобы избежать перекрестного загрязнения. Важно отметить, что точность результатов зависит от многих факторов, включая чистоту растворителя, состояние кювет, правильность подготовки образцов и точность калибровки прибора.

### 2.2.3 Флотационный метод исследования

**Подготовка мономинералов.** Мономинералы антимонита, арсенопирита и пирита были подготовлены для проведения флотации в крупности  $-0,071+0,044$  мм и  $-0,044+0,010$  мм. Предварительно мономинеральные включения были отколоты от куска руды с помощью молотка, которая была завернута в брезентовую ткань. Далее оптическим методом (оптический стереомикроскоп фирмы Nikon SMZ-1500) вручную куски мономинералов прошли сортировку и были истерты в агатовой ступке, чтобы избежать заражения железом, до необходимой крупности. Классификация мономинералов проводилась на двух ситах «Вибротехник» крупностью 0,071 мм и 0,044 мм. Класс крупности  $-0,044+0,010$  мм был выделен по методике [138] который был направлен на беспенную флотацию в трубке Халимонда.

**Беспенная флотация.** Беспенная флотация сульфидов проводилась для определения влияния флотационных реагентов на поверхность минерала и их изменения гидрофобности от реагентного режима. Благодаря данному методу можно исключить механический захват ценного компонента в концентрат [139].

Беспенная флотация проводилась в трубке Халимонда объемом 50 мл на материале крупностью  $-0,044+0,010$  мм (рисунок 2.3) и отношением Т:Ж=1:100. [140].



Рисунок 2.3 – Трубка Халимонда

Готовые мономинеральные фракции хранились в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$  и диаметр пузырька составил менее 1 мм. Навеска мономинерала массой в 0,5 г и магнитная мешалка загружается в нижнюю часть трубки, далее добавляется модификатор объемом 5 мл и с временем агитирования 5 минут. После контакта мономинерала с модификатором лишняя жидкость с помощью шприца декантируется и через верхнюю часть трубки добавляется собиратель, где время агитации составляет 15 минут. По истечению времени подается

воздух через склянку Дрекселя, которая работает по принципу сообщающихся сосудов через систему тонких капилляров. Концентрат транспортируется в карман за счет закрепления частички минерала на поверхность пузырька воздуха при их столкновении. Время флотации зависит от объема вытесненного воздуха ( $3,1 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Исследования проводились с концентрацией собирателей  $10^{-4}$  моль/л и с использованием рН воды. Для достижения щелочной среды в растворах использовался NaOH, а кислой среды –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Принципиальная схема комплексных исследований представлена на рисунке 2.4.

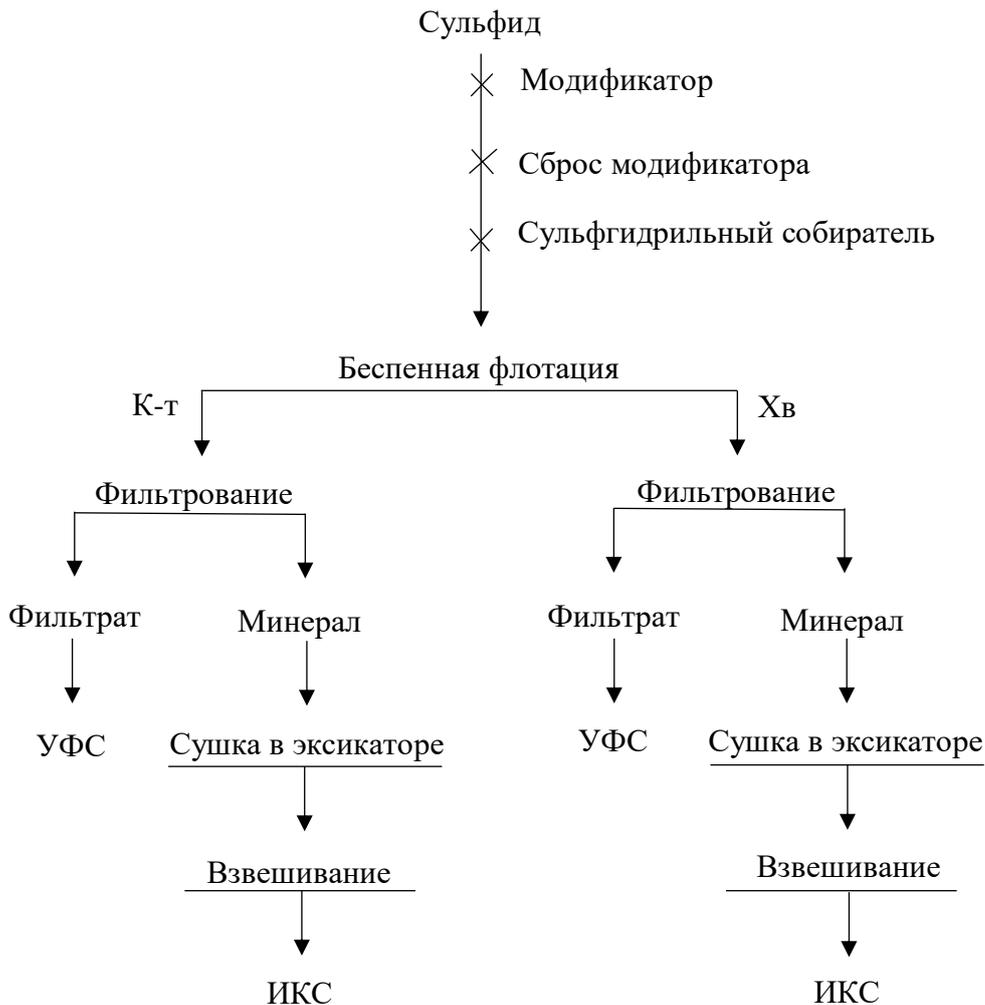


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема комплексных исследований

### Пенная флотация

Пенная флотация была проведена на мономинеральных фракциях в механических флотомашинах «Механобр» и «Гинцветмет» соответственно (рисунок 2.5). Флотация смеси мономинералов проводилась в камере объемом 0,05 л, где Т:Ж=1:100, а для рудного материала – 3 л (Т:Ж=3) и 0,5 л (Т:Ж=1:2,5) согласно методике [141].



Рисунок 2.5 – Лабораторная флотомашинa «Механобр» для камеры объемом 50 мл

На мономинералах сульфидов проведена кинетика измельчения по методике, описанная в [142]. Навеска в 5 грамм была помещена в камеру объемом 50 мл в дистиллированной воде в последующем добавлении реагентов. Общее время флотации составило 5 минут и количество фракций равно 6. Методика проведения кинетики флотации на мономинералах приведена на рисунке 2.6.

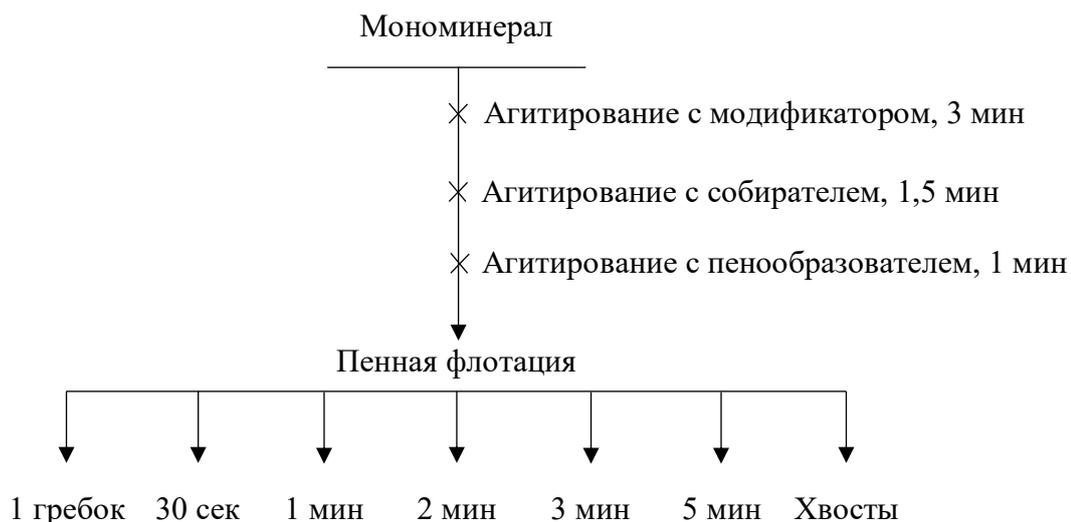


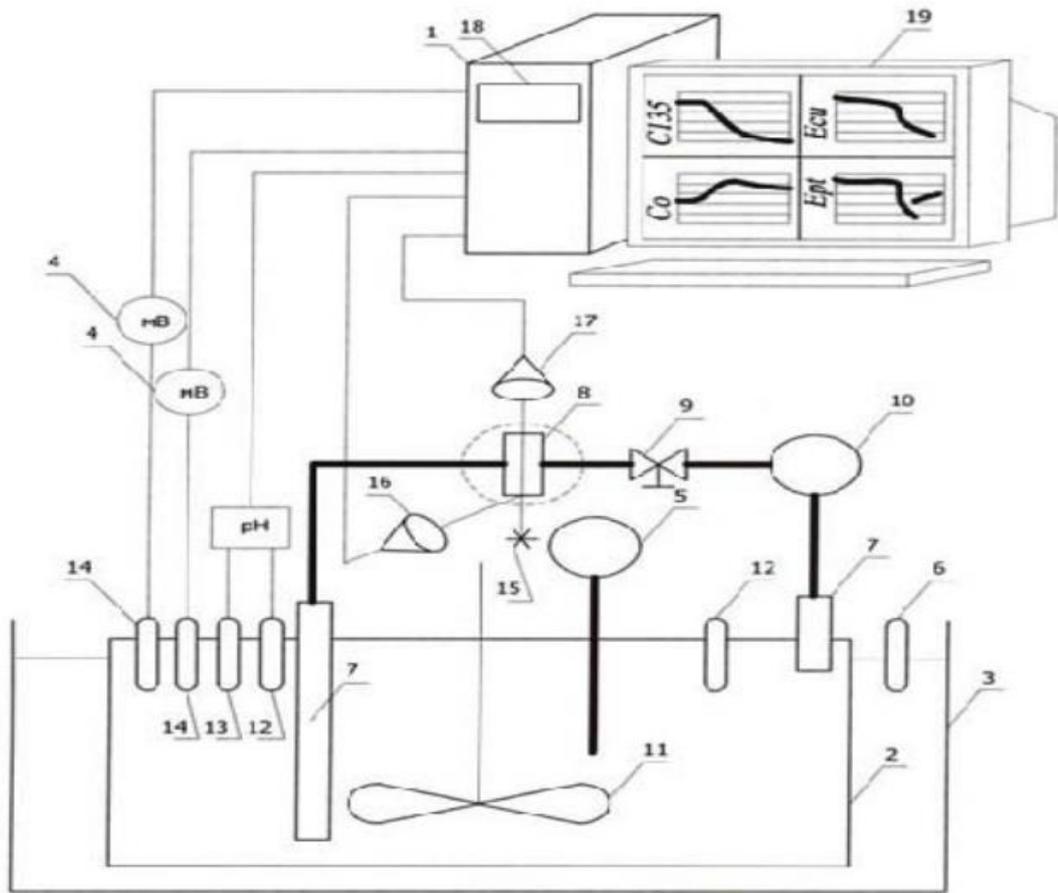
Рисунок 2.6 – Методика проведения кинетики флотации на сульфидных мономинералах

#### 2.2.4 Электродный и потенциометрический метод исследования и методики проведения исследования

**Подготовка мономинералов.** Мономинералы антимонита, арсенопирита и пирита были подготовлены для проведения флотации в крупности  $-0,071+0,044$  мм и  $-0,044+0,010$  мм. Предварительно мономинеральные включения были отколоты от куска руды с помощью молотка, которая была завернута в брезентовую ткань. Для измерения электродного потенциала были подготовлены электроды с мономинералами согласно методике [143].

##### Измерение электродного потенциала

Исследование электродного потенциала проводились на автоматизированной установке с термостатированной ячейкой, которая представлена на рисунке 2.7, по методике [144, 145].



1 – системный блок; 2 – кювета с электродами; 3 – термостатированная ячейка; 4 – мивольтметр; 5 – точка подачи реагентов; 6 – градусметр; 7 – точка отбора пробы; 8 – кюветам проточная по которой измеряется оптическая характеристика проб; 9 – отсекатель пробы; 10 – насос; 11 – устройство для перемешивания; 12 – электрод сравнения; 13 – электрод для измерения рН; 14 – платиновый электрод (Eh); 15 – направленное освещение; 16 – устройство фиксирующее отраженное излучения; 17 – устройство, фиксирующее проходящее излучения; 18 – устройство для записи параметров исследований; 19 – дисплей

Рисунок 2.7 – Схема установки для исследования кинетических и термодинамических параметров процессов адсорбции [144, 145]

### Потенциометрическое измерение

Потенциометрическое определение рН и Eh (окислительно-восстановительного потенциала) проводилось с использованием двух лабораторных ионометров: И-160 МИ и И-160 М (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Ионмер И-160 МИ и И-160 М

Для измерения рН на ионмере И-160 МИ применялся комбинированный электрод ЭС-10603. Этот электрод оснащен чувствительным элементом со сферической мембраной из специального стекла, обладающего высокой селективностью к ионам водорода ( $H^+$ ). Сферическая форма мембраны обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов и устойчивость к механическим повреждениям. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод ЭСр-10103, обеспечивающий стабильный и воспроизводимый потенциал в водных растворах.

Измерения окислительно-восстановительного потенциала ( $E_h$ ) выполнялись на ионмере И-160М. В данном случае использовался платиновый электрод ЭПВ-1 в качестве индикаторного электрода. В качестве электрода сравнения, как и в случае с измерениями рН, использовался хлорсеребряный электрод.

Перед началом измерений оба ионмера были откалиброваны с использованием стандартных буферных растворов с известными значениями рН и, в случае измерений  $E_h$ , с использованием стандартных растворов с известным окислительно-восстановительным потенциалом.

### 2.2.5 Краевой угол смачивания и методика проведения

Краевой угол смачивания является одним из ключевых параметров, характеризующих смачиваемость. Краевой угол смачивания – угол, образуемый касательной к поверхности жидкости на линии трёхфазного контакта (твёрдое-жидкость-газ). Измерения проводились с использованием высокоточного оборудования – системы САМ 101 от компании KSV Instruments Ltd (Финляндия).

САМ 101 – это не просто гониометр, а сложная система для измерения как статического, так и динамического краевого угла. Статический угол характеризует

равновесное состояние капли на поверхности, а динамический – кинетику растекания капли, что особенно важно для понимания процессов, протекающих во времени. Система оснащена цифровой видеокамерой FireWire (IEEE 1394), обеспечивающей высокое разрешение изображения и возможность записи видео процесса смачивания. Программное обеспечение C200SW позволяет проводить автоматизированный анализ геометрических параметров капли, включая расчет краевого угла с высокой точностью ( $\pm 0,1$  градус). Возможность варьировать время между кадрами от 33 мс до 1000 с, и максимальная скорость съемки 30 кадров в секунду позволяют детально анализировать даже быстрые процессы во время растекания капли. Диапазон измерения краевого угла от 0 до 180 градусов покрывает все возможные случаи, от полного смачивания (угол близок к 0) до полного несмачивания (угол близок к 180) [146].

#### **Подготовка образца к измерению краевого угла смачивания.**

**Шлифы.** В качестве объектов исследования был выбран сульфидный мономинерал – антимонит. Для проведения измерений был подготовлен шлиф размером 30×30×15 мм. Процесс подготовки образцов включал в себя несколько этапов.

Сначала из крупных образцов (штурфов) мономинерала были вырезаны заготовки размером 20×20×10 мм с помощью автоматического отрезного станка Mecatome T300 от компании "Persi" (Франция). Использование алмазного диска и системы водоохлаждения обеспечивало высокую точность резки и предотвращало перегрев образцов. Затем, для получения удобной для измерений формы, заготовки обрабатывались вручную с помощью алмазного диска, придавая им полукубическую форму с размерами 20×20×10 мм.

Для достижения зеркальной поверхности и удаления микроскопических неровностей, которые могут существенно повлиять на результаты измерений, использовалась шлифовально-полировальная установка RotoPol-35 от компании "Struers" (Дания) с приставкой PdM-Force-20. Эта приставка обеспечивает равномерное давление на образец, что гарантирует однородность полировки по всей поверхности. Выбор конкретных абразивов и режимов полировки зависит от твердости минерала и требований к качеству поверхности. Процесс полировки может включать несколько этапов с использованием абразивов различной зернистости, от грубой до тонкой полировки. После подготовки шлифа к измерению краевого угла смачивания его устанавливают на предметное стекло, закрепляя между собой охлажденным пластилином с дальнейшим применением ручного пресса.

#### **Измерение краевого угла смачивания.**

Последовательность измерений краевого угла смачивания включает в себя тщательную очистку поверхности шлифа перед каждым исследованием. Очистка включает

в себя промывку дистиллированной водой, протиранием поверхности этиловым спиртом. После очистки на поверхность наносится капля жидкости (вода, например) и производится измерение краевого угла с помощью системы САМ 101. Для получения статистически достоверных данных измерения повторяются несколько раз в разных точках поверхности шлифа. Полученные данные обрабатываются программным обеспечением, которое вычисляет среднее значение краевого угла и его стандартное отклонение, что позволяет оценить погрешность измерений. Результатами измерений краевого угла смачивания являются выводы о гидрофильности или гидрофобности поверхности минерала, а также о влиянии различных факторов (например, сульфгидрильных собирателей) на его смачиваемость.

### **2.2.6 Инфракрасная спектроскопия**

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – инструментальный аналитический метод, позволяющий определять химический состав вещества на основе взаимодействия его молекул с инфракрасным излучением. Этот диапазон электромагнитного спектра располагается между видимым светом и микроволновым излучением, охватывая волны с длиной от 0,78 до 1000 мкм. ИК-излучение, взаимодействуя с молекулами, не вызывает электронных переходов (как это происходит в УФ-спектроскопии), а приводит к возбуждению колебательных и вращательных уровней энергии. Каждая молекула обладает уникальным набором колебательных мод, зависящих от её химического строения, массы атомов и связей между ними. Эти колебания (растяжения и деформации связей) поглощают ИК-излучение на специфических частотах, образуя характерный "отпечаток пальца" молекулы, который отображается в ИК-спектре. [137, 147, 148].

Для непрозрачных или труднорастворимых образцов, таких как минералы, используется методика ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (МНПВО, или ATR – Attenuated Total Reflectance). Этот метод основан на явлении полного внутреннего отражения (ПВО). ИК-излучение направляется на границу раздела двух сред с разными показателями преломления, например, призма из материала с высоким показателем преломления и исследуемый образец с меньшим показателем преломления. При угле падения, превышающем критический угол полного внутреннего отражения, излучение не проходит во вторую среду, а испытывает полное отражение. Однако, на границе раздела формируется затухающая волна, проникающая в образец на небольшую глубину (порядка нескольких микрометров). Если в образце присутствуют вещества, поглощающие ИК-излучение на определенных частотах, интенсивность отраженного

излучения уменьшается, и это уменьшение регистрируется спектрометром. Глубина проникновения затухающей волны зависит от длины волны излучения, угла падения и показателей преломления обеих сред. Использование многократного отражения, где KRS-5 с углом отражения  $55^\circ$ , коэффициентом отражения 10 и глубиной проникновения 0,24 л, позволяет существенно повысить чувствительность метода, увеличивая эффективную длину пути ИК-излучения в образце.

### **Подготовка проб**

При флотации методом беспенной флотации полученный концентрат пропускался через фильтровальную бумагу и помещался в эксикатор до полного высыхания. Далее высушенный материал наносился тонким слоем на предметное стекло и направлялся на измерения спектров.

В статических условиях мономинерал крупностью  $-0,071+0,044$  мм по 0,5 г загружался в мерный стакан, далее проводился ряд опытов в присутствии только собирателей, тиосульфата натрия концентрацией 700 мг/л, а также в комбинации. Перемешивание реагентов с минералом проводилось на магнитной мешалке в течение 5 минут для модификатора и 15 минут для собирателя. Далее материал также пропускался через фильтровальную бумагу с дальнейшей сушкой в эксикаторе.

**Съемка ИК спектра.** В данной работе использовался ИК-спектрометр Specord M-80 фирмы Carl Zeiss. Это устройство, типичное для лабораторных исследований, позволяет регистрировать спектры в широком диапазоне волновых чисел ( $200-4000\text{ см}^{-1}$ ). Разрешение  $4\text{ см}^{-1}$  означает, что спектрометр способен разделять полосы поглощения, разделенные по частоте не менее чем на  $4\text{ см}^{-1}$ . Помимо режима МНПВО, прибор позволяет получать спектры "на просвет", что обеспечивает универсальность метода. Для обработки и анализа полученных данных используется специализированное программное обеспечение, например, "Soft-Spectra», которое позволяет задавать параметры измерения: диапазон сканирования, режим измерения (пропускание или поглощение), время интегрирования, ширину щели. Выбор режима пропускания обычно используется для качественного анализа – идентификации вещества по характерному спектру. Режим поглощения необходим для количественного анализа, позволяющего определить концентрацию определенного вещества в смеси, используя закон Бера-Ламберта [149-151].

ИК-спектроскопия МНПВО особенно эффективна для анализа мономинералов. Это объясняется тем, что данный метод позволяет исследовать поверхность минералов, не требуя их измельчения или растворения, что может привести к изменению их свойств. Кроме того, МНПВО идеально подходит для изучения поликристаллических образцов, так как не требует высокой степени упорядоченности кристаллической решетки.

**Расшифровка ИК спектра.** Интерпретация ИК спектров осуществляется с помощью базы данных, включающей характеристические частоты колебаний, доступной в программе "Soft-Spectra" [152-154].

### **2.2.7 Удельная поверхность**

Эффективность кондиционирования минеральной пульпы с использованием флотационных реагентов напрямую зависит от процесса адсорбции этих реагентов на поверхности минеральных частиц. Адсорбция – это процесс накопления молекул реагента на поверхности раздела фаз. Во время флотации флотационные реагенты адсорбируются не только на внешней поверхности минерала, но и во внутренней. Внутренняя поверхность минерала представляет собой сложную систему микротрещин, пор различного размера и формы, капилляров и других дефектов кристаллической решетки. Эти микроскопические структуры существенно увеличивают общую площадь поверхности, доступную для взаимодействия с флотационными реагентами.

1. Удельная поверхность сульфидных минералов определена экспериментальным методом, которая проведена при низкотемпературной адсорбции (БЭТ). Этот метод основан на измерении количества азота, адсорбированного на поверхности образца при температуре жидкого азота. Эксперименты проводились на автоматизированной установке Nova 1200e от Quantachrome Instruments (США), которая обеспечивает высокую точность и воспроизводимость результатов. Эта установка позволяет анализировать образцы массой всего в несколько граммов, а также имеет широкий диапазон измерения удельной поверхности – от 0,01 м<sup>2</sup>/г до более чем 2000 м<sup>2</sup>/г [138, 155].

Удельная поверхность определена на образцах сульфидных минералов массой в 5,00 г, которые предварительно были истерты до аналитической крупности (-0,044+0 мм). Такая тонкость помола необходима для обеспечения достаточного контакта азота со всей поверхностью образца и получения достоверных результатов.

### **2.2.8 Адсорбционный метод исследования**

Адсорбционные методы исследования проводились на минералах с использованием собирателей и измерением остаточной концентрации на УФ-спектрометре [156]. Адсорбция – это процесс, при котором молекулы собирателя из раствора закрепляются на поверхности минерала, формируя адсорбционный слой. Этот процесс является ключевым

этапом в обогащении полезных ископаемых, так как он определяет избирательность и эффективность флотации. Целью исследования является изучение закономерностей адсорбции собирателей на поверхности минералов с различными химическими и структурными свойствами. Особое внимание уделено определению кинетики адсорбции, а также количественному анализу остаточной концентрации собирателя в растворе.

#### **Методика исследования**

Образцы минералов предварительно измельчались и классифицировались до крупности  $-0,044+0,010$  мм.

Использовались сульфгидрильные собиратели такие как бутиловый ксантогенат, ДТФ и ИТК. Концентрация собирателей составила  $10^{-4}$  моль/л. Для достижения  $pH=8,5$  применен  $Ca(OH)_2$ .

Пирит массой 0,5 г помещался в трубку Халимонда с дальнейшим добавлением смеси сульфгидрильных собирателей и перемешивался с помощью магнитной мешалки в течение 15 минут. Далее по окончании проведения беспенной флотации камерный продукт фильтровался через фильтровальную бумагу для удаления тонких частиц минерала.

Концентрация собирателя в растворе определялась с помощью ультрафиолетового (УФ) спектрометра. УФ-спектрометрия позволяет количественно определить остаточную концентрацию собирателя в растворе благодаря его характерным пикам поглощения в УФ-диапазоне с помощью построенного градуировочного графика в программе «Concentration».

Полученные данные дают представление о механизмах взаимодействия собирателей с минералами, что важно для разработки более эффективных реагентных режимов.

#### **2.2.9 Сканирующая электронная микроскопия**

Для проведения минералогического анализа исследуемых образцов и продуктов переработки применялся сканирующий электронный микроскоп SEM Quanta 600 (рисунок 2.9 и 2.10), оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа EDAX. С помощью автоматизированного минералогического анализа были выполнены следующие задачи:

1. определение химического состава минеральных фаз;
2. определение минерального состава проб;
3. определение гранулометрического состава рудных минералов – антимонита, арсенопирита, пирита;



Рисунок 2.9 – Сканирующей электронной микроскопии SEM Quanta 600

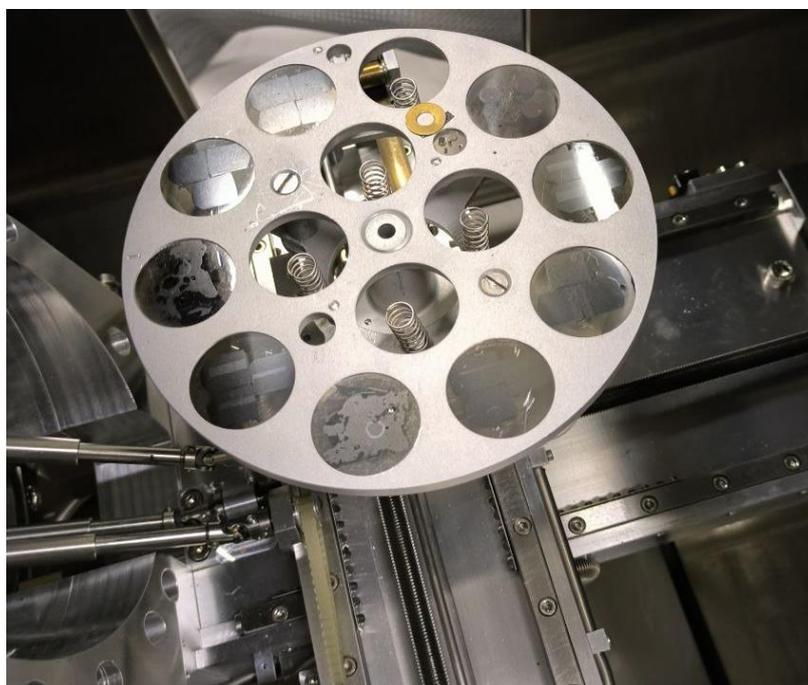


Рисунок 2.10 – Столик-держатель образцов электронного микроскопа Quanta 600

### **Подготовка образцов и проведение анализа**

Для подготовки брикетов, предназначенных для автоматизированного минералогического анализа, предварительно отобранные образцы смешивали с

порошкообразным графитом. Это позволяет предотвратить образование флокул, возникающих вследствие электростатического заряда частиц. Затем смесь помещали в форму диаметром 30 мм и пропитывали эпоксидной смолой EpiFix (производства компании Struers). Процесс пропитки выполнялся под вакуумом с использованием импрегнатора, что обеспечивало равномерное распределение смолы и исключение воздушных включений, способных повлиять на качество брикетов (рисунок 2.11 и 2.12).



Рисунок 2.11 – Импрегнатор для холодной запрессовки проб CitoVac фирмы «Struers»

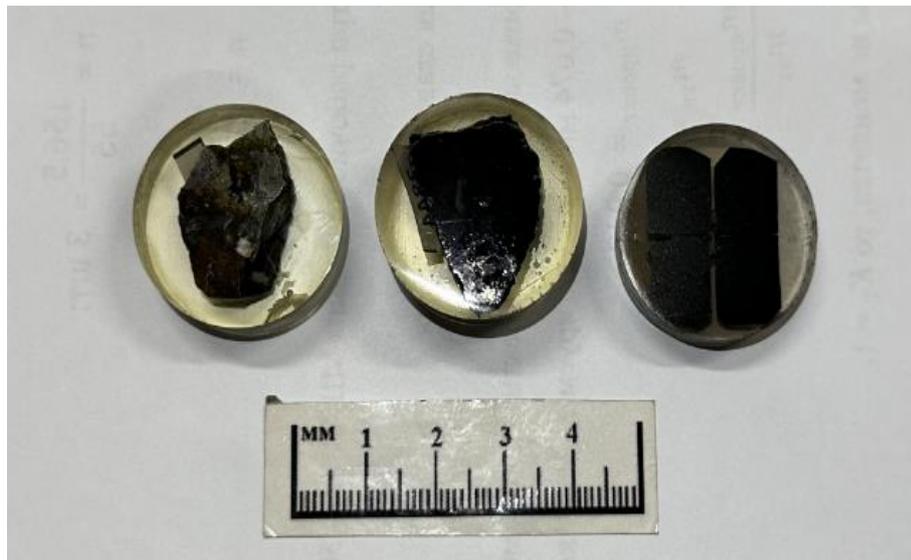


Рисунок 2.12– Примеры подготовленных брикетов для анализа

После полного отверждения брикеты шлифовались и полировались до достижения необходимого качества поверхности минералов. Эти операции проводились на

шлифовально-полировальном станке с использованием дисков с алмазным и тканевым покрытиями, с алмазными и кремниевыми суспензиями на водной основе (рисунок 2.13).



Рисунок 2.13 – Шлифовально-полировальный станок RotoPol 35 с держателем образцов PmdForce 20 от компании Struers.

Подготовленные брикеты покрывались углеродным слоем толщиной не менее 10 нм для предотвращения зарядки поверхности в ходе анализа с использованием системы напыления углерода SPI (рисунок 2.14).



Рисунок 2.14 – Система напыления углерода SPI

### 2.2.10 Рентгенофлюоресцентная спектроскопия

Количественный анализ продуктов выполнен с помощью рентгенофлюоресцентного анализатора на ElvaX Light SDD

Рентгенофлюоресцентный спектрометр (РФС) представляет собой высокотехнологичное устройство, предназначенное для анализа элементного состава различных материалов. Принцип его работы основан на использовании характеристического рентгеновского излучения, которое возникает в результате облучения атомов исследуемого образца тормозным рентгеновским излучением. Когда атомы вещества подвергаются воздействию рентгеновских лучей, они могут выбрасывать электроны из своих внутренних оболочек, что приводит к образованию вторичного флуоресцентного излучения. Это излучение, в свою очередь, содержит информацию о наличии и концентрации различных химических элементов в образце.

Каждый химический элемент имеет уникальный энергетический спектр характеристического излучения, что позволяет с высокой точностью идентифицировать его присутствие в исследуемом материале. Спектрометр «ElvaX» Light SDD является одним из таких приборов, который предназначен для регистрации рентгеновских флуоресцентных спектров, измерения энергии и интенсивности линий флуоресценции, а также для последующей идентификации элементного состава образцов.

Диапазон измеряемых энергий рентгеновского излучения в данном спектрометре составляет от 1,0 до 30,0 кэВ, мощность рентгеновской трубки с шагом в 0,1 кВ равна 4-50 кВ, а диапазон тока составляет от 0 до 100 мкА с шагом 0,2 мкА что делает его эффективным для анализа широкого спектра материалов, включая как легкие, так и тяжелые элементы. Важно отметить, что результаты, полученные с помощью РФС (рисунок 2.15), могут быть использованы для различных целей, таких как контроль качества, исследование материалов, а также в научных исследованиях.



а)

б)

Рисунок 2.15 – Рентгенофлуоресцентный спектрометр

### 2.2.11 Лабораторные технологические исследования на руде

#### Рудоподготовка

Подготовка проб – важный этап в любом геологоразведочном или горнодобывающем проекте. Точность анализа напрямую зависит от качества подготовки, а это, в свою очередь, определяется используемым оборудованием и методологией. В данной работе использовалась щековая дробилка Boyd Mark III с делителем RSD и пластинчатым питателем от компании Rocklabs Ltd. Этот тип дробилок известен своей высокой производительностью и эффективностью дробления даже очень твердых пород. Ключевой особенностью модели Mark III является механизм дробления со сложным качанием щеки. Это обеспечивает более равномерное дробление материала, уменьшая вероятность образования крупных непродробленных кусков и, как следствие, повышая представительность конечной пробы. Ширина щели была установлена на 2 мм. После дробления в щековой дробилке дробленная руда поступала на делитель RSD (Rotary Sample Divider – роторный делитель проб). Руда была расквартована на 3 части пропорцией 1/2, 1/4 и 1/4. Принципиальная схема рудоподготовки, а также щековая дробилка Rocklabs Ltd представлена на рисунке 2.16 и 2.17 соответственно.

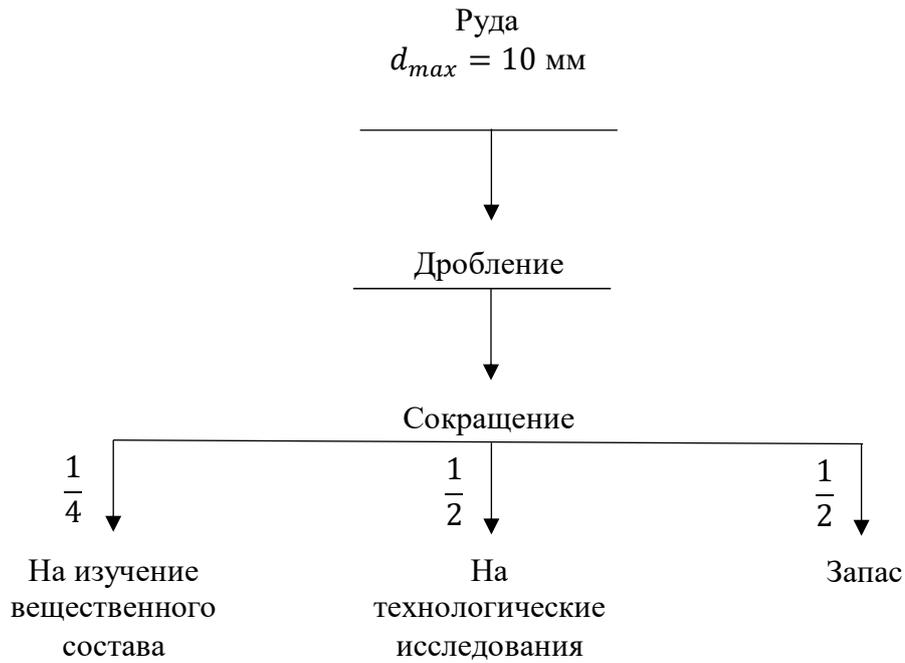


Рисунок 2.16 – Схема рудоподготовки к исследованиям



Рисунок 2.17 – Щековая дробилка Rocklabs Ltd

Руда после дробления поступила на измельчение в лабораторную шаровую мельницу с целью довести до нужной крупности для дальнейших флотационных исследований. Шаровая мельница была объемом 7 л, где соотношение Т:Ж:Ш=1:0,5:7

(рисунок 2.18). Время измельчения руды установлена посредством проведения кинетики измельчения, где было 5 точек измельчения с дальнейшей мокрой классификацией по ситам 0,071 и 0,044 мм и построением графика.

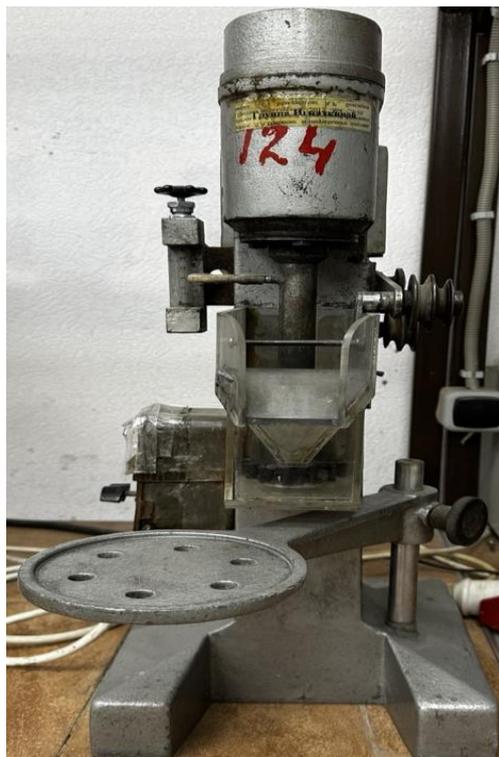


Рисунок 2.18 – Шаровая мельница «Механобр»

### **Флотация на руде**

Пенная флотация была проведена на руде в механической флотомашине «Гинцветмет» соответственно (рисунок 2.19). Флотация рудного материала – 3 л (Т:Ж=:3) и 0,5 л (Т:Ж-1:2,5) согласно методике [141].

а)



б)



Рисунок 2.19 – Лабораторные флотомашин: а – флотомашин «Механобр» для камер объемом 500 мл; б – флотомашин «Гинцветмет», где объемом камер составляет 3 л

### Выводы к главе 2

1. Комбинация этих двух методов позволяет получить комплексный анализ, дополняя качественную информацию об органических молекулах (УФ) количественной информацией о неорганических компонентах (РФА).

2. Для изучения механизма взаимодействия катионов металла с сульфгидрильными собирателями использовался метод молярных отношений, а также метод изомолярных серий Жоба. Данные методы являются инструментом исследования комплексных соединений, позволяющим определить их стехиометрический состав. В сочетании с другими методами исследования, такими как спектроскопия и потенциометрия данные методы позволяют получить более полную и достоверную информацию о свойствах комплексных соединений.

3. Для изучения поверхностных соединений собирателей и модификаторов на сульфидах применена ИК-спектроскопия. Данный метод наряду с другими спектральными методами исследования способствует более детальному изучению формы закрепления флотационных реагентов на поверхности минералов.

4. Флотационный метод исследования в трубке Халимонда и механической флотомашине позволил изучить влияние флотационных реагентов на извлечение ценных минералов и возможность его увеличения.

5. Исследования на руде и продуктах их переработки проходила с применением комплекса MLA Quanta 650. Автоматизированные системы способны обрабатывать большие объемы образцов за короткое время, что значительно увеличивает производительность исследований. Это исследование применялось для изучения вещественного состава.

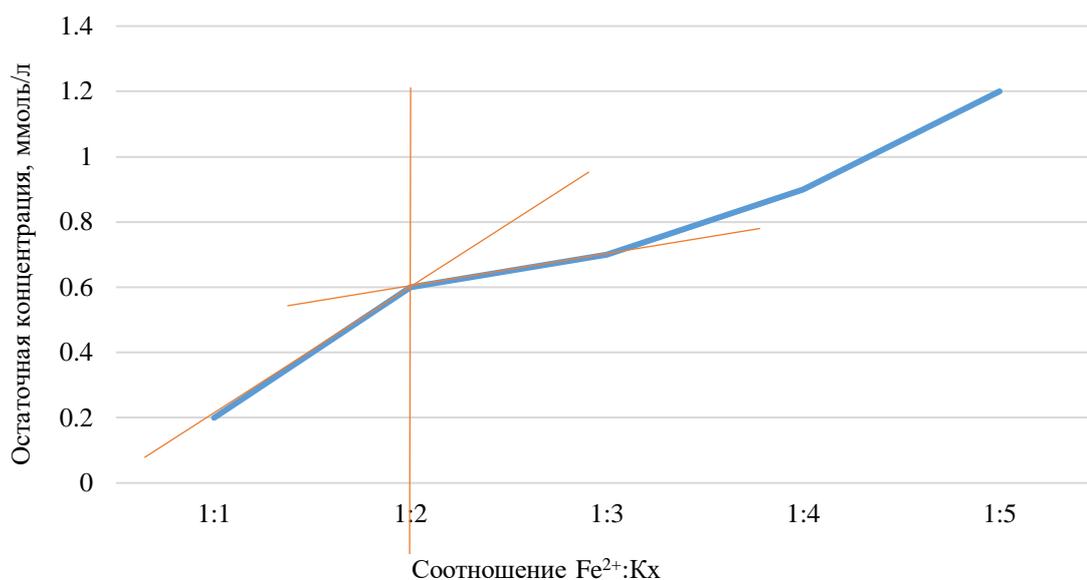
Таким образом, вышеперечисленные методы в совокупности позволяют изучить механизм взаимодействия собирателей на поверхности минералов, установления закономерностей, а также обоснования повышения контрастности технологических свойств и увеличения извлечения.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ С МОНОМИНЕРАЛАМИ СУРЬМЫ, ЖЕЛЕЗА И МЫШЬЯКА

#### 3.1 Изучение механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей с катионами $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Cu}^{2+}$

Для изучения взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью минерала проведены исследования по комплексообразованию с применением метода изомольных серий Жоба, а также молярных отношений Йоу и Джонса. В качестве объекта исследования выбраны медь, железо (II) и железо (III), а также сульфгидрильный собиратель – бутиловый ксантогенат калия.

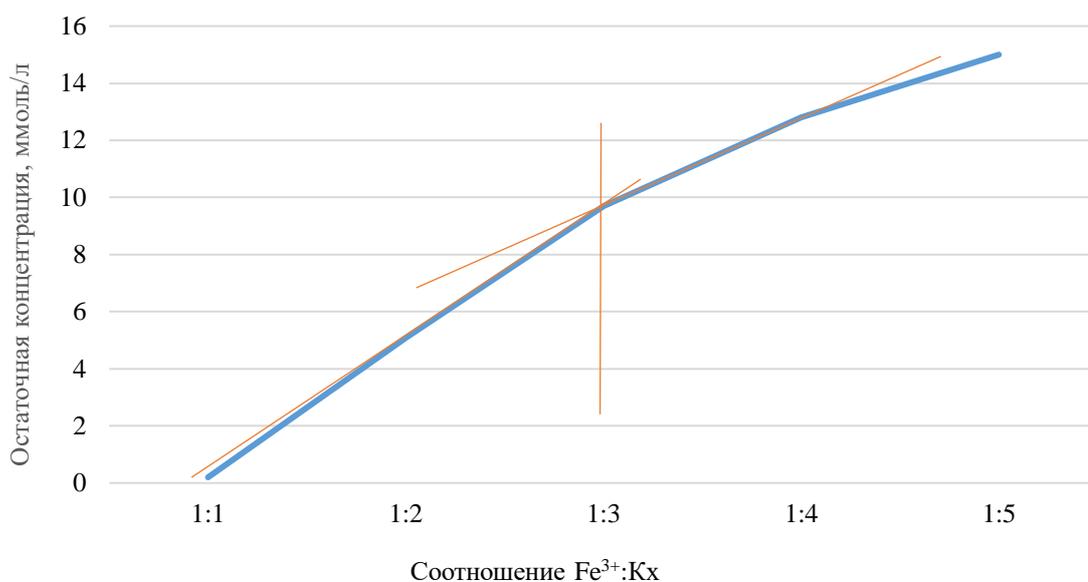
Катионы меди и железа являются активными центрами на поверхности сульфидов для взаимодействия с сульфгидрильными собирателями, кроме того, соли железа и меди применяются в качестве модификаторов в реагентных режимах. Во избежание окисления двухвалентного железа был применен буферный раствор №2 (смесь аминокусусной кислоты с хлоридом натрия в 0,1 н растворе соляной кислоты,  $\text{pH}=2,5$ ) согласно данным из справочника Лурье [157]. Зависимость остаточной концентрации бутилового ксантогената от соотношения  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Kx}]$  от приведена на рисунке 3.1. По точке перегиба на зависимости  $[\text{собиратель}]_{\text{ост}} = f([\text{Me}^{n+}]:n[\text{собиратель}])$  определено, что состав комплексов соответствует их стехиометрическому соотношению.



Условия опытов –  $C_{\text{БуТКх}} = 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-4}$  моль/л;  $\text{pH}_{\text{буферный раствор}} = 2,5$

Рисунок 3.1 – Зависимость остаточной концентрации Кх от соотношения  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Кх}]$ , где доверительный интервал равен  $\pm 1,5\%$

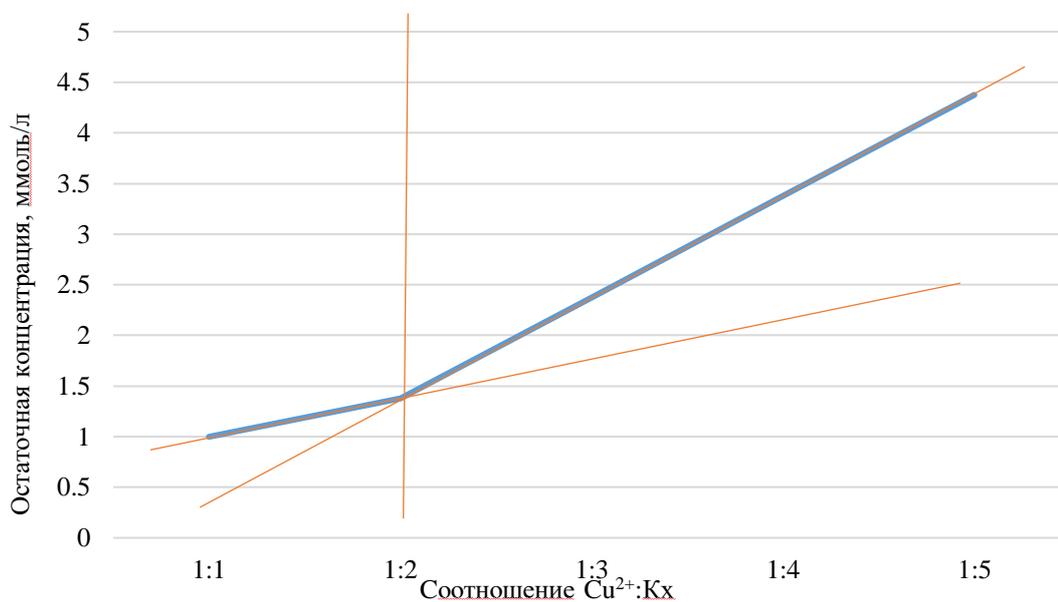
Для изучения комплексообразования железа (III), в раствор  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  для окисления железа до трехвалентного был добавлен  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Состояние валентности железа было проверено путем титрования за счет добавления окислителя пиросульфата натрия, индикатора сульфосалициловой кислоты и дальнейшим титрованием 0,1 М раствором трилон Б. Зависимость остаточной концентрации бутилового ксантогената от соотношения  $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{Кх}]$  от приведена на рисунке 3.2.



Условия опытов –  $C_{\text{БутКх}} = 10^{-3}$  моль/л,  $C_{Fe^{3+}} = 10^{-4}$  моль/л,  $H_2O_2 = 33\%$

Рисунок 3.2 – Зависимость остаточной концентрации Кх от соотношения  $[Fe^{3+}]:[Kx]$ , где доверительный интервал равен  $\pm 1,5\%$

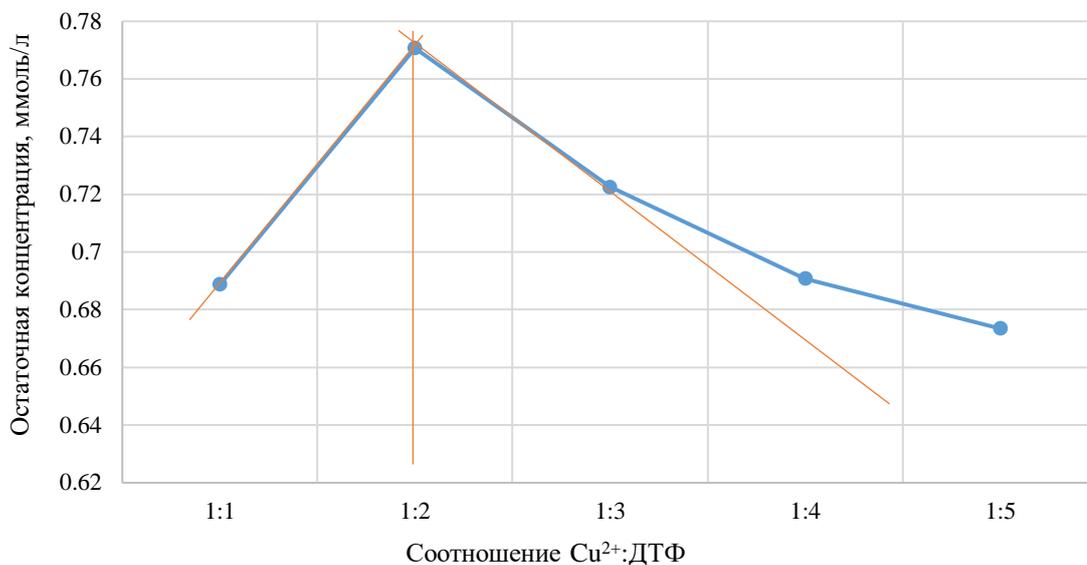
Определение комплексообразования между медью и бутиловым ксантогенатом методом молярных отношений проведен в сравнимых условиях. Зависимость остаточной концентрации бутилового ксантогената от соотношения  $[Cu^{2+}]:[Kx]$  приведена на рисунке 3.3.



Условия опытов –  $C_{\text{БутКх}} = 10^{-3}$  моль/л,  $C_{Cu^{2+}} = 10^{-4}$  моль/л

Рисунок 3.3 – Зависимость остаточной концентрации Кх от соотношения  $[Cu^{2+}]:[Kx]$ , где доверительный интервал равен  $\pm 1,0\%$

Зависимость остаточной концентрации диизобутилового дитиофосфата от соотношения  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{ДТФ}]$  приведена на рисунке 3.4.



Условия опытов –  $C_{\text{БуТКх}} = 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-4}$  моль/л

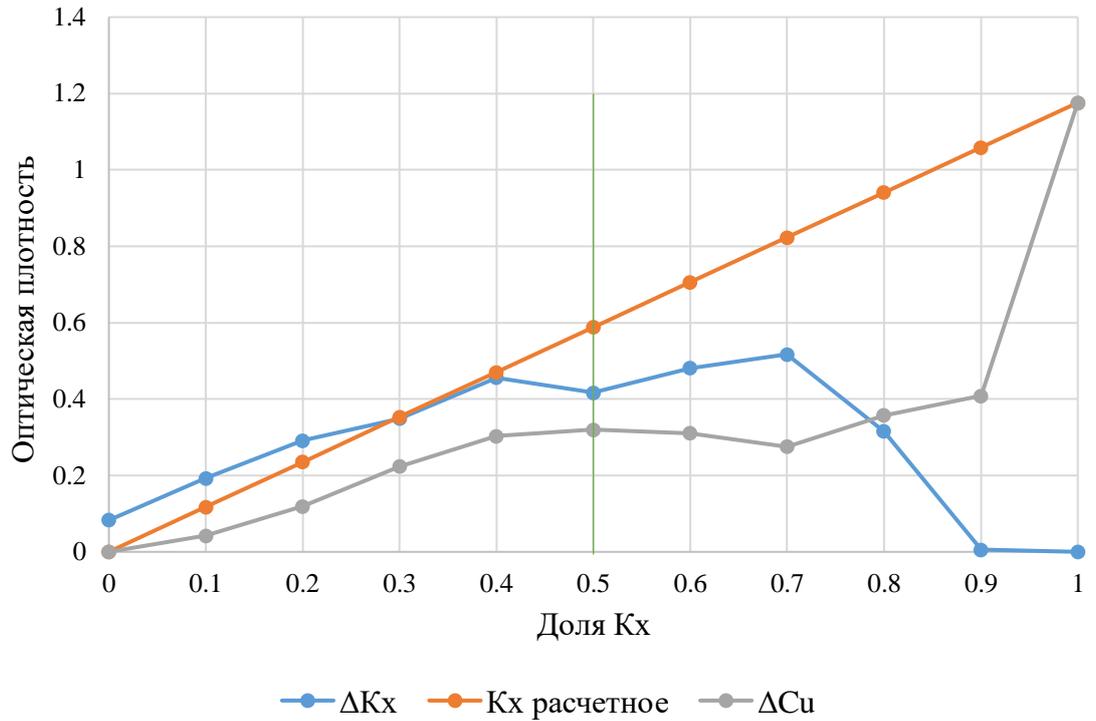
Рисунок 3.4 – Зависимость остаточной концентрации Кх от соотношения  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{ДТФ}]$ , где доверительный интервал равен  $\pm 1,2\%$

Концентрация сульфгидрильного собирателя составила  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  моль/л, растворы солей –  $10^{-4}$  моль/л, а  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 33%. Остаточная концентрация всех растворов была измерена с помощью УФ-спектрометра с помощью программного обеспечения «Concentration». Согласно полученным данным методом молярных отношений образуются следующие формы комплексных соединений:  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{OCC}_4\text{H}_9)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{PO}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{OCC}_4\text{H}_9)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{S}_2\text{OCC}_4\text{H}_9)]^+$ .

Метод изомолярных серий Жоба применяется для определения состава комплексов (координационных соединений), образующихся в растворе между металлом и лигандом. Этот метод особенно полезен, когда нужно выяснить стехиометрическое соотношение компонентов в комплексном соединении, например, в системах металл-лиганд, ион-ион, или при анализе взаимодействий белков с лигандами. Метод позволяет установить молярное соотношение компонентов в комплексе. Максимум на графике зависимости физико-химического параметра от молярной доли компонента указывает на соотношение, при котором образуется устойчивый комплекс. Для понимания стехиометрии комплекса в качестве металла была медь, а лиганда – бутиловый ксантогенат калия. Результаты оптической плотности, измеренные на УФС, приведены в таблице 3.1. Зависимость оптической плотности от доли Кх представлены на рисунке 3.5.

Таблица 3.1 – Оптическая плотность бутилового ксантогената и сульфата меди на УФС

Доля, %		Оптическая плотность Кх	Оптическая плотность CuSO <sub>4</sub>	Расчетная оптическая плотность Кх	Расчетная оптическая плотность CuSO <sub>4</sub>	Суммарная оптическая плотность комплексного соединения	ΔКх	Δ CuSO <sub>4</sub>
Кх	Сu							
0	100	-	0,083000	0	0,083000	0,083000	0,083000	-
10	90	-	0,149778	0,117600	0,074700	0,192300	0,192300	0,042521
20	80	0,010340	0,182301	0,235200	0,066400	0,301600	0,291260	0,119299
30	70	0,061504	0,186947	0,352800	0,058100	0,410900	0,349396	0,223953
40	60	0,063824	0,217146	0,470400	0,049800	0,520200	0,456376	0,303054
50	50	0,212500	0,310066	0,58000	0,041500	0,629500	0,417000	0,319434
60	40	0,257987	0,428540	0,705600	0,033200	0,738800	0,480813	0,310260
70	30	0,330973	0,572566	0,823200	0,024900	0,848100	0,517127	0,275534
80	20	0,642257	0,600443	0,940800	0,016600	0,957400	0,315143	0,356958
90	10	1,061173	0,658552	1,058400	0,008300	1,066700	0,005527	0,408148
100	0	1,176000	-	1,176000	-	1,176000	-	1,176000



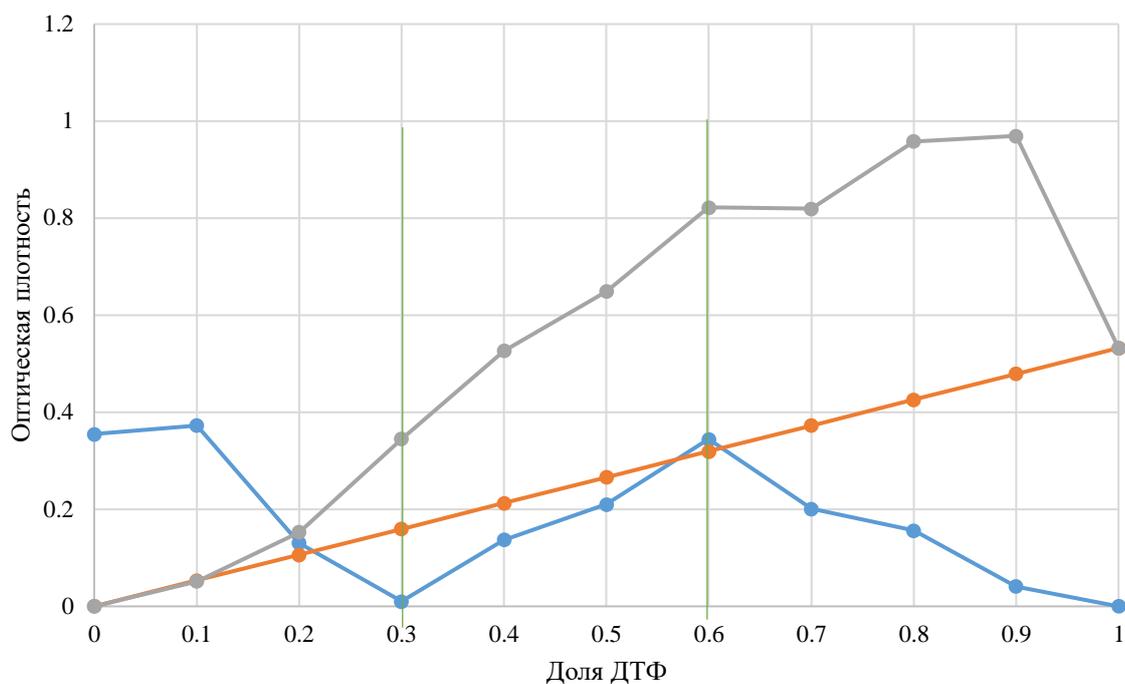
Условия опытов –  $C_{\text{БуТКх}} = 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-4}$  моль/л

Рисунок 3.5 – Зависимость доли Kx от оптической плотности, где доверительный интервал равен  $\pm 1,0\%$

Также для понимания стехиометрии комплекса с диизобутиловым дитиофосфатом в качестве металла была медь, а лиганда – ДТФ. Результаты оптической плотности, измеренные на УФС, приведены в таблице 3.2. Зависимость оптической плотности от доли ДТФ представлены на рисунке 3.6.

Таблица 3.2 – Оптическая плотность ДТФ и сульфата меди на УФС

Доля, %		Оптическая плотность ДТФ	Оптическая плотность CuSO <sub>4</sub>	Расчетная оптическая плотность ДТФ	Расчетная оптическая плотность CuSO <sub>4</sub>	Суммарная оптическая плотность комплексного соединения	ΔДТФ	Δ CuSO <sub>4</sub>
ДТФ	Cu							
0	100	0	0,354845	0	0,354845	0,354845	0,354845	0
10	90	0	0,424124	0,053237	0,319361	0,32598	0,372598	0,05153
20	80	0,259578	0,543196	0,106474	0,283876	0,390351	0,130773	0,15285
30	70	0,398144	0,753196	0,159711	0,248392	0,408103	0,009959	0,34509
40	60	0,56268	0,952371	0,212948	0,212907	0,425856	0,13682	0,52652
50	50	0,654015	1,092542	0,26186	0,177423	0,443608	0,21041	0,64893
60	40	0,80564	1,283142	0,319423	0,141938	0,461361	0,34428	0,82178
70	30	0,679882	0,29857	0,37266	0,106454	0,479113	0,20077	0,81946
80	20	0,652774	1,455417	0,425897	0,070969	0,496866	0,15591	0,95855
90	10	0,555628	1,484257	0,479134	0,035485	0,514619	0,04101	0,96964
100	0	0,532371	0	0,532371	0	0,532371	0	0,532371



Условия опытов –  $C_{\text{ДТФ}} = 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-4}$  моль/л

Рисунок 3.6 – Зависимость доли ДТФ от оптической плотности, где доверительный интервал равен  $\pm 1,0\%$

Из экспериментальных данных установлено, что взаимодействие между ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и ксантогенатом происходит согласно их эквимольным соотношениям.

Метод Жоба подходит для систем, где образуется единственный доминирующий комплекс. Если комплекс



Соотношение металл:лиганд равное 1:1 преобладает в растворе, максимум на графике будет соответствовать молярному соотношению 1:1. Это указывает на первичный этап комплексообразования, где к катиону меди координируется один ксантогенат.

Метод молярных отношений Йоу и Джонса позволяет изучать образование дополнительных комплексов при изменении концентрации реагентов. Если второй ксантогенат может присоединиться к меди, формируя комплекс:



Соотношение металл:лиганд равное (1:2), метод выявит этот процесс, так как концентрация второго лиганда может быть значительно увеличена.

В методе Жоба общая концентрация компонентов фиксирована. В этих условиях система часто ограничивается образованием самого стабильного комплекса, которым может быть 1:1 для  $\text{Cu}^{2+}:\text{Кх}$  и 1,5:1  $\text{Cu}^{2+}:\text{ДТФ}$ . Это связано с оптимизацией взаимодействий в ограниченном пространстве концентраций.

В методе молярных отношений концентрация одного из компонентов (ксантогената и ДТФ) может быть увеличена до уровня, когда формируется дополнительный комплекс (1:2). Это особенно важно в системах, где избыточный лиганд стабилизирует многокоординационные комплексы.

Комплексы меди и ксантогенатов имеют разные константы стабильности. Первый комплекс обычно образуется первым и является термодинамически предпочтительным при низких концентрациях лиганда. Выявлено два пика на зависимости «медь с ДТФ» по методу Жоба (рисунок 1, г), что указывает на образование нескольких сложных комплексных соединений при соотношении  $[\text{Cu}]:[\text{ДТФ}] = 0,3:0,7$  (1:2) и  $0,6:0,4$  (1,5:1).

Окислительно-восстановительные процессы также могут влиять на образование комплексов. Например, в методе молярных отношений избыток ксантогената может приводить к образованию диксантогенидов или других продуктов реакции, которые участвуют в образовании комплекса 1:2. Различие в результатах двух методов связано с их природой.

Наличие группы  $\text{ОН}^-$  группы в комплексе меди, вполне возможно в зависимости от условий эксперимента, таких как:

#### 1. рН раствора:

При  $\text{pH} > 6$  в системе может присутствовать значительное количество  $\text{ОН}^-$  ионов, которые способны координироваться с  $\text{Cu}^{2+}$ , конкурируя с лигандом (ДТФ). Например, может образовываться смешанный комплекс типа  $[\text{Cu}(\text{DTF})_x(\text{OH})_y]$ , где  $x+y$  зависит от стехиометрии.

#### 2. Гидролиз меди:

В водном растворе  $\text{Cu}^{2+}$  склонен к гидролизу:  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$ , что приводит к формированию комплексов с  $\text{ОН}^-$  группами.

#### 3. Особенности взаимодействия ДТФ с медью:

ДТФ может образовывать устойчивые комплексы с медью, но если  $\text{ОН}^-$  группа присутствует в избытке, возможно частичное замещение лиганда на  $\text{ОН}^-$ , особенно при  $x:y \approx 0,6:0,4 = x:y$  (по данным изомолярных серий).

Метод Жоба отражает поведение системы при фиксированной суммарной концентрации, выявляя наиболее стабильный и преобладающий комплекс (1:1) и (1,5:1).

Формы образованных комплексных соединений:  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{OCC}_4\text{H}_9)]$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{S}_2\text{PO}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2)]$  и  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{S}_2\text{PO}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2]$ .

Метод молярных отношений учитывает возможность образования дополнительных комплексов при варьировании концентрации компонентов (1:2).

Оба результата не противоречат друг другу, а подчеркивают динамику комплексообразования в системе медь-ксантогенат. Они дополняют друг друга, давая более полную картину химического взаимодействия.

### 3.2 Изучение структуры осадков, образовавшихся в результате взаимодействия собирателей с катионами железа в объеме

Осадки, которые были образованы в результате взаимодействия железа (II) и (III) с бутиловым ксантогенатом калия были изучены с помощью инфракрасной спектроскопии. Описание полученных осадков, которые были высушены в чашке Петри на воздухе, а также в виде раствора приведены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Характеристика сухих осадков

Малорастворимое соединение (осадок)	Цвет	Морфологическое описание, особенности
Fe (II)- бутиловый ксантогенат	рыжий	мелкий
Fe (III) - бутиловый ксантогенат	рыжий	мелкий

Таблица 3.4 – Качественное описание раствора и осадков в растворе

Собиратель	Железо (II)	Железо (III)
Бут.Кх	Раствор темно-коричневого цвета	раствор темно-коричневый, осадок хлопьями черного цвета

Согласно полученным результатам ИК-спектрометрией было выявлено, что образуется слабая интенсивность связи между железом и ксантогенатом, полученных в условиях опыта, в отличие от ИК-спектров сравнения (3, 4 и 5) (рисунок 3.7).

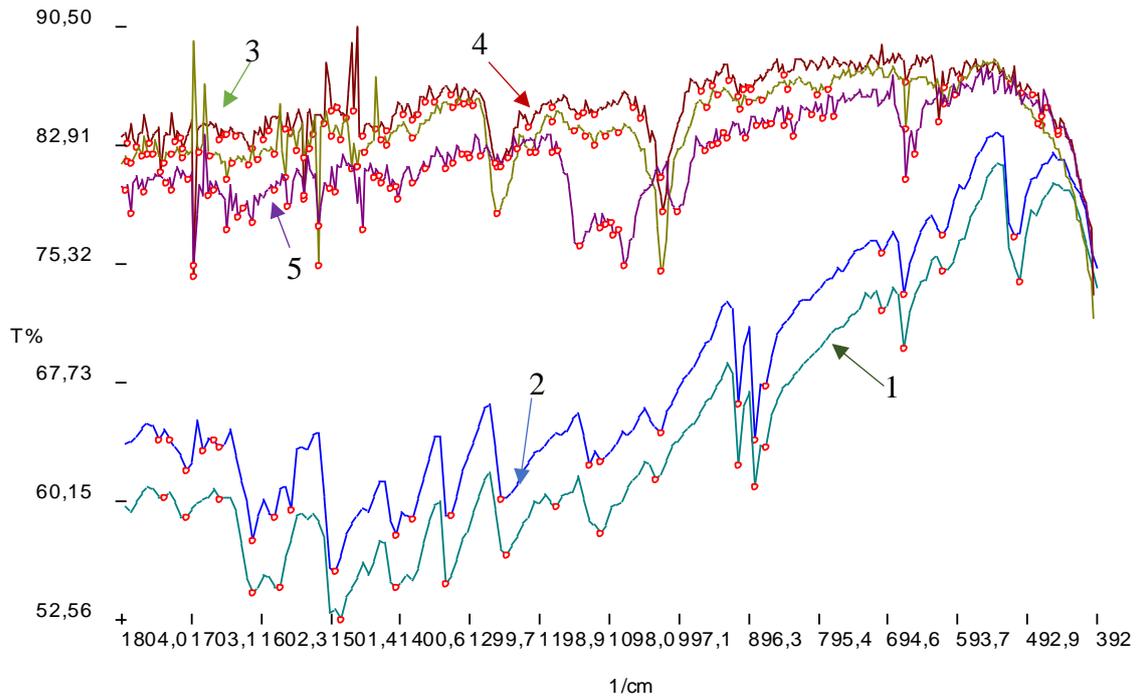


Рисунок 3.7 – ИК спектры растворов №1 и №2 с наложением спектров, где 1 –  $\text{Fe}^{3+}:\text{Кх}=1:3$ ; 2 –  $\text{Fe}^{3+}:\text{Кх}=1:5$   
 ИК спектры сравнения 3 –  $\text{Fe}(\text{БугКх})_3$ ; 4 –  $\text{Fe}(\text{БугКх})_2$ ; 5 – пленка раствора бутилового ксантогената 0,1%

Также на рисунках 3.8 и 3.9 представлены спектры осадков солей железа (II) и (III) с бутиловым ксантогенатом без наложения спектров сравнения.

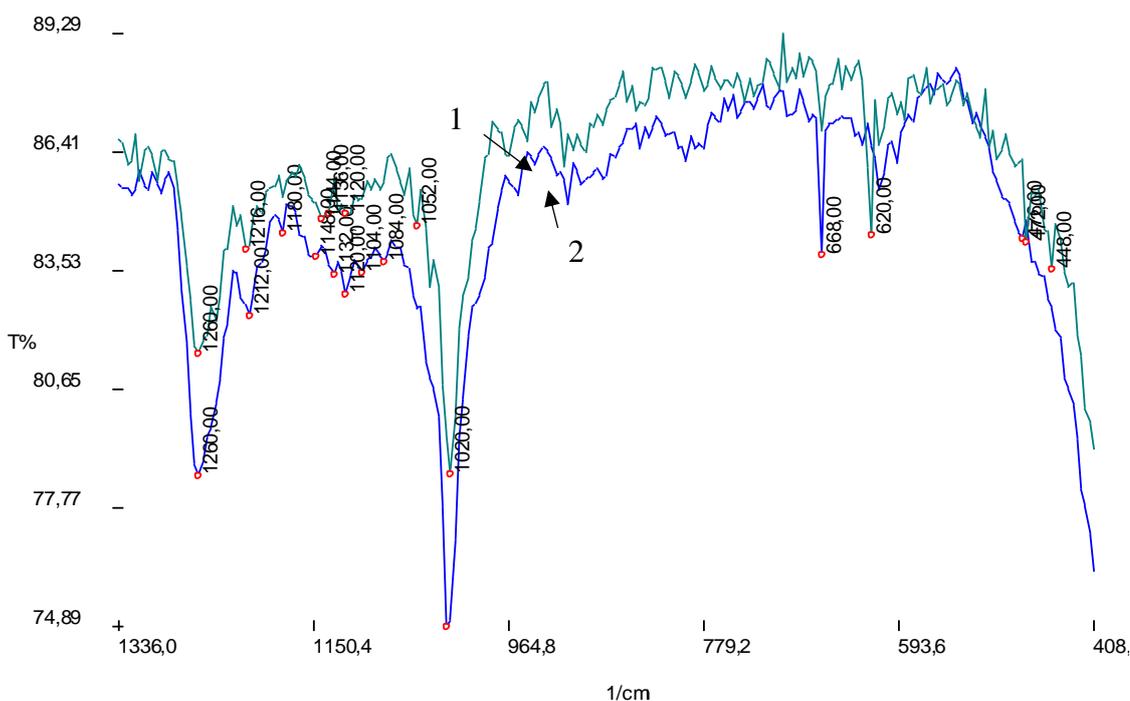


Рисунок 3.8 – ИК спектры осадков бутилового ксантогената и солей сульфата железа, где 1 –  $\text{Fe}^{2+}$ , 2 –  $\text{Fe}^{3+}$

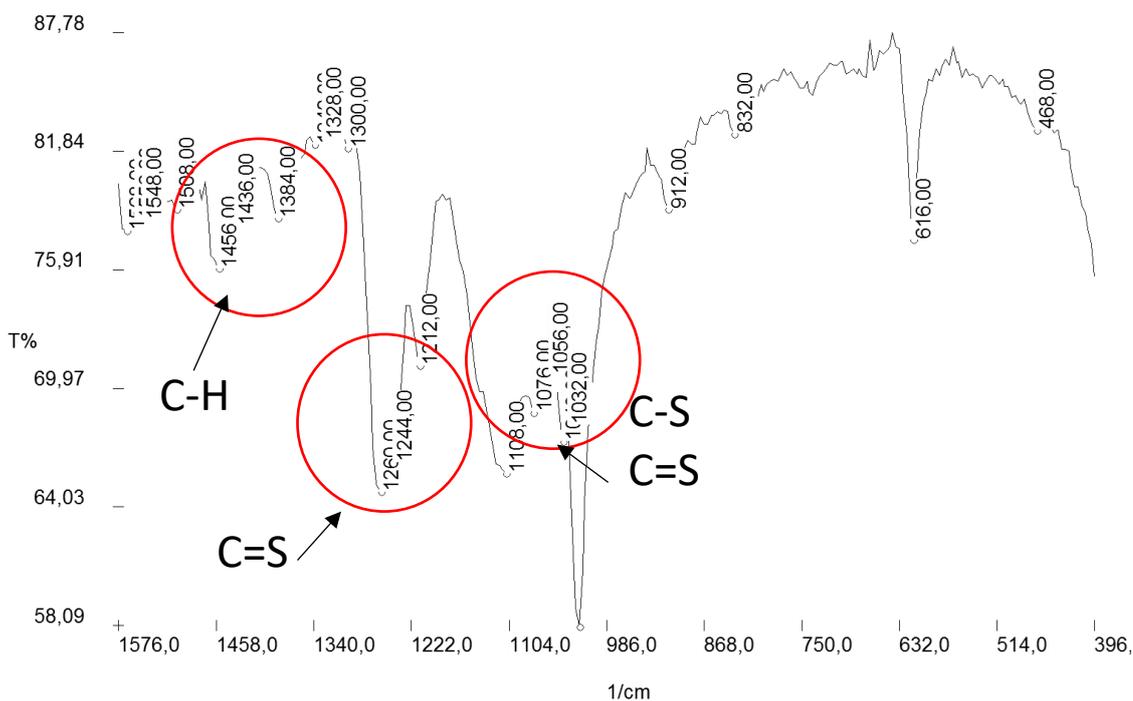


Рисунок 3.9 – ИК спектр трехвалентного железа с характерными полосами бутилового ксантогената

На рисунке 3.9 наблюдаются 2 совпадающие полосы, соответствующие  $1256$  ( $1260$ )  $\text{cm}^{-1}$  C-O (диксантогенид) и  $1020$   $\text{cm}^{-1}$  C-S (ксантатная группа). В пленках присутствует бутиловый ксантогенат, но он не является основным компонентом состава комплекса.

Применение буферного раствора для трехвалентного железа отрицательно влияет на соединение железа с бутиловым ксантогенатом. В таблице 3.5 приведены данные по волновому числу осадков как для  $Fe^{2+}$  так и  $Fe^{3+}$ .

Таблица 3.5– Характеристика волновых чисел осадков железа (II) и (III)

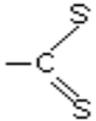
Осадок, минерал	Бутиловый ксантогенат		Осадок, минерал	Бутиловый ксантогенат	
	волновое число, $cm^{-1}$	связь		волновое число, $cm^{-1}$	связь
$Fe^{2+}$	<b>1256 (с.)</b> 1020 (с.) 910 (сл.) <b>660 (сл.)</b> 620 (ср.) 472 (ср.) 450 (ср.)	O-C	$Fe^{3+}$	<b>1256 (с.)</b> 1020 (с.) 910 (сл.) 795 (ср.) <b>660 (ср.)</b> 620 (сл.)	O-C
		C=S			C=S
		O-C-			C-S
		S			S-C=O
		C-S			C-S
		S=C-			C-S
		S			S-C-S
		S-S			S-C-S
S-S					

Для сравнения полученных спектров комплексных соединений железа с бутиловым ксантогенатом, в таблице 3.6 приведена характеристика ИК-спектра сульфгидрильного собирателя – бутилового ксантогената.

Таблица 3.6 – Характеристика ИК-спектра бутилового ксантогената

Волновое число, $cm^{-1}$	Характер полосы поглощения	Тип колебания	Идентификация
1	2	3	4
3600-3100 3475	Широкая, очень слабая	Валентные OH	Связанный гидроксил
2960, 2922,2871	Широкая, средняя	Валентные CH	Углеводородный радикал
2390-2300 2330	Широкая, попеременная	Валентные C-O	$CO_3$
1700-1550 1627	Широкая, попеременная, средняя	Деформационные OH	Связанная вода
1509	Узкая, средняя	Валентные C-O	R-O-C

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4
1462, 1410	Широкая, слабая	Деформационные C-H	Углеродородный радикал
1250	Слабая	C=S	O-C=S
1142, 1071, 996	Широкая и сильная	C-S C=S	

### 3.3 Изучение флотоактивности сульфидных мономинералов сурьмы, мышьяка и железа

Методом беспенной флотации в трубке Халимонда изучено влияние мономинералов (антимонита, арсенопирита и пирита) узкой фракции  $-0,041+0,010$  мм, где в качестве собирателя применялся бутиловый ксантогенат концентрацией  $10^{-4}$  моль/л результаты исследований представлены на рисунке 3.10.

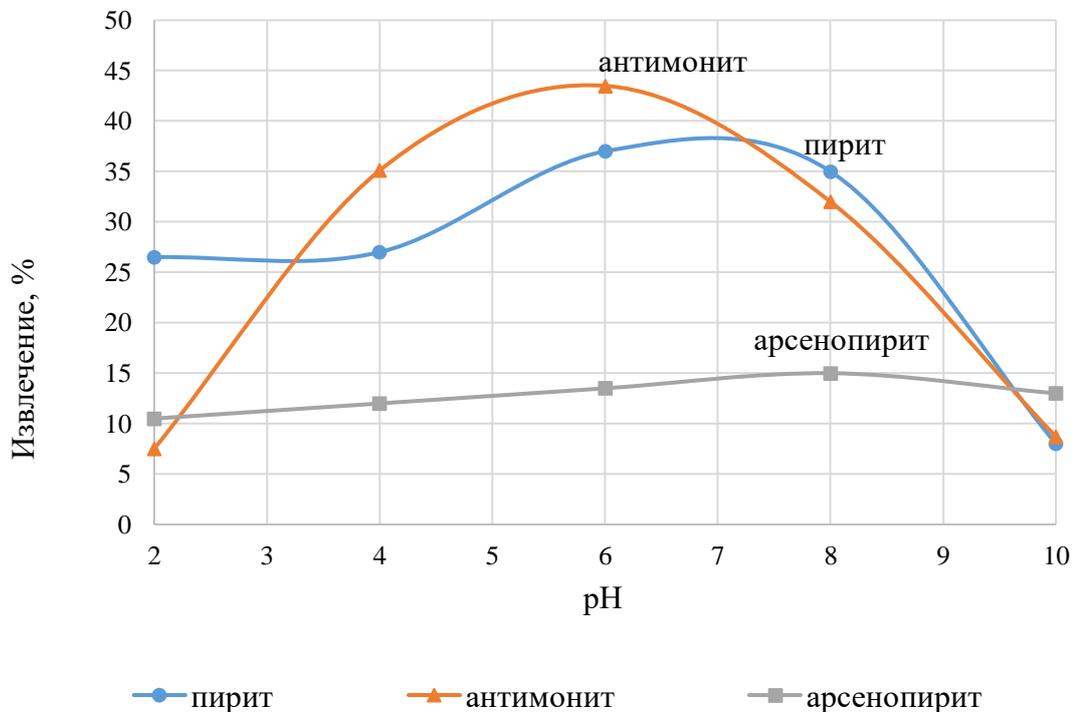


Рисунок 3.10 – Зависимость извлечения мономинералов от pH в присутствии бутилового ксантогената, где доверительный интервал равен  $\pm 1,0$  %

Как видно из рисунка 3.11 максимальное извлечение пирита достигается при диапазоне рН=6-8, антимонита – при рН=4-6, арсенопирита максимальное извлечение при рН=8.

Для изучения зависимости флотуемости антимонита сульфгидрильными собирателями от рН, проведены исследования методом беспенной флотации, где в качестве собирателей применены: бутиловый ксантогенат, ДТФ, ДИФ, ДЭДК, а также без собирателей. Результаты по извлечению представлены на рисунке 3.11.

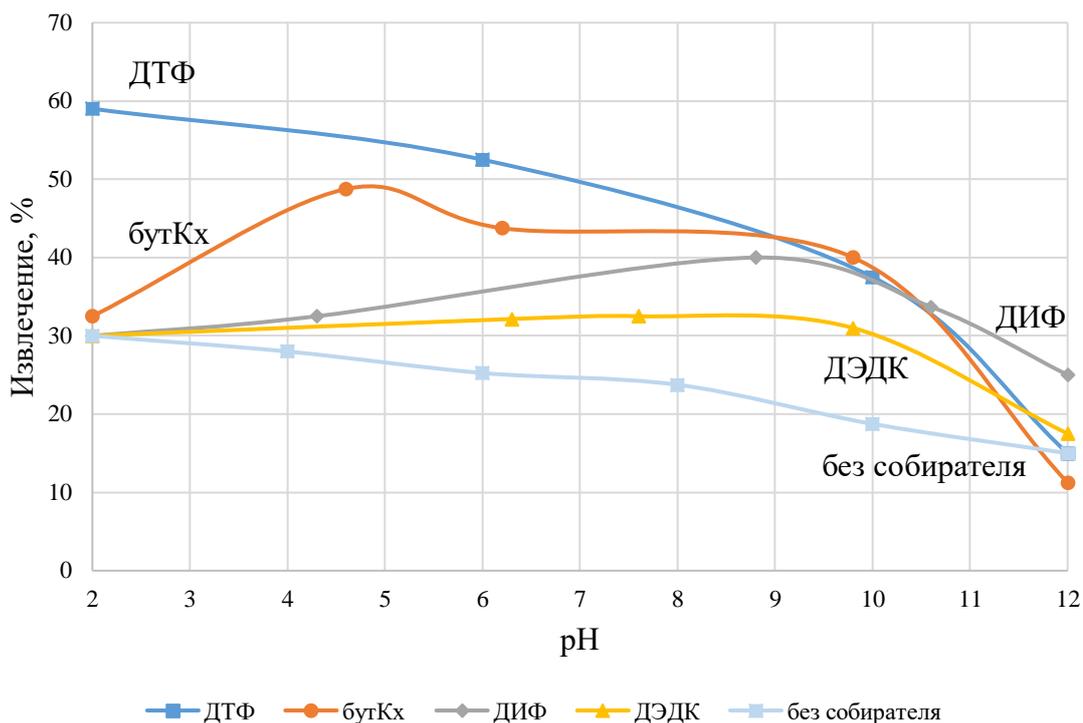


Рисунок 3.11 – Зависимость флотуемости антимонита сульфгидрильными собирателями от рН, где доверительный интервал равен  $\pm 1,5$  %

Результаты исследования показали, что даже без предварительной обработки, направленной на выравнивание окисленности поверхности минерала, трудноокисляемый антимонит поддается флотации в широком диапазоне рН=4-8 при использовании ионогенных сульфгидрильных собирателей. установлено, что наибольшее извлечение антимонита достигается с использованием ДТФ (до 60 %) при величинах рН <6, что соответствует данным из статей. [155, 158]. БутКх показывает сопоставимое с ДТФ извлечение ( $\approx 40$  %) при рН 8,5-9,5. В диапазоне рН = 9-10 ДИФ также демонстрирует извлечение на уровне 40 %. Флотуемость  $Sb_2S_3$  всеми сульфгидрильными собирателями снижается при рН > 10. Так же ДЭДК продемонстрировал наименьшее извлечение в любом диапазоне рН, что все равно оказалось ниже результатов по извлечению антимонита.

На рисунке 3.12 приведены результаты беспенной флотации в трубке Халимонда антимонита в зависимости от концентрации модификаторов с использованием сульфгидрильных собирателей (бутилкх и ДТФ), где в качестве окислителя применялся пероксид водорода, а восстановителя – тиосульфат натрия.

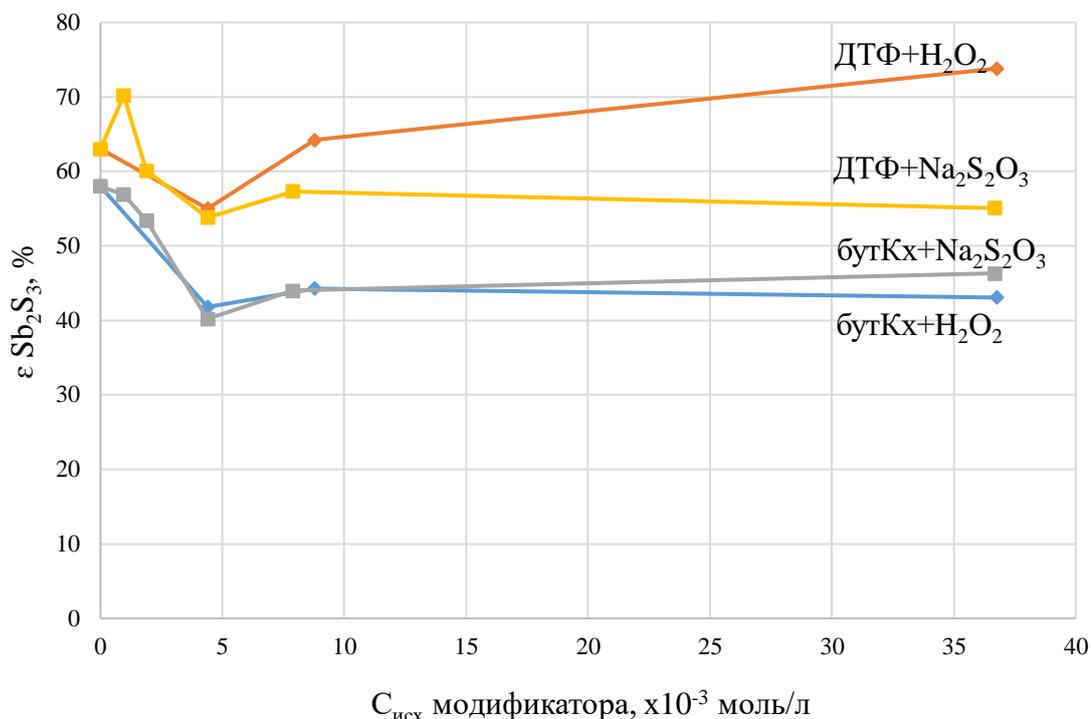


Рисунок 3.12 – Зависимость извлечения антимонита от концентрации модификаторов с собирателями, где доверительный интервал равен  $\pm 1,5$  %

Результаты беспенной флотации в трубке Халимонда антимонита с использованием сульфгидрильных собирателей (бутКх и ДТФ) от концентрации модификаторов (см. рисунок 3.12) позволили установить эффект снижения извлечения антимонита при одной и той же молярной концентрации ( $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) для разных модификаторов. Извлечение антимонита ДТФ в присутствии окислителя или восстановителя снижается меньше (с 63 % до 52 %) по сравнению с бутКх (с 58 % до 40 %). Полученные результаты беспенной флотации свидетельствуют о лучшей флотируемости антимонита собирателем ДТФ, чем бутКх, что косвенно указывает на большее гидрофобизирующее действие ДТФ по отношению к антимониту.

Реагентный режим «ДТФ+Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» демонстрирует повышенное извлечения ( $\epsilon_{Sb_2S_3} = 70$  %) при низких концентрациях, что является следствием более гидрофобного слоя при закреплении собирателя в присутствии тиосульфата натрия.

На рисунке 3.13 представлены результаты беспенной флотации в трубке Халимонда с применением БутКх и ДТФ, а также в присутствии пероксида водорода и тиосульфата натрия при концентрации  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

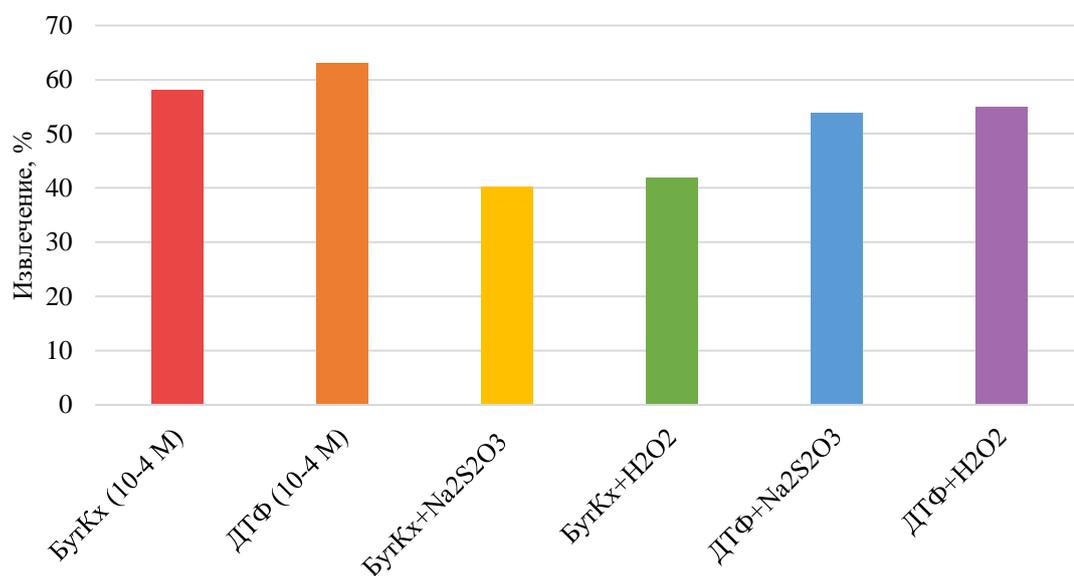


Рисунок 3.13 – Диаграмма извлечения антимонита от влияния собирателей (бутилового ксантогената и ДТФ) индивидуально и в присутствии модификаторов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (700 мг/л) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 мг/л), где доверительный интервал равен  $\pm 1,5$  %

Установлено, что краевой угол смачивания выше после обработки бутКх ( $80^\circ$ ), чем ДТФ ( $77^\circ$ ). В присутствии тиосульфата натрия гидрофобизирующая способность ДТФ сохраняется в большей мере ( $\Theta$  снижается с  $77^\circ$  до  $73^\circ$ ), чем для бутКх ( $\Theta$  снижается с  $80^\circ$  до  $70^\circ$ ). Подтверждается, что ДТФ по отношению к антимониту обладает более высокими собирательными свойствами, по сравнению с бутКх.

На рисунке 3.14 (а и б) продемонстрированы конечные рН и Eh собирателей, в присутствии модификаторов и исходные значения.

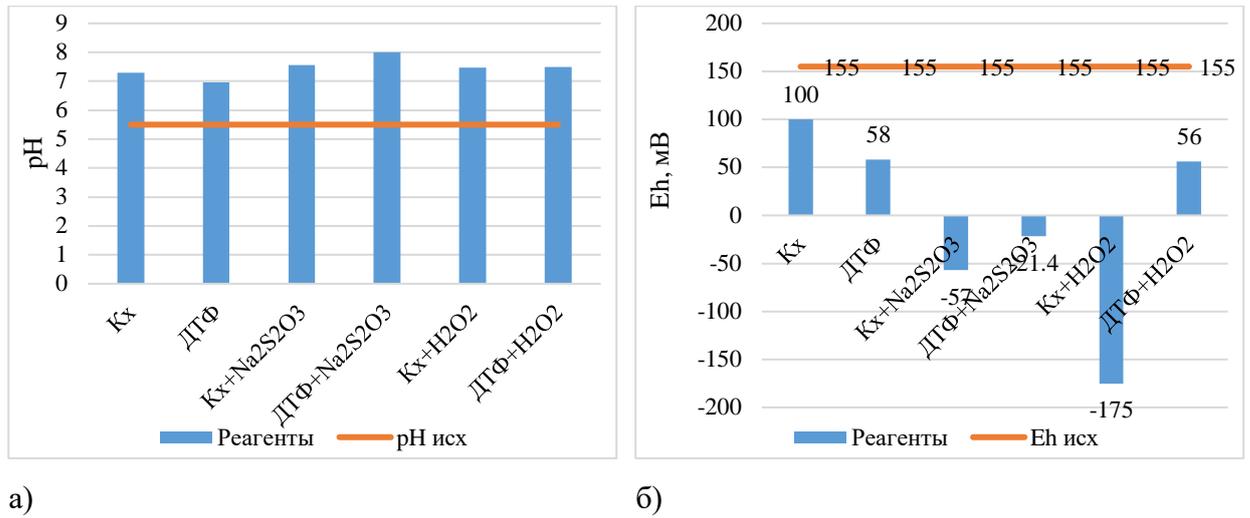


Рисунок 3.14 – Диаграмма конечных pH (а) и Eh (б) собирателей при флотации антимонита без и в присутствии пероксида водорода и тиосульфата натрия

На рисунке 3.14 представлены диаграммы, где pH равен 5,5, а Eh равен +155 мВ. При добавлении модификатора конечное значение pH значительно выше, чем исходное, а показатели ОВП в присутствии тиосульфата натрия снижаются в восстановительную область, в то время как с пероксидом водорода показатель Eh как в окислительной (для ДТФ), так и в восстановительной (БутКх) области [159] указано, что при разных спайностях, электродный потенциал минерального электрода и Eh обладает отличными друг от друга значениями.

### 3.4 Изучение смачиваемости мономинералов методом измерения краевого угла смачивания

Для изучения влияния собирателей на поверхность антимонита измерен краевой угол смачивания. Данный параметр позволяет оценить флотационные свойства мономинерала, а также гидрофобизирующие действия собирателей на поверхности аншлифа.

На рисунке 3.15 представлены результаты измерения краевого угла смачивания на шлифе антимонита с применением бутилового ксантогената и ДТФ, а также с добавлением тиосульфата натрия, где концентрация собирателей равна  $10^{-4}$  моль/л и pH=5,5. Предварительно шлиф мономинерала был обработан спиртом для того, чтобы очистить поверхность. Далее первое измерение проводилось исключительно с дистиллированной водой, чтобы зафиксировать угол наклона капли воды. Измерение проходило после 3-х минут контакта воды с поверхностью аншлифа минерала. После измерения краевого угла смачивания дистиллированной воды следующим реагентом является собиратель. Для

выявления закономерностей при флотации антимонита продолжительность обработки поверхности минерала составило 5 минут с дальнейшим измерением краевого угла смачивания.

Измерение краевого угла смачивания проводилось также в присутствии тиосульфата натрия и пероксида водорода разной концентрации, где время контакта составило 15 минут.

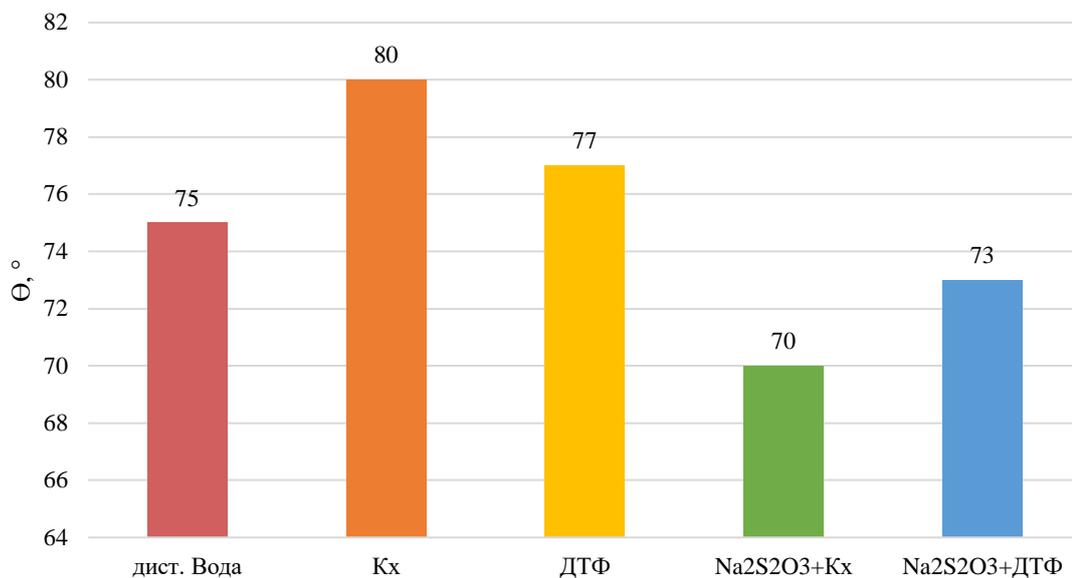


Рисунок 3.15 – Влияние собирателей в присутствии модификаторов на краевой угол смачивания антимонита,  $\Theta_{\text{ср.}} \pm 0,5$  град

Установлено, что в растворах собирателей, приготовленных на дистиллированной воде ( $\text{pH}=5,5$ ), ДТФ и БутКх создают незначительную разницу в величине краевого угла смачивания для антимонита. Однако добавление тиосульфата натрия снижает гидрофобизирующее действие собирателей, но остается достаточной для флотируемости антимонита.

### 3.5 Изучение кинетики адсорбции модификаторов на поверхности электродных потенциалов

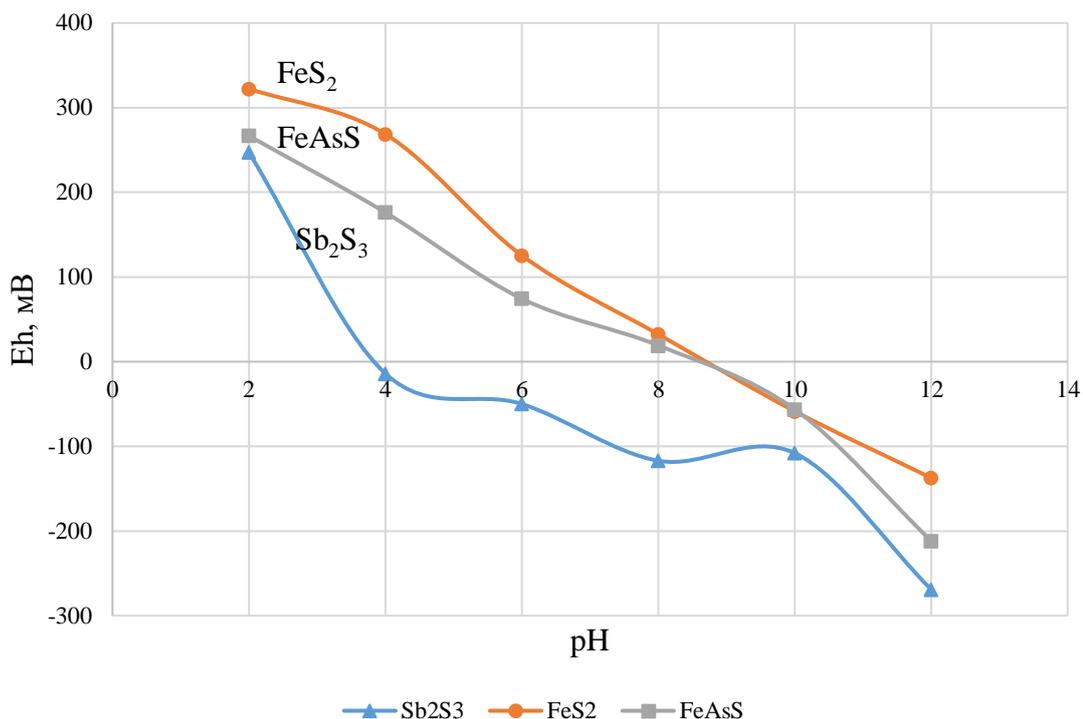


Рисунок 3.16 – Изменения электродного потенциала минеральных электродов от pH

Как видно из рисунка 3.16 при диапазоне pH=2-8 арсенопирит и пирит находятся в окислительной области от 0 до 323 мВ, начиная от pH=8 до pH=12 переходят в восстановительную область (от 0 до -210 мВ). При увеличении pH Eh антимонита постепенно переходит в восстановительную область начиная с pH=4. В диапазоне pH=2-4, потенциал снижается с 247 мВ до -14 мВ. При pH 10-12 наблюдается значительное снижение Eh с -108 мВ до -269 мВ.

На представленном рисунке 3.17 изображена зависимость окислительно-восстановительного потенциала (Eh) антимонита от концентрации различных реагентов: пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), тиосульфата натрия (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и сульфида натрия (Na<sub>2</sub>S).

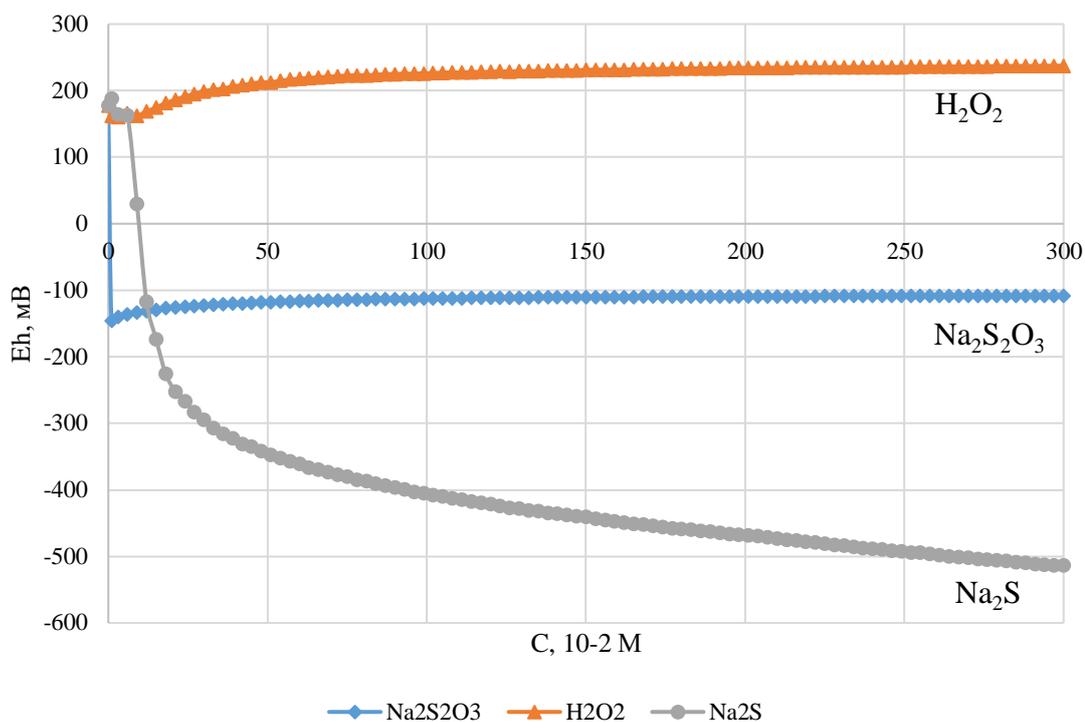


Рисунок 3.17 – Зависимость Eh антимонита от концентрации модификаторов

При добавлении пероксида водорода наблюдается высокая положительная величина Eh, около 200 мВ, которая быстро стабилизируется с ростом концентрации. Это указывает на окислительные свойства H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, способствующие увеличению окислительного потенциала антимонита.

Тиосульфат натрия проявляет умеренное восстановительное действие, снижая Eh до уровня примерно -50 мВ и удерживая его практически постоянным при увеличении концентрации. Это свидетельствует о стабилизирующем эффекте тиосульфата на потенциал антимонита.

Сульфид натрия значительно понижает Eh, достигая значений ниже -500 мВ по мере увеличения концентрации. Это объясняется сильными восстановительными свойствами сульфида натрия, который приводит к значительному смещению потенциала в отрицательную сторону.

График показывает, как разные реагенты влияют на электродный потенциал антимонита. Пероксид водорода стабилизирует антимонит в окислительном состоянии, тиосульфат натрия оказывает незначительное восстановительное воздействие, а сульфид натрия существенно снижает потенциал, способствуя сильной редукции.

### Выводы к главе 3

1. Установлено, что в ходе экспериментов с использованием метода изомолярных серий Жоба бутиловый ксантогенат образует устойчивые комплексы с ионами железа (II), железа (III) и меди. Исследования показали эквимолярные соотношения для комплексообразования, что позволяет судить о стехиометрии этих соединений. Это подтверждается данными оптической плотности, измеренной при взаимодействии  $\text{Cu}^{2+}$  с бутиловым ксантогенатом.

2. Осадки, полученные при взаимодействии бутилового ксантогената с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , были изучены методом ИК-спектроскопии. Результаты показали наличие слабой интенсивности связи между железом и ксантогенатом, а также подтвердилось незначительное различие в структуре осадков, в зависимости от валентности железа. Применение буферного раствора для  $\text{Fe}^{3+}$  снизило эффективность комплексообразования, что говорит о значительном влиянии среды на химическую структуру образующихся соединений.

3. Методом измерения краевого угла смачивания установлено, что бутиловый ксантогенат и ДТФ оказывают разные эффекты на гидрофобность поверхности антимонита. С добавлением тиосульфата натрия смачиваемость антимонита увеличивалась в случае бутилового ксантогената и уменьшалась в случае ДТФ, что свидетельствует о специфичности действия реагентов в зависимости от условий.

4. Беспенная флотация мономинералов показала, что каждый минерал имеет свой диапазон pH для максимального извлечения. Для пирита это диапазон pH 6-8, для антимонита — pH 4-6, а для арсенопирита — pH 8. При изменении pH также наблюдается переход арсенопирита и пирита из восстановительной области в окислительную, в то время как антимонит остается практически стабильным в восстановительной области кроме диапазона pH=2-4.

## ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА МОНОМИНЕРАЛАХ СУЛЬФИДОВ СУРЬМЫ, МЫШЬЯКА И ЖЕЛЕЗА

### 4.1 Кинетика флотации мономинеральной фракции

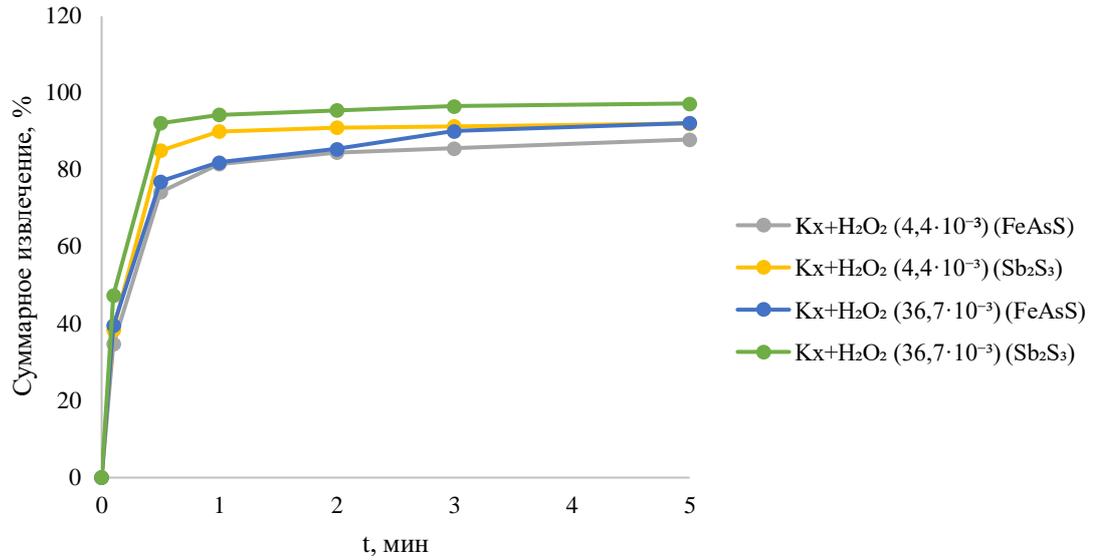
Кинетика флотации на мономинерале применяется для изучения скорости и механизма разделения частиц ценных минералов от других нецелевых минералов в процессе флотации. Анализируя кинетические параметры, такие как скорость флотации, максимальное извлечение и влияние различных реагентов, можно понять, как конкретный минерал реагирует на изменения условий процесса — pH среды, концентрацию собирателя, тип и количество реагентов.

Это позволяет оптимизировать условия флотации для каждого конкретного минерала, повышая селективность процесса и снижая затраты на реагенты. Таким образом, кинетика флотации на мономинерале является важным инструментом для улучшения технологий обогащения руд, особенно при сложных многокомпонентных системах, таких как золотосульфидные руды, где требуется эффективное разделение частиц с близкими физико-химическими свойствами.

Для изучения влияния модификаторов на флотационные свойства сульфидов, обладающих близкими флотационными свойствами проведена кинетика флотации на смесях антимонит-арсенопирит, а также антимонит-пирит.

В качестве собирателей были применены бутиловый ксантогенат и диизобутиловый дитиофосфат. Для повышения контрастности между As и Sb, выбраны модификаторы —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , с помощью которых была создана окислительная и восстановительная область. Кинетика флотации для смеси  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{FeAsS}$  с применением модификатора пероксида водорода и тиосульфата натрия в присутствии бутилового ксантогената представлена на рисунке 4.1, 4.3, а с ДТФ — 4.2, 4.4.

а)



б)

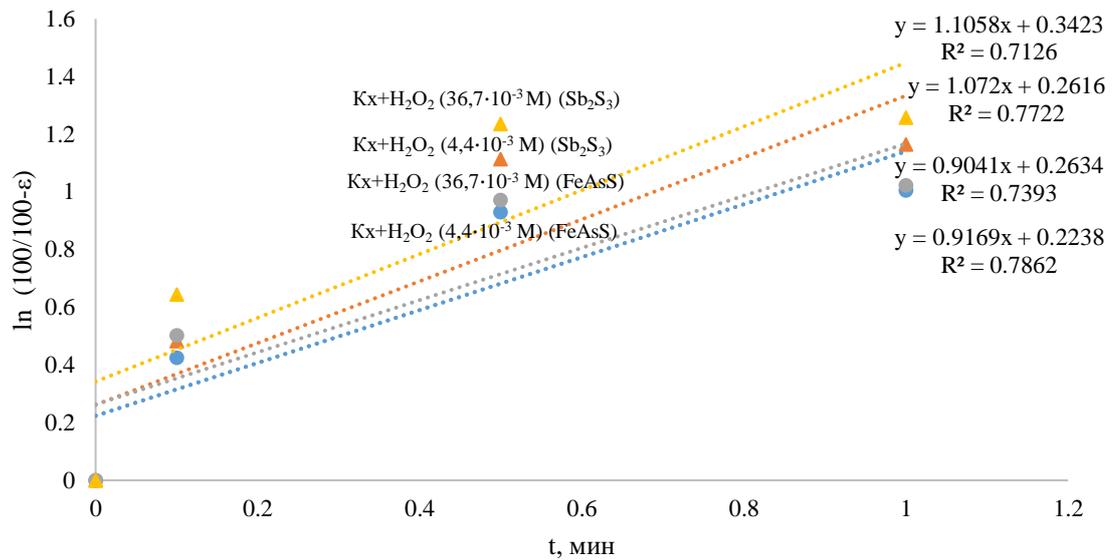
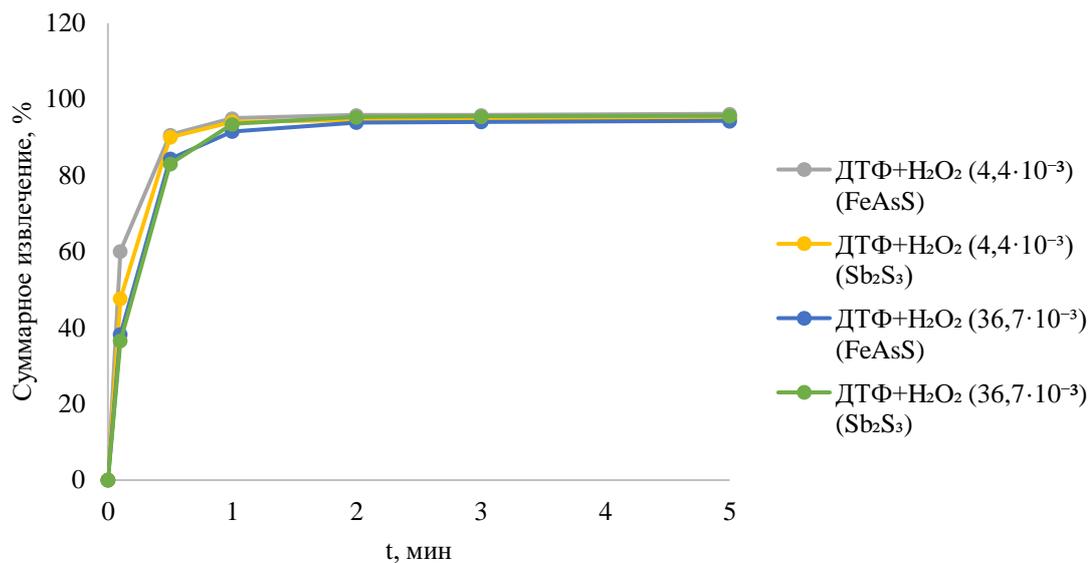


Рисунок 4.1 – Кинетика флотации смеси минералов  $Sb_2S_3 - FeAsS$  с применением бутилового ксантогената и пероксида водорода, где, а – зависимость суммарного извлечения от времени  $\varepsilon_{cp} \pm 1,0 \%$ , б – графический метод определения  $k$  (мин<sup>-1</sup>)

а)



б)

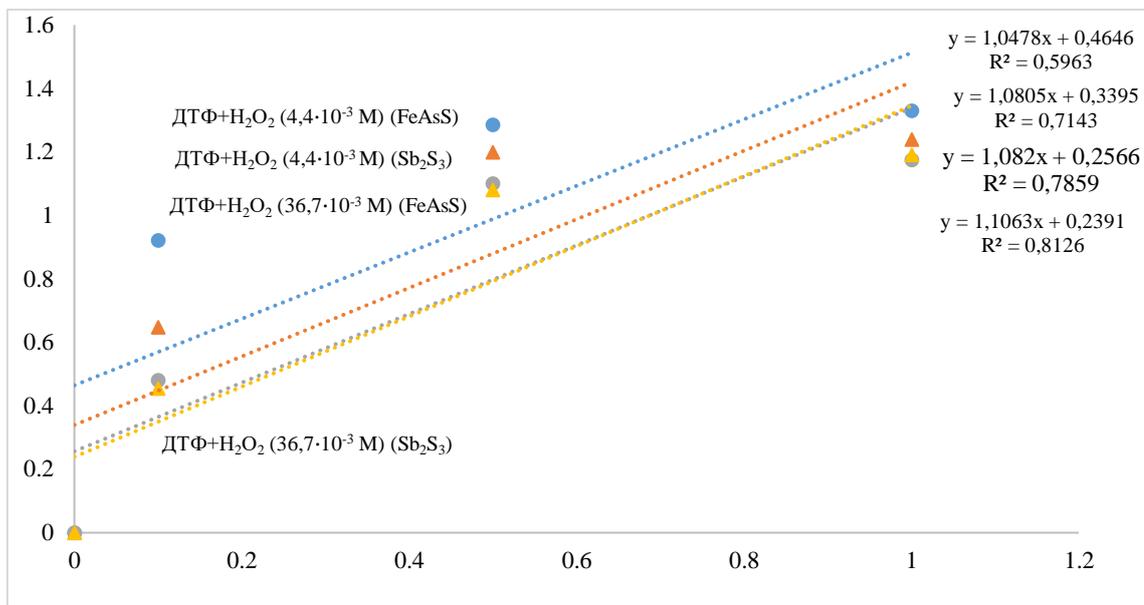
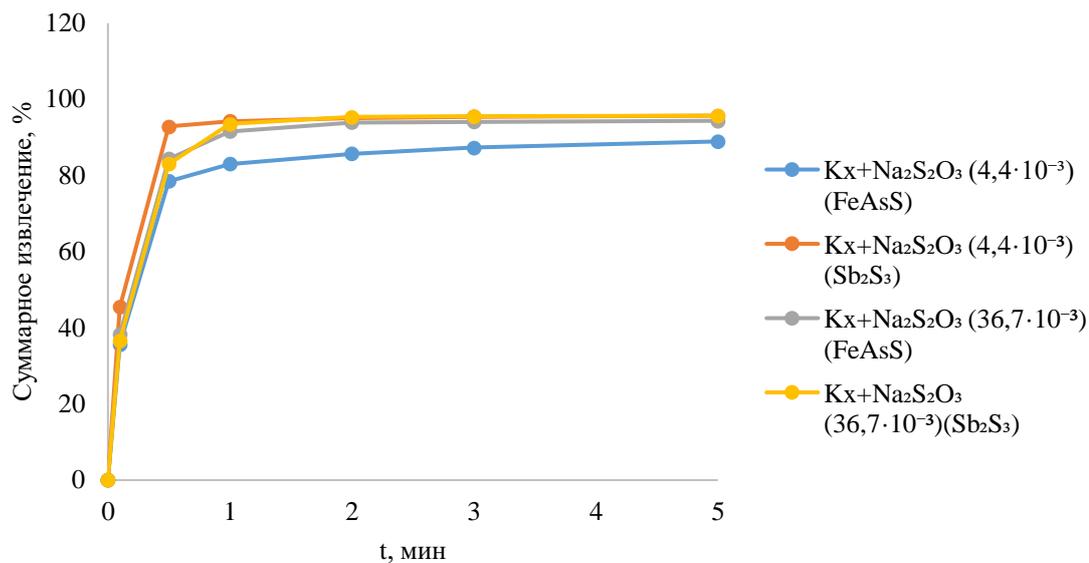


Рисунок 4.2 – Кинетика флотации смеси минералов  $Sb_2S_3 - FeAsS$  с применением ДТФ и пероксида водорода, где, а – зависимость суммарного извлечения от времени  $\varepsilon_{cp} \pm 1,0$  %, б – графический метод определения  $k$  ( $\text{мин}^{-1}$ )

а)



б)

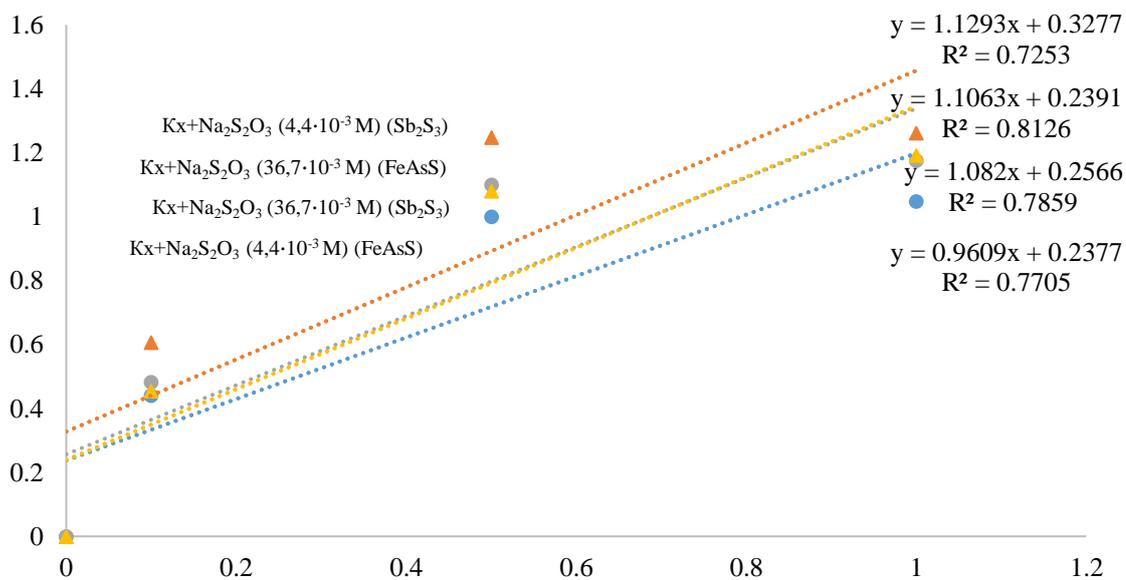
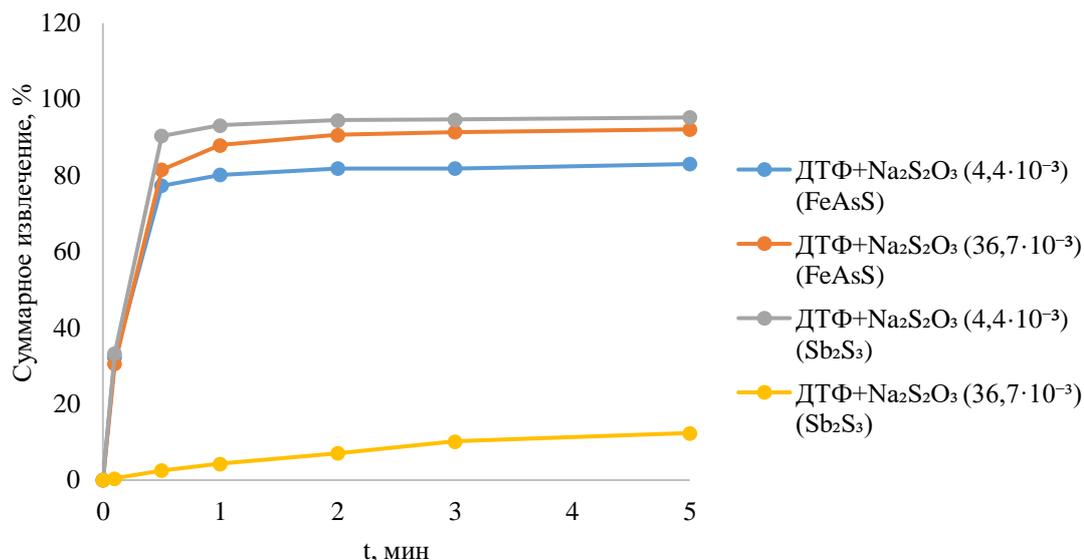


Рисунок 4.3 – Кинетика флотации смеси минералов  $Sb_2S_3 - FeAsS$  с применением бутилового ксантогената и тиосульфата натрия, где, а – зависимость суммарного извлечения от времени  $\varepsilon_{cp} \pm 1,0 \%$ , б – графический метод определения  $k$  ( $\text{мин}^{-1}$ )

а)



б)

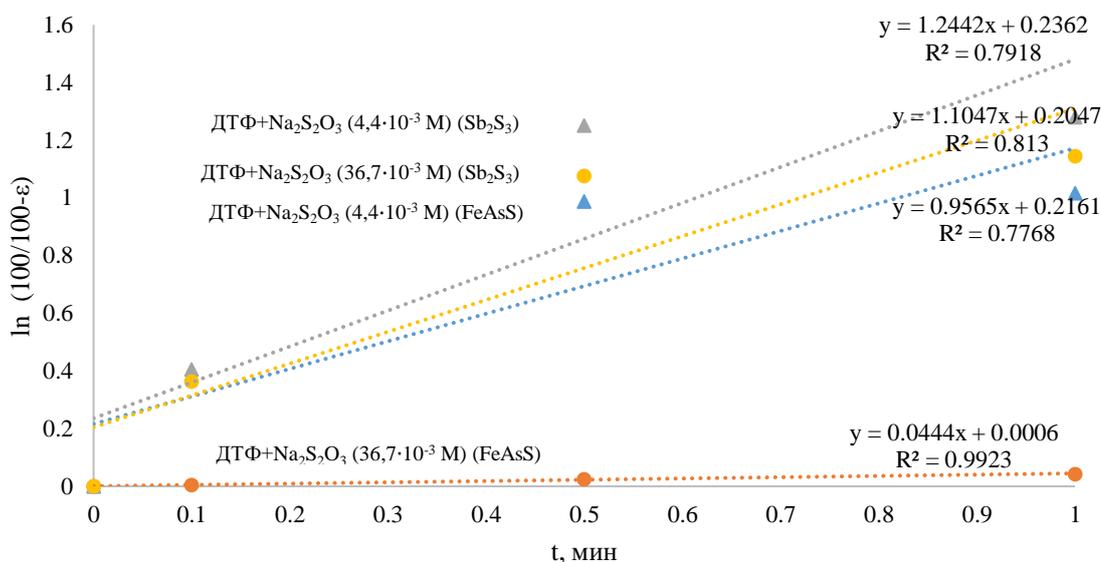
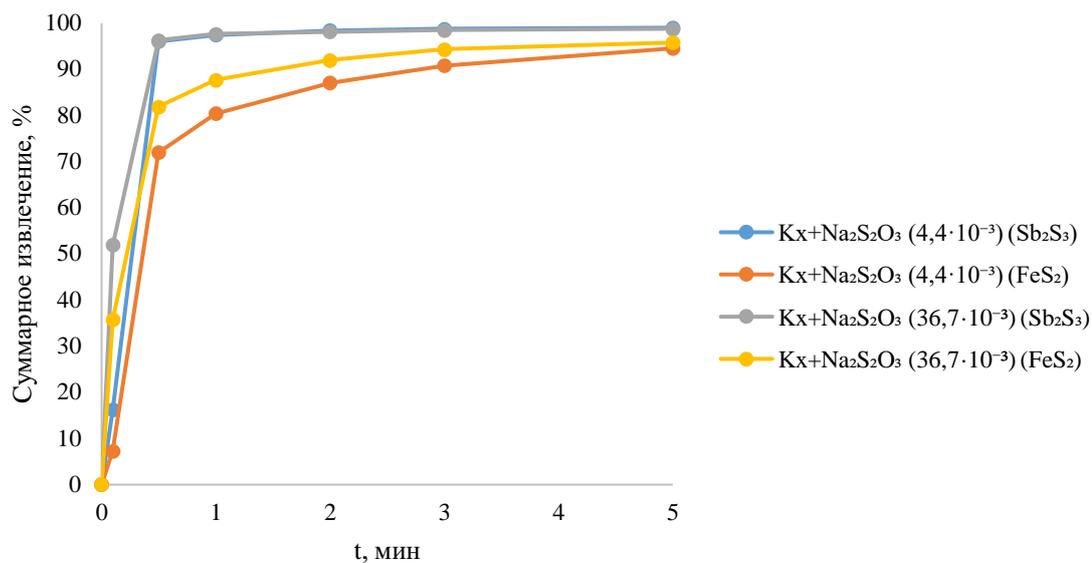


Рисунок 4.4 – Кинетика флотации смеси минералов  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  –  $\text{FeAsS}$  с применением ДТФ и тиосульфата натрия, где, а – зависимость суммарного извлечения от времени  $\varepsilon_{\text{ср}} \pm 1,0$  %, б – графический метод определения  $k$  ( $\text{мин}^{-1}$ )

Так как носителем золота в золотосульфидной руде бывает не только арсенопирит, но и пирит, изучена кинетика флотации смеси антимонит-пирит в том числе. Кинетика флотации смеси  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  –  $\text{FeS}_2$  с применением тиосульфата натрия в присутствии бутилового ксантогената представлена на рисунке 4.5, а с ДТФ на рисунке 4.6.

а)



б)

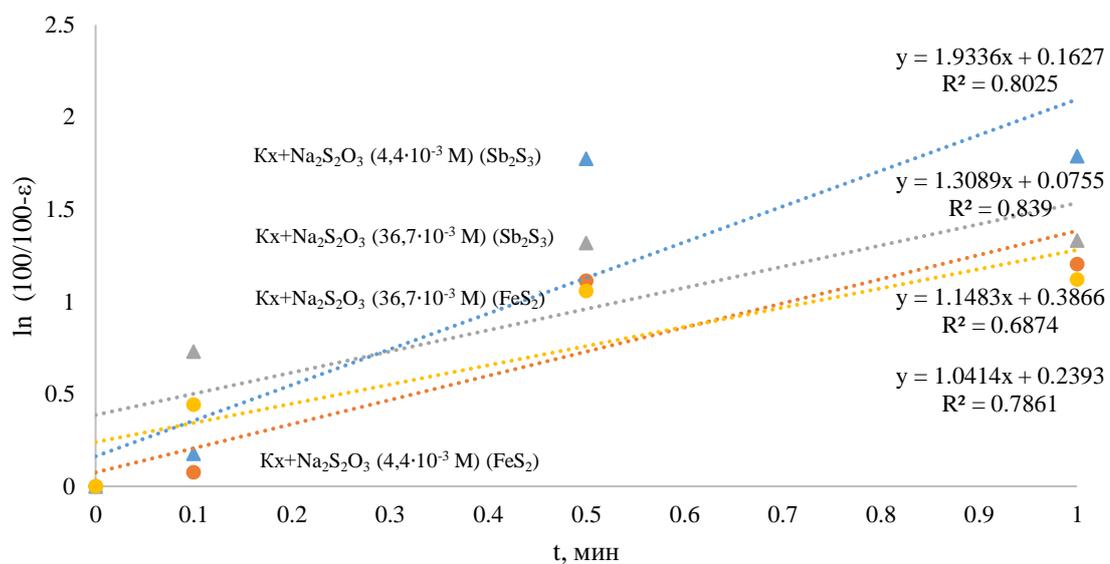
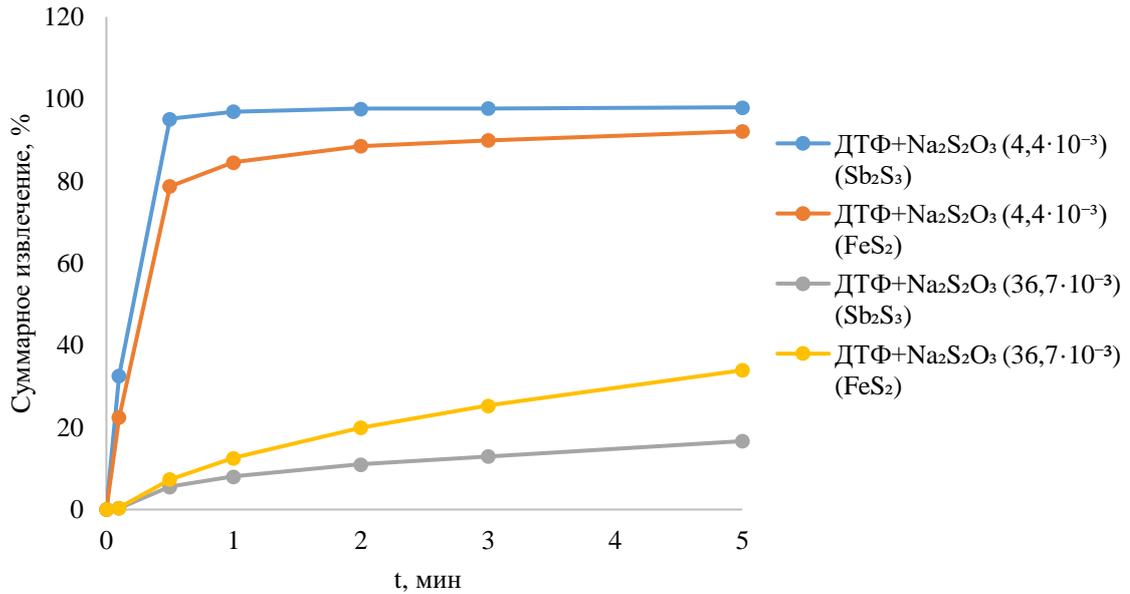


Рисунок 4.5 – Кинетика флотации смеси минералов  $Sb_2S_3 - FeS_2$  с применением бутилового ксантогената и тиосульфата натрия, где, а – зависимость суммарного извлечения от времени  $\varepsilon_{cp} \pm 1,0 \%$ , б – графический метод определения  $k$  ( $\text{мин}^{-1}$ )

а)



б)

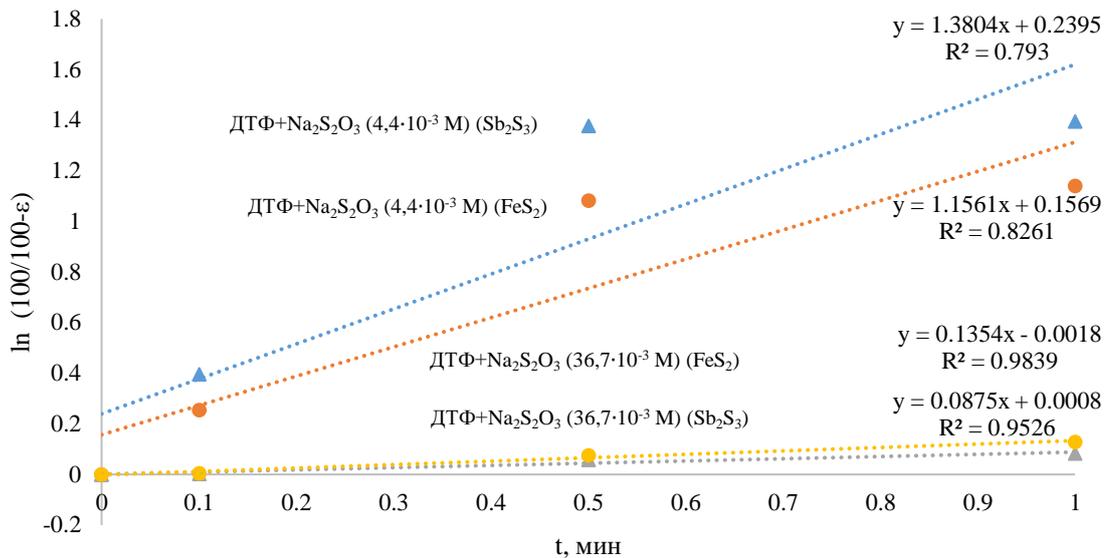


Рисунок 4.6 – Кинетика флотации смеси минералов  $Sb_2S_3 - FeS_2$  с применением ДТФ и тиосульфата натрия, где, а – зависимость суммарного извлечения от времени  $\varepsilon_{cp} \pm 1,0 \%$ , б – графический метод определения  $k$  ( $\text{мин}^{-1}$ )

Смесь мономинералов готовилась из мономинеральных выделений из кусков руды. Далее после доведения до необходимой крупности, смесь приготовлена из расчета 0,5 г антимонита и 4,5 г арсенопирита и пирита соответственно. Флотация проводилась в механической флотомашине «Механобр».

Далее в таблице 4.1 представлены результаты графического определения константы скорости флотации Белоглазова сульфидов из 2-й компонентной смеси при разных модификаторах в реагентном режиме пенной флотации.

Установлено, что флотоактивность антимонита значительно выше, в отличие от арсенопирита. Добавление модификатора в процесс флотации необходимо для увеличения контрастности флотационных свойств поверхности между минералами сульфидов. Применение в качестве восстановителя тиосульфата натрия в установленной ранее концентрации незначительно влияет на флотоактивность антимонита, но снижает извлечение арсенопирита, тем самым создает контрастность между двумя сульфидными минералами.

Таблица 4.1 – Результаты кинетики флотации смесей антимонит-арсенопирит (“Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeAsS”) и антимонит-пирит (“Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS<sub>2</sub>”)

Режим	k, мин <sup>-1</sup>		R <sup>2</sup>	
	Sb	As	Sb	As
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -FeAsS				
Кх+Т-92+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4,4·10 <sup>-3</sup> М)	1,574	1,257	0,772	0,786
ДТФ+Т-92+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4,4·10 <sup>-3</sup> М)	1,380	0,910	0,714	0,600
Кх+Т-92+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (36,7·10 <sup>-3</sup> М)	1,481	1,175	0,713	0,739
ДТФ+Т-92+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (36,7·10 <sup>-3</sup> М)	1,562	1,546	0,813	0,786
Кх+Т-92+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4,4·10 <sup>-3</sup> М)	1,602	1,397	0,725	0,770
ДТФ+Т-92+ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4,4·10 <sup>-3</sup> М)	2,116	1,500	0,792	0,777
Кх+Т-92+ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (36,7·10 <sup>-3</sup> М)	1,562	1,546	0,813	0,786
ДТФ+Т-92+ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (36,7·10 <sup>-3</sup> М)	1,781	0,053	0,813	0,992
Режим	k, мин <sup>-1</sup>		R <sup>2</sup>	
	Sb	Fe	Sb	Fe
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -FeS <sub>2</sub>				
Кх+Т-92+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4,4·10 <sup>-3</sup> М)	3,998	2,599	0,803	0,687
ДТФ+Т-92+ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4,4·10 <sup>-3</sup> М)	2,454	2,068	0,793	0,826
Кх+Т-92+ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (36,7·10 <sup>-3</sup> М)	1,467	1,545	0,839	0,786
ДТФ+Т-92+ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (36,7·10 <sup>-3</sup> М)	0,135	0,180	0,953	0,984

Согласно результатам исследований кинетики флотации 2-компонентных смесей сульфидов (таблица 4.1) тиосульфат обеспечивает разницу в 1.4 раза в константах скорости флотации реагентного режима «ДТФ+Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» антимонита (k=2,116 мин<sup>-1</sup>) против

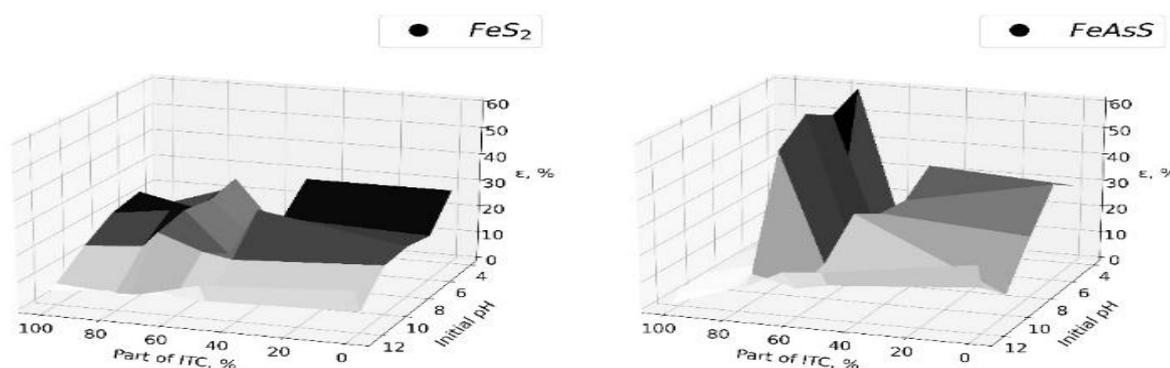
арсенопирита ( $k=1,500 \text{ мин}^{-1}$ ). Для смеси « $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-FeS}_2$ » константа скорости флотации выше в 1.5 для реагентного режима « $\text{буТКх}+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ »  $k_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 3,998 \text{ мин}^{-1}$  и  $k_{\text{FeS}_2} = (2,599 \text{ мин}^{-1})$ . По совокупности полученных результатов можно сделать вывод о том, буТКх лучший собиратель для пирита, а ДТФ для арсенопирита и антимонита. Наибольшую разницу в кинетике флотации при использовании ДТФ в качестве собирателя обеспечивает тиосульфат натрия.

#### 4.2 Исследования сочетания ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей на пирите и арсенопирите

Общеизвестно, что зачастую для повышения контрастности между сульфидными минералами, обладающими близкими флотационными свойствами применяют композицию двух сульфгидрильных собирателей. Методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Nova с программным обеспечением Quantachrome Instruments измерялась удельная поверхность антимонита, пирита и арсенопирита, где крупность фракций составила  $-0,044+0,010 \text{ мм}$ . Удельная поверхность антимонита равна  $0,450 \text{ м}^2/\text{г}$ , пирита –  $0,440 \text{ м}^2/\text{г}$ , а арсенопирита –  $0,593 \text{ м}^2/\text{г}$ .

а)

б)

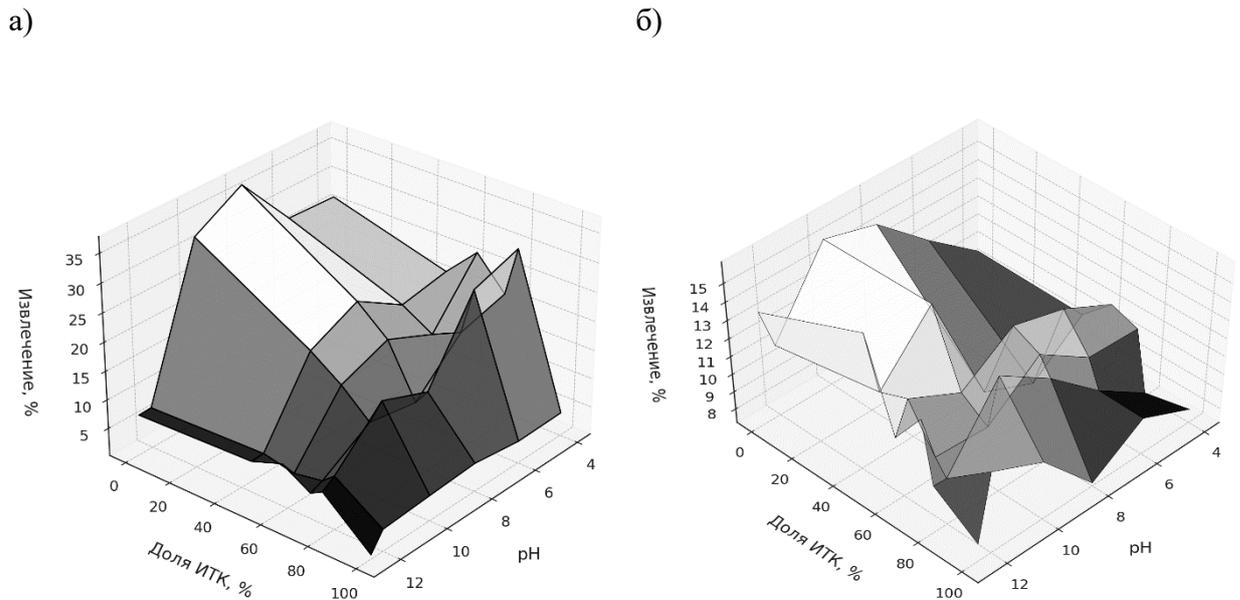


Крупность пирита и арсенопирита  $-0,044+10 \text{ мм}$ ;  $C_{\text{собиратель}} = 10^{-4} \text{ моль/л}$

Рисунок 4.7 – Влияние доли ИТК в композиции (сочетании смеси) с ДТФ на извлечение пирита (а) и арсенопирита (б) при большом диапазоне рН

На рисунке 4.7 и 4.8 приведены диаграммы зависимости извлечения пирита и арсенопирита в трубке Халимонда от 2-х факторов – доли ИТК в сочетании с ДТФ (прием изомолярных серий) и рН в опыте. Согласно рисунку 4.7 установлено, что соотношение ионогенного и неионогенного компонентов в сульфгидрильном собирателе способствует как повышению извлечения пирита и арсенопирита, так и снижению флотируемости

(рисунок 4.7). Наблюдается прирост извлечения пирита при соотношении ИТК:ДТФ = 80:20 (ЭСК 1) и ИТК:ДТФ=50:50 (ЭСК2) в диапазоне рН 4-10; для арсенопирита существенно повышается извлечение при соотношении ИТК:ДТФ=80:20 (ЭСК 1) и в меньшей степени для соотношения ИТК:ДТФ=50:50 (ЭСК2). При соотношении ИТК:ДТФ =60:40 (ЭСК 3 или М-ТФ) подтверждено наименьшее значение извлечения как пирита, так и арсенопирита [160-162].

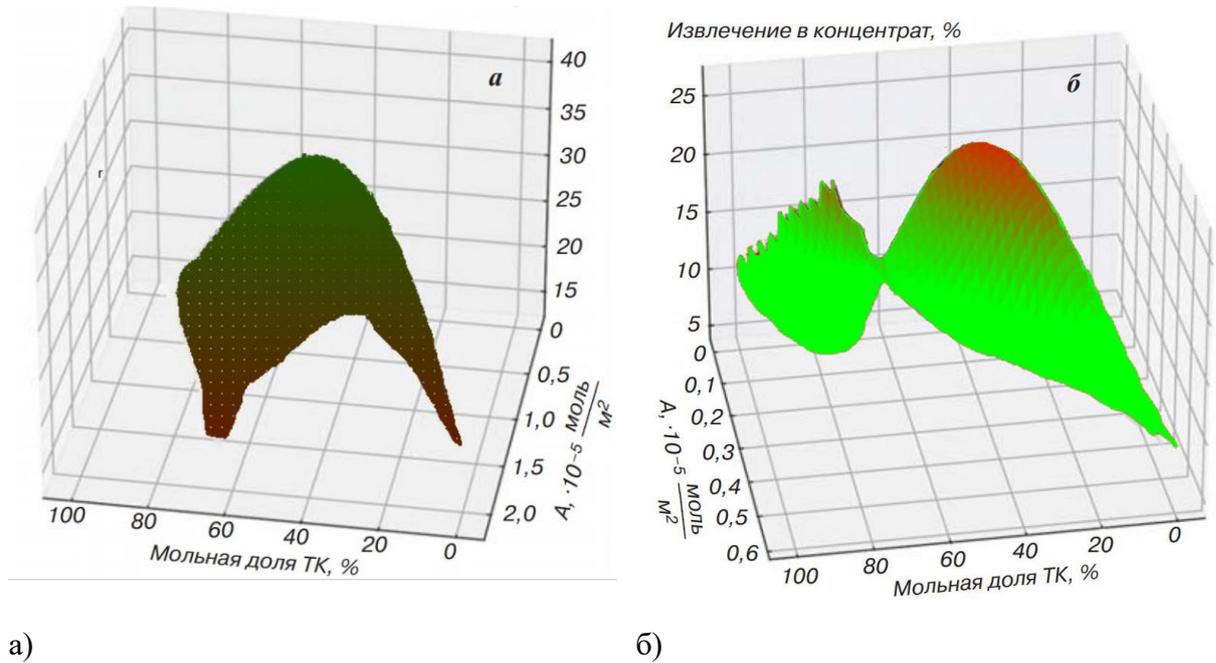


Крупность пирита и арсенопирита  $-0,044+10$  мм;  $C_{\text{собиратель}} = 10^{-4}$  моль/л

Рисунок 4.8 – Влияние доли ИТК в композиции (сочетании смеси) с бутКх на извлечение пирита (а) и арсенопирита (б) при большом диапазон рН

На рисунке 4.8 приведены диаграммы зависимости извлечения пирита и арсенопирита в трубке Халимонда от 2-х факторов – доли ИТК в сочетании с бутКх (прием изомолярных серий) и рН в опыте. Согласно рисунку 4.8 установлено, что в сочетании ИТК:бутКх в долях 80:40 и 20:50 для пирита достигается наименьшее извлечение при диапазоне рН 4-6 и 8-10 соответственно, а наибольшее в сочетании ИТК:бутКх=80:20. Извлечение арсенопирита достигает наиболее высоких показателей при соотношении ИТК:бутКх=50:50 в диапазоне рН 8-10, но в соотношении 80:20 наблюдается снижение извлечения до низких значений. Закономерность в сочетании ионогенного и неионогенного сульфгидрильных собирателей согласуется с работой авторов [163].

На рисунке 4.9 (а и б) представлены трехмерные диаграммы поверхности, где продемонстрирована зависимость извлечения пирита в концентрат при рН=8,5 от доли тионокарбамата (ИТК) и от адсорбции бутилового ксантогената (а) и диизобутилового дитиофосфата (б).



а)

б)

Крупность пирита  $-0,044+10$  мм;  $C_{\text{собиратель}} = 10^{-4}$  моль/л;  $\text{pH}=8,5$

Рисунок 4.9 – Влияние доли тиокарбамата (ИТК) на адсорбцию БутКх (а) и ДТФ (б), где доверительный интервал равен  $\pm 1,0$

Согласно рисунку 4.9 адсорбция бутилового ксантогената в сравнении с диизобутиловым дитиофосфатом на пирите значительно выше, соответственно извлечение в сочетании ИТК:Кх=80:20 выше. Минимальное извлечение пирита как в сочетании с бутиловым ксантогенатом, так и с диизобутиловым дитиофосфатом соответствует доле 60% ИТК. В работе авторов [163] показано, что для повышения извлечения пирита и арсенопирита существуют индивидуальные соотношения сульфгидрильных собирателей, где для пирита доля ИТК равна 75 %, а для арсенопирита равна 50 % соответственно. [147, 156]. Минимальное извлечение пирита в сочетании ИТК:бутКх, также соответствует соотношению ИТК: бутКх =60:40, но извлечение в концентрат для смеси с бутКх выше, чем для ИТК:ДТФ (9,5 % против 17 %)

В связи с тем, что при определенных соотношениях сульфгидрильных собирателей увеличивается извлечение минералов сульфидов, в дальнейших опытах применены комбинация бутилового ксантогената или диизобутилового дитиофосфата с тиокарбаматом в нужных пропорциях, которой присвоена маркировка ЭСК.

**4.3 Изучение структуры минералов при взаимодействии с модификатором и сульфгидрильным собирателем в статических условиях, а также на концентрате**

Для определения влияния модификатора и сульфгидрильного собирателя на поверхности мономинеральной фракции антимонита были изучены спектры, полученные в статических условиях. Данные представлены на рисунке 4.10.

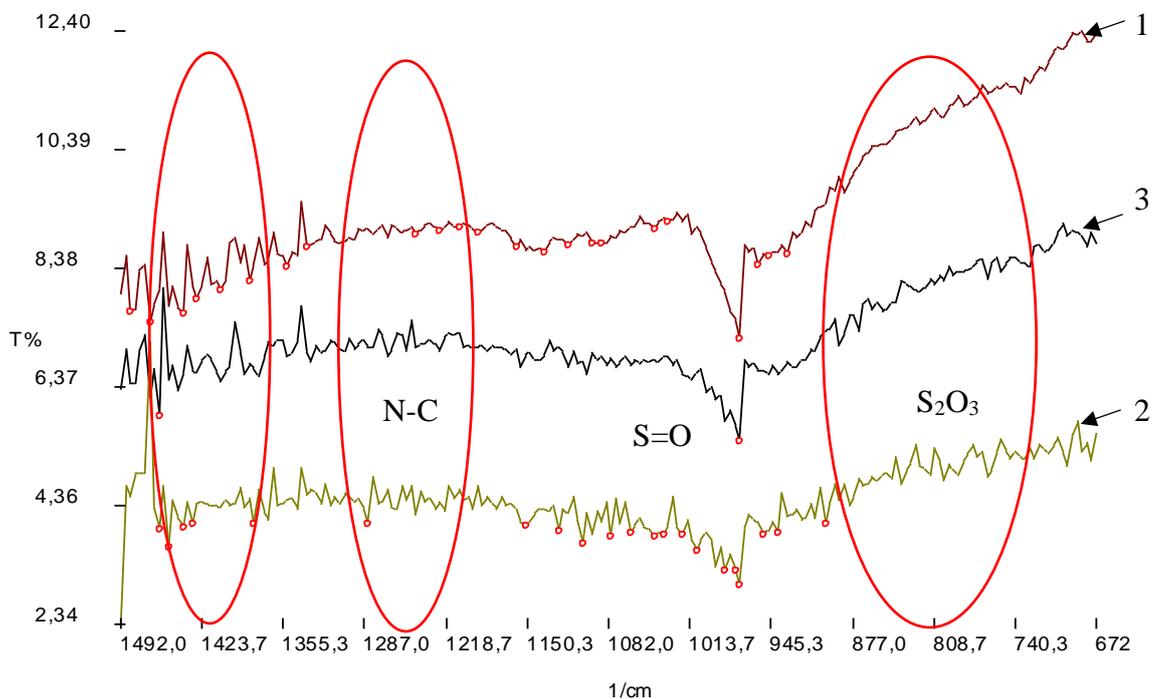


Рисунок 4.10 – ИК спектры, где 1 – ЭСК 2 на поверхности антимонита; 2 – тиосульфат натрия и 3 – смесь тиосульфата натрия с ЭСК 2

1 спектр представляет исходное состояние без добавления модификатора. Наблюдаются характерные полосы, которые связаны с валентными колебаниями С-Н и С-Н в органических соединениях. Характерные полосы  $1013,7 \text{ см}^{-1}$ , которые возможно связанные с основными соединениями смеси сульфгидрильных собирателей ЭСК 2. Снижение интенсивности полос в диапазоне  $1243\text{--}1224 \text{ см}^{-1}$  в спектре с тиосульфатом может указывать на разрушение соответствующих химических связей или их модификацию из-за взаимодействия с тиосульфатом. Также это может означать, что функциональные группы, отвечающие за эти полосы, участвуют в реакции, связанной с тиосульфатом.

Полосы в области  $1100\text{--}1087 \text{ см}^{-1}$  часто связаны с валентными колебаниями С-О, С=S и Р-О в органических соединениях. Снижение интенсивности в данном диапазоне указывает на взаимодействие тиосульфата натрия с молекулами, содержащими такие функциональные группы с данными полосами. Данная взаимосвязь может быть связано с формированием новых комплексов или разрушением старых связей.

Также имеются полосы  $955, 797$  и  $762 \text{ см}^{-1}$ , которые описывают валентные колебания S-O ( $955 \text{ см}^{-1}$ ) в структуре тиосульфата и отображают деформационные колебания S-S и S-O в молекуле тиосульфата. Появление этих полос в спектре с добавлением тиосульфата

указывает на присутствие и устойчивость молекул тиосульфата в системе. Это также подтверждает их участие в реакции или адсорбции на поверхности стибнита.

Введение тиосульфата (3 спектр) заметно влияет на спектр ЭСК2 (спектр 1), что указывает на химическое взаимодействие между молекулами. Наблюдается исчезновение или снижение интенсивности некоторых полос (например, около  $877\text{ см}^{-1}$ ), что может свидетельствовать о разрушении или модификации структуры исходного соединения. Тиосульфат проявляет свои характерные полосы, которые четко выделяются на 2 спектре.

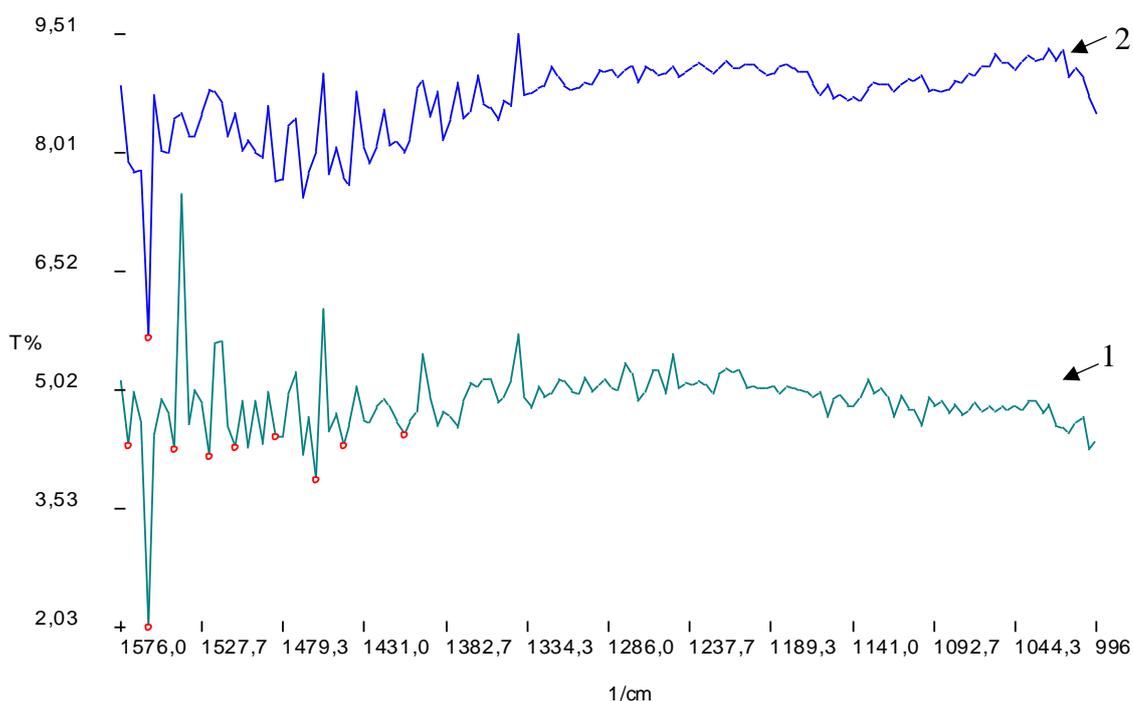


Рисунок 4.11 – ИК спектры на поверхности антимонита, где 1 – ЭСК 2; 2 –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +ЭСК 2

Спектр демонстрирует пики в области  $1576\text{--}996\text{ см}^{-1}$ , характерные для исходного вещества (ЭСК2), без добавления каких-либо реагентов. Основные полосы говорят о валентных колебаниях  $\text{C}=\text{N}$  или  $\text{C}=\text{C}$  в органической матрице ( $1576\text{ см}^{-1}$ ), колебания  $\text{C}-\text{H}$  или  $\text{C}-\text{O}$ , характерные для органических соединений ( $1334$  и  $1286\text{ см}^{-1}$ ) и колебания  $\text{C}-\text{O}$  или  $\text{S}-\text{O}$  в структуре ЭСК2 ( $1092$  и  $1044\text{ см}^{-1}$ ).

Добавление тиосульфата натрия вызывает заметные изменения в спектре. Исчезновение этих полос  $1527\text{ см}^{-1}$  (ранее связанной с  $\text{C}=\text{N}$  или  $\text{C}=\text{C}$ ) указывает на разрушение соответствующих связей в присутствии тиосульфата. Снижение интенсивности в полосах  $1267$ ,  $1117$  и  $1098\text{ см}^{-1}$  может быть связано с взаимодействием тиосульфата с функциональными группами ЭСК2. Новые полосы  $955$ ,  $797$  и  $762\text{ см}^{-1}$ , характерные для тиосульфата, указывают на его активное участие в реакции.

Для определения влияния модификатора и сульфгидрильного собирателя на антимонитовом концентрате были изучены спектры концентрата, полученные в ходе беспенной флотации. Данные представлены на рисунке 4.12.

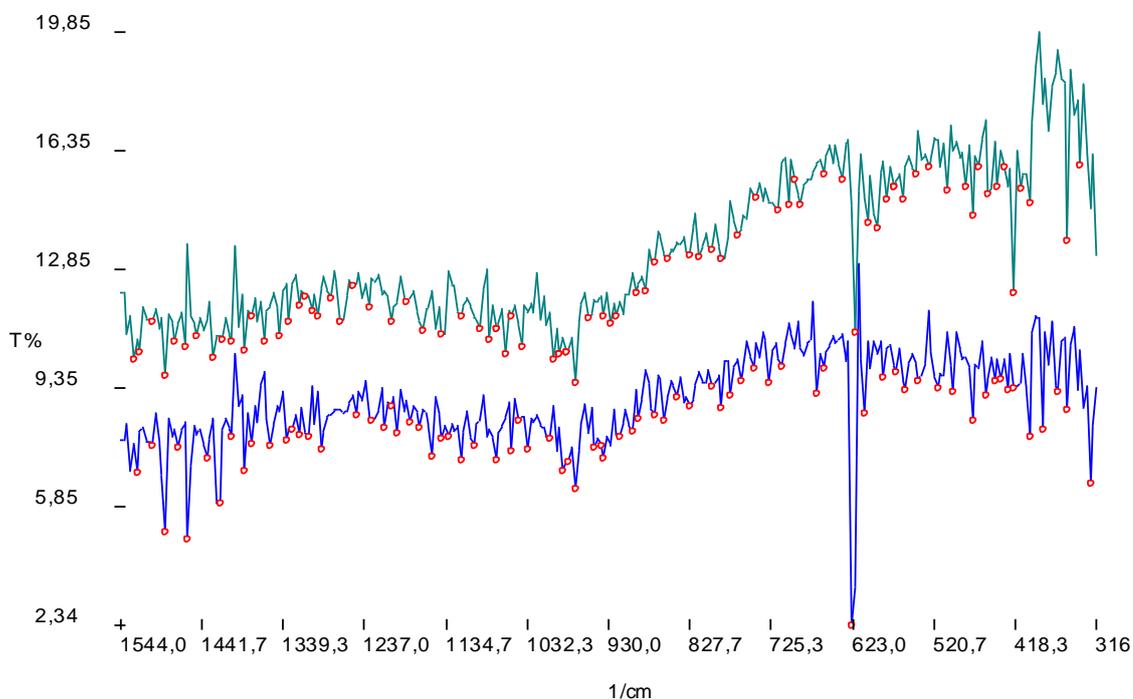


Рисунок 4.12 – ИК спектры сульфгидрильных собирателей, снятые на сурьмяном концентрате, где 1 – ДТФ; 2 – Кх

Представленные спектры показывают различия между двумя соединениями: ДТФ и бутиловый ксантогенат. 1 спектр для ДТФ характеризуется пиками в области  $1092\text{ см}^{-1}$ , а также в зонах  $894$  и  $884\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы можно отнести к валентным колебаниям S-O и, возможно, к деформационным колебаниям C=S или C-O-S, характерным для структуры дитиофосфата.

Второй спектр для бутилового ксантогената демонстрирует характерные полосы в области  $1068\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть связаны с валентными колебаниями C=S в молекуле ксантогената. Также заметен диапазон полос  $1292\text{--}1253\text{ см}^{-1}$ , который может быть отнесен к диксантогенид (комплексу с ксантогенатами).

Сравнение двух спектров показывает, что у ксантогената отсутствуют полосы, соответствующие  $894$  и  $884\text{ см}^{-1}$ , что подчеркивает структурные различия между этими соединениями. Уменьшение или отсутствие определенных полос указывает на разницу в функциональных группах и их окружении. Связь между этими спектрами и ранее представленными заключается в схожести функциональных групп, связанных с

тиосульфатом и серосодержащими соединениями, что позволяет более детально анализировать взаимодействие этих соединений в системе. На рисунке 4.13 представлен обзорный спектр пленки ДТФ.

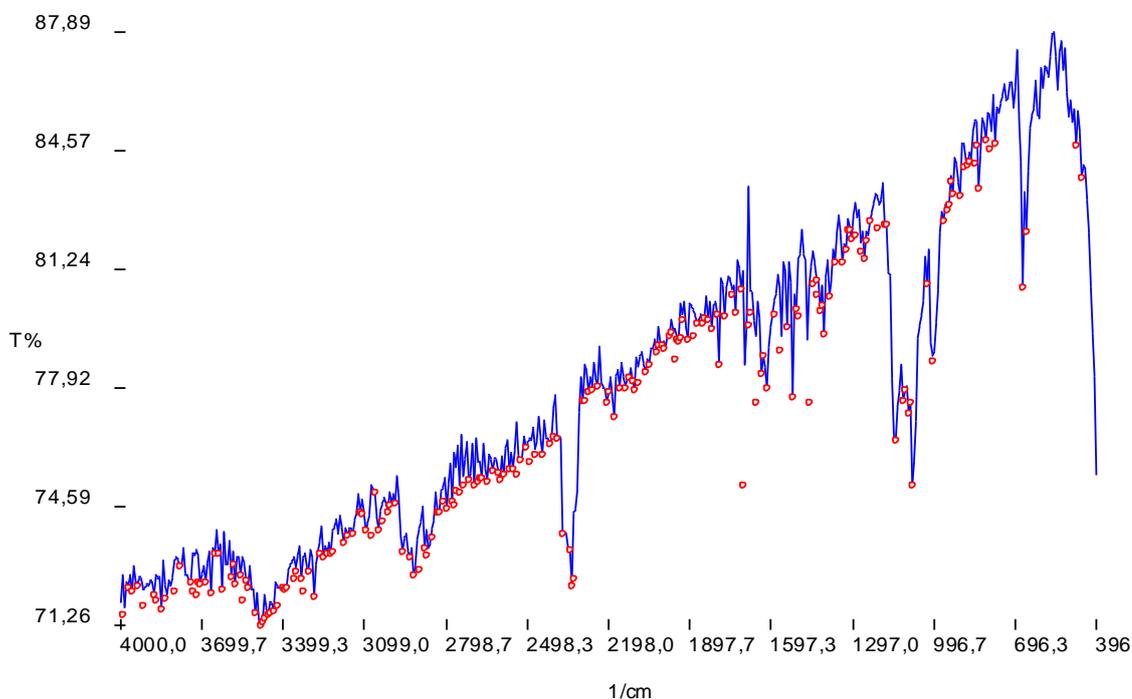


Рисунок 4.13 – Обзорный спектр пленки ДТФ

Спектр охватывает широкий диапазон частот, отражая различные колебания молекулярных групп в соединении.  $1134\text{ см}^{-1}$  полоса может быть связана с валентными колебаниями  $\text{P}=\text{S}$  или  $\text{S}=\text{O}$ , которые характерны для дитиофосфатных соединений. Полоса  $1067\text{ см}^{-1}$ : связана с колебаниями  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ , что подтверждает наличие алкоксигрупп в молекуле диизобутилового ДТФ. Также полоса  $996\text{ см}^{-1}$  отражает колебания  $\text{P}=\text{S}$  или деформационные колебания  $\text{S}-\text{O}$ , характерные для дитиофосфатной структуры.

Спектр также показывает широкий диапазон других колебаний, которые могут быть связаны с углеводородными цепями (колебания  $\text{C}-\text{H}$  в области выше  $3000\text{ см}^{-1}$ ) и деформационными колебаниями в зоне  $1500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы подтверждают наличие как функциональных групп, связанных с фосфором и серой, так и органических цепей.

Сравнивая с ранее обсуждаемыми спектрами (например, спектром ЭСК2 и тиосульфата), можно заметить, что диизобутиловый ДТФ имеет отчетливо выраженные полосы, связанные с фосфорсодержащими группами ( $1134$  и  $1067\text{ см}^{-1}$ ), что подчеркивает его роль как активного реагента, способного взаимодействовать с поверхностями минералов.

#### 4.4 Изучение механизма взаимодействия минералов с тиосульфатом натрия

Механизм взаимодействия антимонита с восстановителем тиосульфатом натрия, а также собирателем с сульфгидрильным собирателем ( $RX^-$ ), где X – солидофильная группа, рассмотрен на рисунке 4.14, с арсенопиритом на рисунке 4.15 (а – реакция с тиосульфатом натрия, б – с сульфгидрильным собирателем) и пиритом – 4.16.

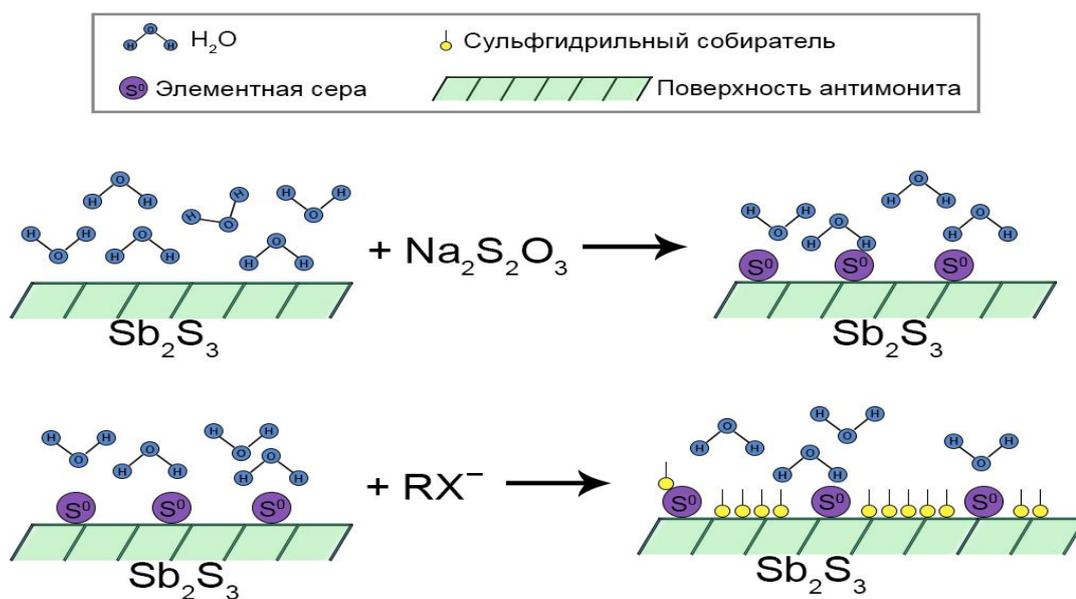
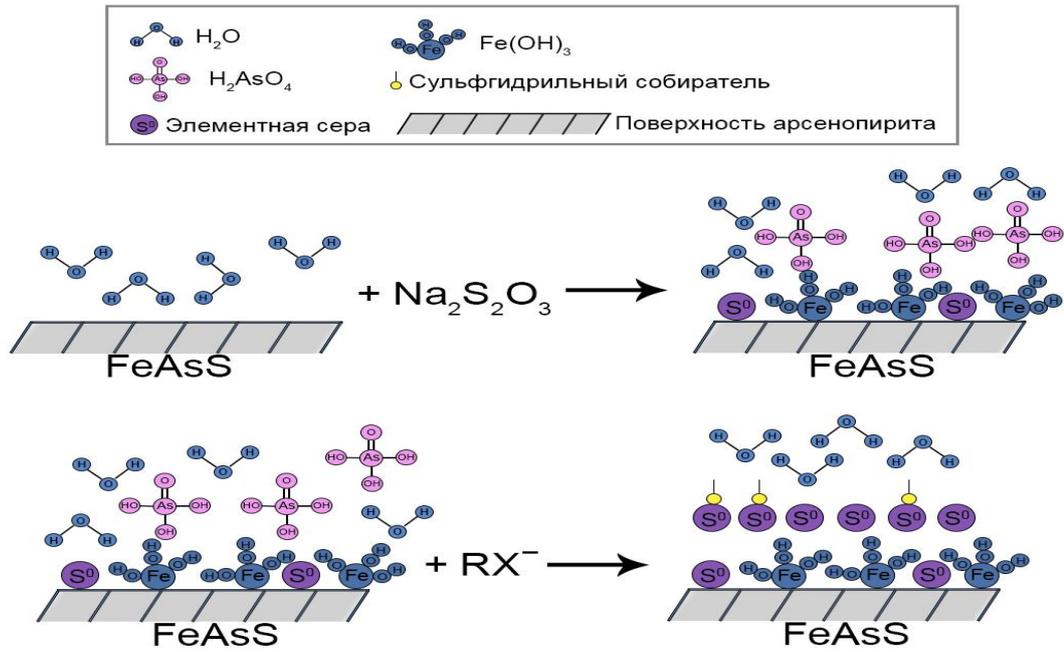
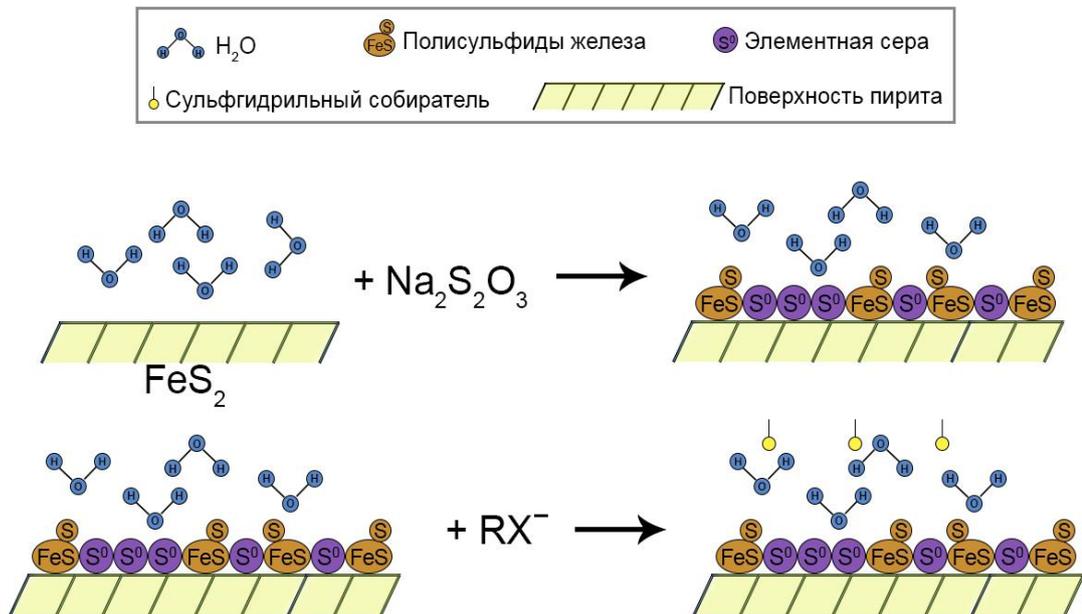


Рисунок 4.14 – Механизм взаимодействия антимонита с тиосульфатом натрия и сульфгидрильным собирателем



ионогенный сульфгидрильный собиратель ( $\text{RX}^-$ ), где X – солидофильная группа

Рисунок 4.15 – Механизм взаимодействия арсенопирита с тиосульфатом натрия и сульфгидрильным собирателем



ионогенный сульфгидрильный собиратель ( $\text{RX}^-$ ), где X – солидофильная группа

Рисунок 4.16 – Механизм взаимодействия пирита с тиосульфатом натрия и сульфгидрильным собирателем

Антимонит в слабокислой среде взаимодействует с водородными ионами, выделяя ионы сурьмы ( $\text{Sb}^{3+}$ ) и элементарную серу ( $\text{S}_0$ ). Реакция протекает по следующей реакции:



$H_2S$  далее может разлагаться следующим образом:



Далее происходит адсорбция серы на поверхности антимонита. Откладываясь на поверхности стибнита, образуется элементарная сера. Уже после реагирования с тиосульфатом натрия, протекает реакция в присутствии сульфгидрильного собирателя и образуется гидрофобный комплекс:



Антимонит в нейтральной среде остается нерастворимым, что минимизирует образование пассивных слоев на его поверхности. При этом элементарная сера, выделяющаяся из взаимодействия с тиосульфатом, делает поверхность антимонита еще более гидрофобной, а не блокирует ее. Поэтому поверхность минерала остается доступной для закрепления солидофильной группы собирателя. В силу своей природной гидрофобности, антимонит первым закрепляет на своей поверхности собиратель.

Несмотря на то, что арсенопирит так же флотируется сульфгидрильным собирателем, при взаимодействии с восстановителем закрепления собирателя не происходит. Во-первых, в нейтральной среде оксиды и гидроксиды железа продолжают формироваться на поверхности арсенопирита, хоть и медленнее, чем в кислой среде. Реакция протекает следующим образом:



Далее, когда тиосульфат взаимодействует с арсенопиритом, выделяется больше элементарной серы и эта сера дополнительно блокирует активные центры.



Гидрофильный слой препятствует адсорбции собирателя, удерживая арсенопирит в депрессии.

При взаимодействии пирита с тиосульфатом натрия даже в нейтральной среде поверхность минерала покрывается пассивным слоем серы и возможных продуктов окисления:



Полученный полисульфидный слой остается гидрофильным и блокирует взаимодействие с сульфгидрильным собирателем. Пирит менее активен для взаимодействия с собирателем по сравнению с антимонитом и арсенопиритом.

#### Выводы к главе 4

1. Установлено, что применение бутилового диизобутилового дитиофосфата в сочетании с восстановителем  $Na_2S_2O_3$  позволяет создавать контрастность между минералами с близкими флотационными свойствами, такими как антимонит и арсенопирит, а также антимонит и пирит;
2. Выявлено, что в окислительно-восстановительных условиях флотоактивность антимонита значительно выше, чем арсенопирита при использовании сульфгидрильных собирателей. Добавление тиосульфата натрия в качестве модификатора позволяет снизить извлечение арсенопирита;
3. Установлено, что константа скорости флотации Белоглазова для антимонита значительно выше ( $2,116 \text{ мин}^{-1}$ ), в то время как для арсенопирита на начальных этапах она ниже, но постепенно увеличивается с увеличением времени флотации (до  $1,5 \text{ мин}^{-1}$ ).
4. Отмечено для смеси антимонит-пирит использование тиосульфата натрия приводит к снижению извлечения пирита в сравнении с антимонитом, что подтверждает эффективность использования модификаторов для улучшения контрастности между различными минералами;
5. Установлено, что при применении комбинаций ионогенных (бутКх и ДТФ) и неионогенных (ИТК, Z-200) собирателей значительное повышение флотационной активности при pH 8-10, особенно при соотношении ИТК:ДТФ 80:20;
6. ИК спектры показывают активное взаимодействие реагентов (тиосульфата, бутилового ксантогената и диизобутилового ДТФ) с молекулами ЭСК 2, что приводит к изменению или исчезновению исходных полос и появлению новых, характерных для реагентов. Эти изменения свидетельствуют о разрушении или модификации функциональных групп и образовании новых соединений или комплексов. Полученные

результаты подтверждают эффективность реагентов в химических процессах, таких как флотация или модифицирование поверхностей;

7. Элементарная сера, которая выделяется при взаимодействии тиосульфата натрия с поверхностью антимонита, делает поверхность минерала гидрофобной.

## **ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ ТРУДНООБОГАТИМОЙ ЗОЛОТОСУЛЬФИДНОЙ РУДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУРЬМУ, ЖЕЛЕЗО И МЫШЬЯК**

Представлены результаты технологических исследований пробы золотосульфидной руды с применением модификатора установленной концентрацией, а также предложена технологическая схема.

### **5.1 Исследование пробы труднообогатимой золотосульфидной руды, содержащей сурьму, железо и мышьяк**

В целях исследования влияния ранее выявленных механизмов действия модификаторов и собирателей в лабораторных условиях изучена золотосульфидная руда.

Руда относится к труднообогатимым и упорным к цианированию типам руд из-за наличия закрытых сростков золота с сульфидными минералами. Наличие поверхностных пленок сурьмы и мышьяка на соответствующих сульфидах препятствует образованию цианидных комплексов золота. Углеродсодержащие включения обладают высокой реакционной способностью и развитой поверхностью, что приводит к значительным потерям золота в процессе цианирования. Кроме того, цианид ртути относится к категории сильнодействующих токсичных соединений, что требует дополнительной осторожности при работе с ним. Значительное содержание глинистых минералов в руде способствует сорбции ионов цветных и драгоценных металлов, а также создает сложности при разделении твердой и жидкой фаз в процессе цианирования и обезвоживания.

Флотация является высокоэффективным методом переработки таких руд. Применение сульфгидрильных реагентов позволяет получить золотосульфидные концентраты и минимизировать потери золота в отвальных хвостах. Основу технологии флотации составляют две схемы: прямая селективная и коллективно-селективная. Остальные схемы переработки представляют собой модификации этих основных подходов. [164, 165].

Изучение вещественного состава, исследование проб руды на обогатимость, разработка реагентных и схемных решений для труднообогатимой руды являются актуальными задачами технологических исследований. Руда состоит из окварцованных, карбонатизированных алевролитов с прожилково-вкрапленной сульфидной минерализацией (арсенопирит, пирит, стибнит), характеризующих золотосульфидный тип

руд.

Определен химический состав исходной пробы руды и представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Химический состав исходной пробы

Элементы	Массовая доля, %*
SiO <sub>2</sub>	58,60
TiO <sub>2</sub>	0,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,60
Fe <sub>общ</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	6,43/9,19
CaO	0,85
MnO	0,09
MgO	1,60
Na <sub>2</sub> O	0,41
K <sub>2</sub> O	2,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22
S <sub>общ</sub>	1,56
C <sub>орг</sub>	2,5
Sb	0,062
As	0,83
Hg	0,012
Zn	0,01
Sr	0,06
Ba	0,04
Cr	0,01
V	0,03
Zr	0,02
<b>Au, г/т</b>	<b>4,15</b>
<b>Ag, г/т</b>	<b>0,40</b>
<b>Сумма</b>	<b>96,74</b>

Согласно таблице 5.1 руда характеризуется высокой массовой доли кварца (58,6%) с включением минералов, содержащих алюминий (14,6%) и железо (6,43%). Содержание золота (4,15 г/т) указывает на её промышленную ценность. В составе также присутствуют токсичные примеси мышьяка (0,83%) и сурьмы (0,062%), требующие контроля в конечных

продуктах при переработке. Наличие органического углерода (2,5%) и серы (1,56%) может повлиять на эффективность флотации и другие методы обогащения.

В таблице 5.2 и 5.3 представлены результаты фазового анализа золота и сурьмы.

Таблица 5.2 – Фазовый состав золота

Форма соединений золота	Содержание, г/т	Распределение, %
Свободное (амальгируемое)	0,17	3,60
В виде сростков с рудными и породообразующими компонентами (цианируемое в присутствии сорбента)	0,05	1,04
<b>Всего в цианируемой форме</b>	<b>0,22</b>	<b>4,64</b>
Кислоторастворимые пленки	0,041	0,86
Закрытые сростки с сульфидами	3,599	75,45
Закрытые сростки с породообразующими	0,91	23,29
Исходная	4,77	100,00

Данные фазового состава показывают, что золото в руде распределяется преимущественно в трудноизвлекаемые формы. Из общего содержания золота (4,77 г/т) лишь 4,64 % (0,22 г/т) находится в форме, поддающейся цианированию, включая 3,60% свободного амальгируемого золота и 1,04% золота, заключённого в сростках с рудными и породообразующими компонентами. Основная часть золота (75,45 %, т. е. 3,599 г/т) находится в виде закрытых сростков с сульфидами, что значительно усложняет его извлечение традиционными методами. Дополнительно, 23,29 % золота (0,91 г/т) связано с породообразующими минералами, что также требует применения специфических методов переработки. Кислоторастворимые пленки составляют лишь 0,86 % (0,041 г/т), что имеет ограниченное влияние на процесс извлечения золота. Золото в пробе распределено главным образом в закрытых сростках с сульфидами и силикатами.

Таким образом, для эффективного извлечения золота из данной руды потребуется использование комбинированных методов.

Таблица 5.3 – Фазовый состав сурьмы

Форма соединений сурьмы	Массовая доля, %	Распределение, %
Сульфидная	0,028	52,83
Окисленная	0,023	43,40
Прочие	0,002	3,77
Исходная	0,053	100,00

Согласно фазовому составу пробы сурьма представлена не только в сульфидном виде, но и в окисленном, в соотношении практически 1:1. Также имеется наличие прочих форм, что говорит о сложности состава минеральных форм сурьмы.

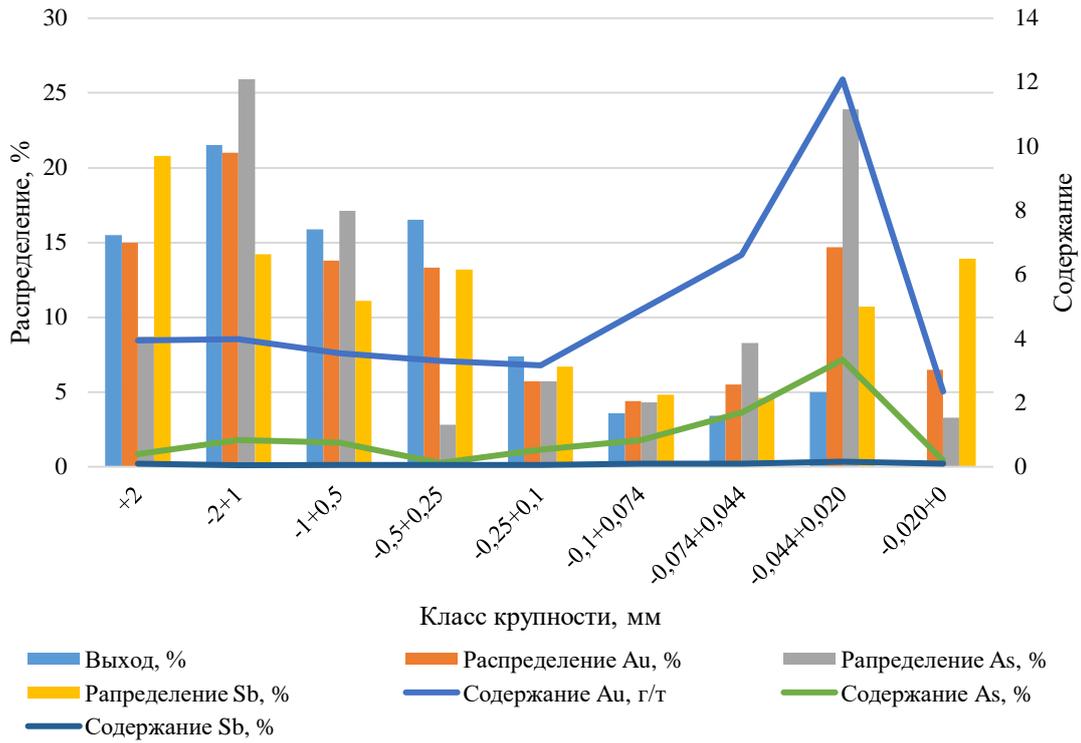
Так же был изучен гранулометрический состав полученной пробы с исходной крупностью -50 мкм. В таблице 5.4 представлено распределение элементов по классам крупности.

Таблица 5.4 – Распределение основных элементов по классам крупности

Крупность, мм	Выход, %	Массовая доля, %			Распределение, %		
		Au, г/т	As	Sb	Au	As	Sb
+2	15,50	3,94	0,39	0,100	15,00	8,70	20,80
-2+1	21,50	3,99	0,84	0,049	21,00	25,90	14,20
-1+0,5	15,90	3,54	0,75	0,052	13,80	17,10	11,10
-0,5+0,25	16,50	3,30	0,12	0,060	13,30	2,80	13,20
-0,25+0,1	7,40	3,16	0,54	0,067	5,70	5,70	6,70
-0,1+0,074	3,60	4,90	0,83	0,097	4,40	4,30	4,80
-0,074+0,044	3,40	6,61	1,69	0,100	5,50	8,30	4,60
-0,044+0,020	5,00	12,09	3,34	0,160	14,70	23,90	10,70
-0,020+0	11,30	2,35	0,20	0,091	6,50	3,30	13,90
Исходная проба	100,00	4,07	0,70	0,074	100,00	100,00	100,00

Ниже представлен график зависимости распределения и содержания элементов от класса крупности (рисунок 5.1).

а)



б)

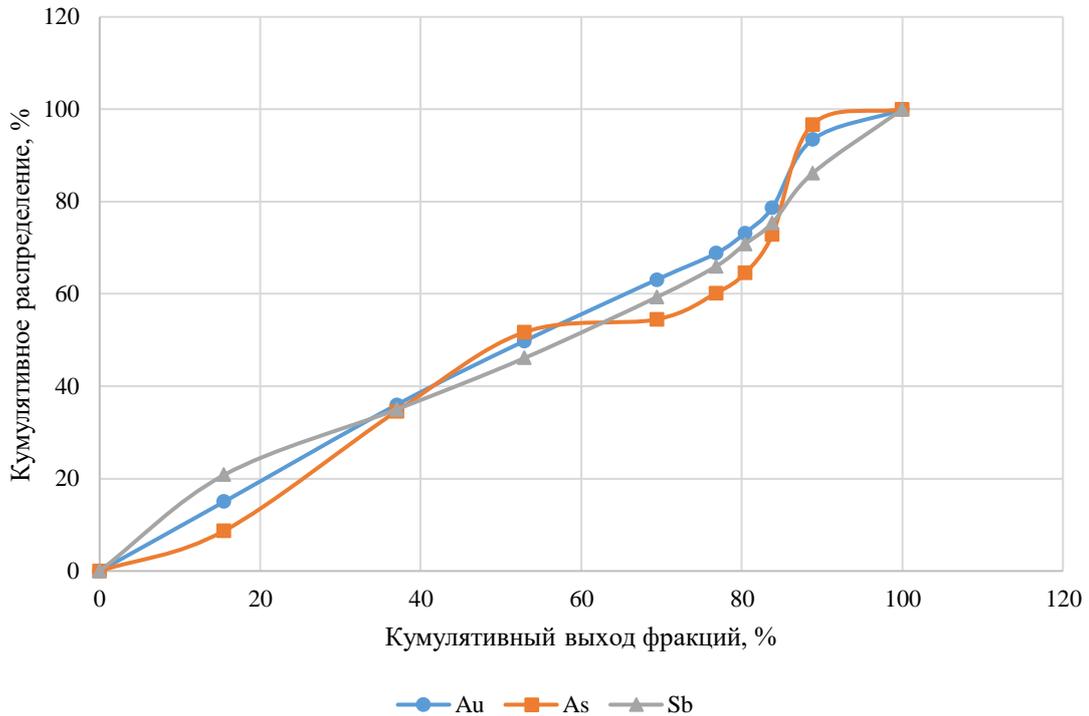


Рисунок 5.1 – Гранулометрическое распределение золота, мышьяка и сурьмы по классам крупности в пробе КЧ-1 (а) и кумулятивная характеристика выхода и распределения металлов по фракциям (б)

Согласно результатам гранулометрического распределения контрольных элементов для данной пробы (рисунок 5.1) получено в целом равномерное распределение сурьмы, золота и мышьяка по классам крупности, за исключением аккумуляции сурьмы в крупных фракциях, а мышьяка и золота в мелких фракциях. Также согласно результатам гранулометрического анализа распределение золота коррелирует с мышьяком и в меньшей степени с сурьмой. Максимальный пик распределения золота и мышьяка находится в крупности  $-2+1$  мм, а сурьмы –  $+2$  мм. Имеется также пик в крупности  $-0,044+0,020$  мм, где содержание золота равно  $12,09$  г/т при выходе  $5,00$  %, а его распределение в этом классе составляет  $14,70$  %.

Гранулометрическое распределение элементов указывает на тонкодисперсность сульфидов при их неравномерном распределении по классам крупности, что предопределяет невозможность селективного раскрытия минеральных ассоциаций сульфидов и золота при любой разумной тонине помола руды, учитывая низкую твердость антимонита. В виду неравномерной и тонкой вкрапленности, а также природной гидрофобности антимонита распределение его в малом количестве по продуктам неизбежно.

Микроскопическими исследованиями рудного материала установлено, что преобладающими текстурами являются вкрапленные, прожилково-вкрапленные, прожилковые.

Рудная минерализация представлена преимущественно сульфидными фазами (в том числе сульфосолями) и в резко подчиненном количестве оксидными. Среди сульфидных минералов преобладают арсенопирит и пирит, в подчиненном количестве присутствуют антимонит, киноварь, в редких случаях сфалерит, полхемусит (ртутьсодержащий сфалерит), тетраэдрит  $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , шватцит (ртутьсодержащий тетраэдрит  $(\text{Cu,Hg})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), халькостибит  $(\text{CuSbS}_2)$ , джемсонит  $(\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14})$ , бурнонит  $(\text{PbCuSbS}_3)$ , реальгар  $(\text{AsS})$ . Гипергенные фазы представлены скородитом и гидроксидами железа.

Вещественный состав классифицированного материала исходной пробы изучался автоматизированным минералогическим анализом (MLA). Автоматизированный минералогический анализ пробы проводился в аншлифах-брикетах, изготовленных из материала классов крупности  $+0,074$ ;  $-0,074+0,044$  и  $-0,044+0$  мм.

В процессе проведения автоматизированного минералогического анализа проб было установлено более 20 минеральных фаз, которые были сгруппированы в отдельные минеральные группы в зависимости от их химического состава, физических свойств, частоты встречаемости (таблица 5.5).

Следует отметить некоторые особенности данного метода анализа, влияющие на оценку распределения минералов и степень их раскрытия. В группу пирита отнесены его сростки с арсенопиритом, кварцем и каолинитом, в которых крупность сульфида мышьяка и породных минералов не позволяет их надежно сегментировать на фоне преобладающего минерала (в данном случае пирита). Такие фазы классифицированы по преобладающему в объеме сростка минералу. Аналогично расклассифицированы сростки породных минералов между собой и с рудными фазами.

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

Таблица 5.5 – Минеральные группы после объединения минералов

Минеральная группа	Минералы, вошедшие в группу
Арсенопирит	Арсенопирит, самородный мышьяк + киноварь
Пирит	Пирит, пирит + арсенопирит, пирит + кварц + каолинит
Антимонит	Антимонит
Киноварь	Киноварь
Блеклые руды	Шватцит
Прочие сульфиды	Сфалерит, галенит
Скородит	Скородит, гидроксиды Fe, гетит + каолинит + карбонаты
Кварц	Кварц, кварц + слюда, кварц + рутил + слюда, альбит
Карбонаты	Сидерит, сидерит + каолинит, сидерит + рутил, анкерит, доломит, кальцит
Слоистые силикаты	Мусковит, каолинит, мусковит + каолинит + кварц, каолинит + мусковит, хлорит, каолинит + арсенопирит, мусковит + каолинит + самородный мышьяк
Прочие	Циркон, апатит, гоацит, рутил, турмалин, скрап, вольфрамит, андрадит, горсейксит,

Минеральный состав пробы, рассчитанный на основе химического и рентгеноспектрального анализов, с учётом результатов, полученных методом оптической и электронной микроскопии, приведен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Минеральный состав пробы

Минерал	Массовая доля, %
Арсенопирит	1,89
Пирит	2,24
Сфалерит, Hg-сфалерит	0,02
Антимонит	0,04
Киноварь	0,01
Сульфосоли Cu-Sb, Sb-Pb	0,01
Углеродистое вещество	2,50
Реальгар	Знаки
Скородит	0,06
Гидроксиды и сульфаты железа	0,20
Кварц	39,83
Полевые шпаты	3,72
Серицит	19,35
Каолинит	17,88
Карбонаты	11,09
Апатит	0,20
Рутил	0,83
Циркон	0,02
Барит	0,05
Сумма	100,00

Установлено, что во всех классах крупности преобладают три минеральные группы – кварца, карбонатов и слоистых силикатов. С уменьшением крупности материала пробы отмечается снижение содержания группы кварца от 66,61 % до 38,57 % и повышение группы слоистых силикатов от 19,39 % до 46,88 %. Рудные минералы представлены в основном двумя группами – арсенопирита и пирита. Согласно минеральному составу в составе пробы сульфидные минералы составляют в сумме 4,21 %, из которых 1,89 % (44,89 % от общ.) приходится на арсенопирит и 2,24 % (53,21 % от общ.) на пирит. В подчиненных количествах присутствуют антимонит (стибнит), минералы группы блеклых руд ряда Cu-Sb, Sb-Pb, сфалерит, киноварь. Наибольшее количество сульфидных фаз, равное 7,49 % (из которых 7,25 % приходится на пирит и арсенопирит) фиксируется в классе -0,074+0,044 мм.

Среди породообразующих минералов, составляющих в сумме 91,85 %, преобладают кварц (39,83 %), серицит (19,35 %), каолинит (17,88 %), карбонаты (11,09 %) и полевые шпаты (3,72 %).

## 5.2 Лабораторные технологические исследования процессов измельчения и флотации труднообогатимой золотосульфидной руды

Для определения времени измельчения проведены исследования кинетики измельчения пробы руды в лабораторной шаровой мельнице объемом 7 л (Т:Ж:Ш=1:0,5(0,7):7) с долей 50% крупных шаров диаметром 25-30 мм в шаровой нагрузке, результаты которых представлены на рисунке 5.2.

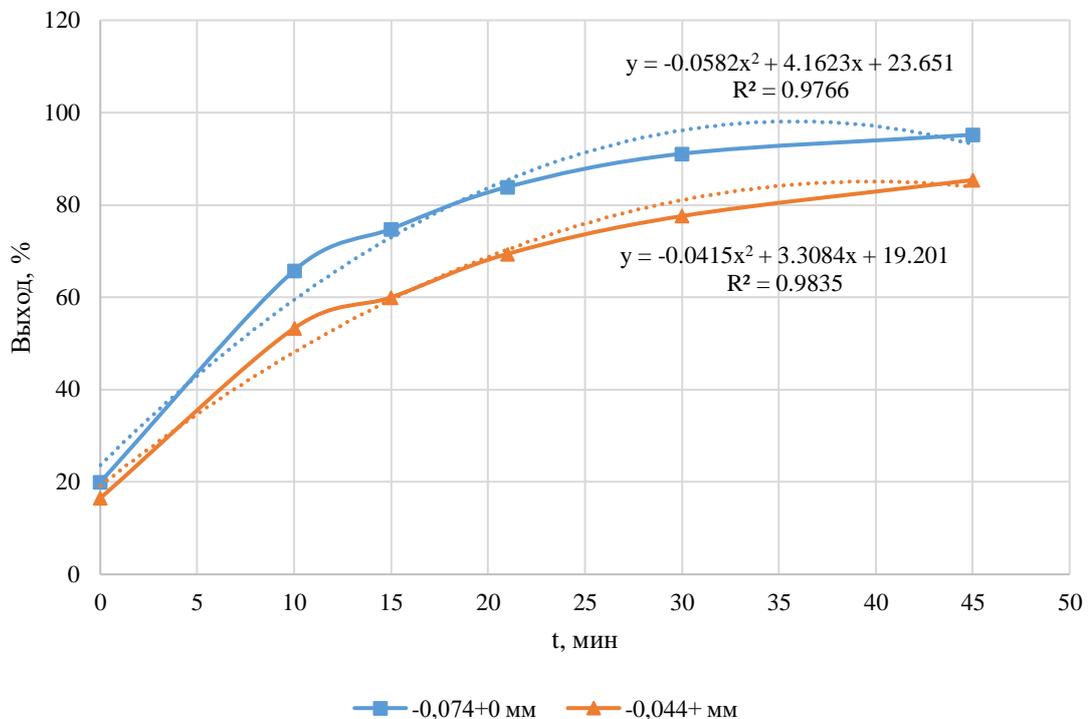


Рисунок 5.2 – Кинетика измельчения пробы золотосульфидной руды, где представлены контрольный класс -0,074 мм и -0,044 мм

На рисунке 5.2 представлена принципиальная схема прямой селективной флотации с выходом готового класса 80-85 % класса -0,074 мм для золотосульфидной руды.

Методом фракционного съема пены в течение 25 минут выявлено влияние сульфгидрильного собирателя на взаимосвязь извлечения сульфидов и золота в концентрат от выхода. В данной серии опытов использованы следующие селективные сульфгидрильные собиратели – Aerophine 3418А (ДИФ); ЭСК (представляет собой смесь

дитиофосфата и тионокарбамата в определенном соотношении) – ЭСК1, ЭСК2, ЭСК3; сочетание диизобутилового дитиофосфата с бутиловым ксантогентом, вторичного бутилдитиофосфата (Aerofloat 238) с бутиловым ксантогенатом [156, 166].

На рисунках 5.3 (а, б, в, г) представлены кривые обогатимости, полученные при одних условиях проведения опытов, но с разными сульфгидрильными собирателями. Тонина помола соответствовала содержанию контрольного класса минус 74 мкм 55%. Углистые фракции снимались дизельным топливом (ДТ), затем снималась фракция на голодном режиме по собирателю 1 г/т без медного купороса, затем проводилась основная флотация и контрольная флотация. Собиратель ЭСК представляет собой смесь тионокарбамата (изопропил-О-метил-N-тионокарбамат (ИТК)) и диизобутилового дитиофосфата в определенном соотношении.

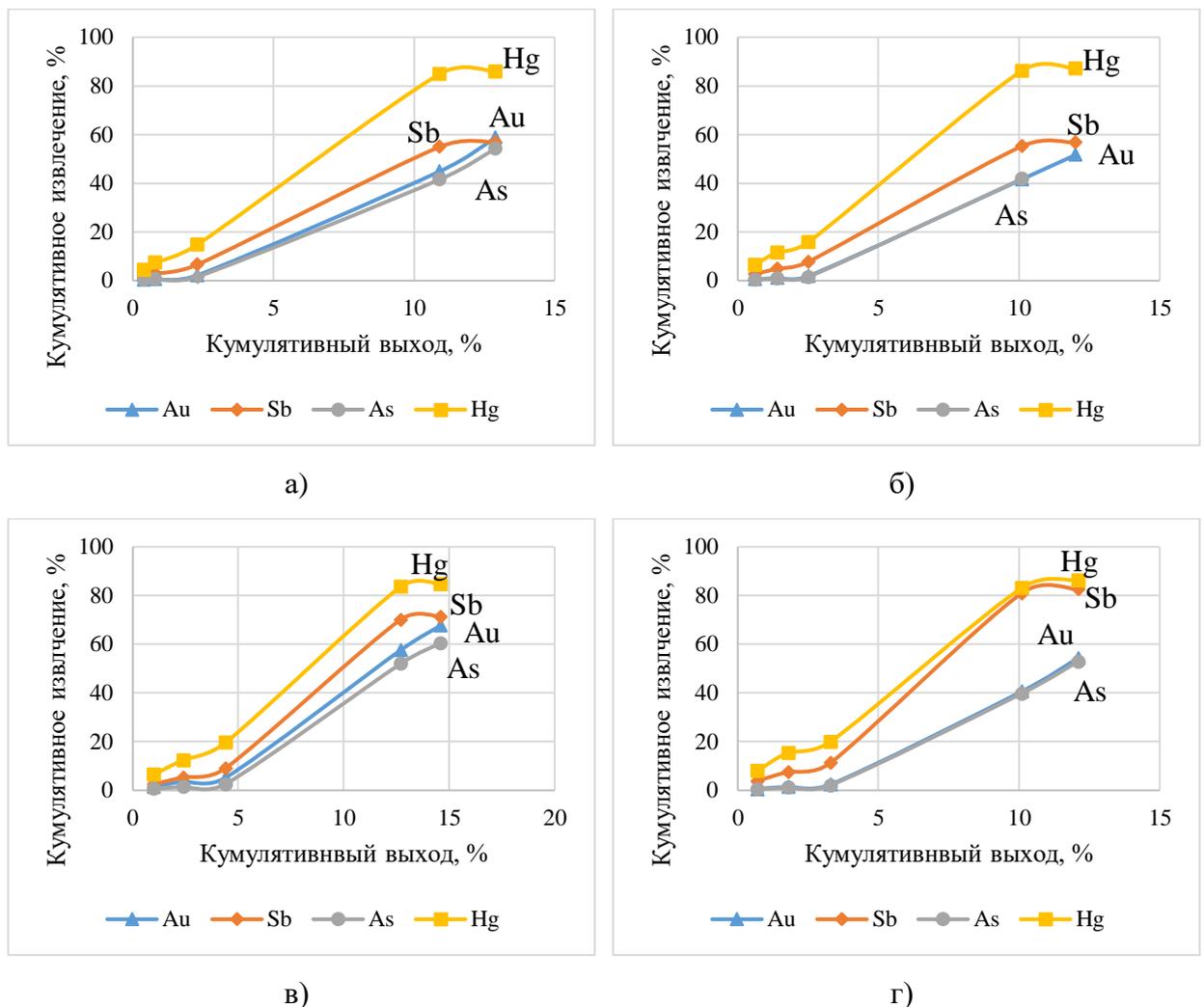


Рисунок 5.3 – Кривые обогатимости пробы руды: а – при флотации с Aerophine 3418A; б – ЭСК1; в – ЭСК2; г – ЭСК3

Как видно из рисунка 5.3 (а), зависимости кумулятивного извлечения золота и мышьяка несколько отличны, что свидетельствует об извлечении золота, представленного разными минеральными формами – «свободное», с арсенопиритом и пиритом. Общее в зависимостях – кумулятивное извлечение золота и мышьяка пропорционально выходу.

Как видно из рисунка 5.3 (б), зависимости кумулятивного извлечения золота и мышьяка совпадают, что свидетельствует о преимущественном извлечении золота, связанного с сульфидами. Кумулятивное извлечение золота и мышьяка однотипно выходу.

Как видно из рисунка 5.3 (в) зависимость кумулятивного извлечения золота несколько выше, чем зависимость извлечения мышьяка что свидетельствует об извлечении золота, представленного разными минеральными формами – «свободное», с арсенопиритом и пиритом. Отмечено, что кумулятивное извлечение золота прямо пропорционально выходу кумулятивному пенному продукту. Извлечение на плато для сурьмы и ртути имеет место при меньших значениях кумулятивного выхода.

Как видно из рисунка 5.3 (г), зависимости кумулятивного извлечения золота и мышьяка совпадают, что свидетельствует о преимущественном извлечении золота, связанного с арсенопиритом, поскольку состав данной композиции сульфидрильного собирателя рассчитан на низкую флотоактивность по отношению к пириту и пирротину. Кумулятивное извлечение прямо пропорционально кумулятивному выходу. Соотношение ЭСК 3 соответствует составу товарной марки сульфидрильного собирателя М-ТФ, состав был разработан для повышения контрастности флотации между сульфидами меди, с одной стороны, а также пиритом, пирротинном, с другой стороны.

В таблице 5.7 представлены данные по оценки эффективности флотационного обогащения по критерию Ханкок-Луйкен.

Таблица 5.7 – Оценка эффективности флотационного обогащения по критерию Ханкок-Луйкен (the Hancock – Luiken criterion)

Собиратель	Общий расход собирателя, г/т	$S_{H-L}$ , %			
		Au	As	Sb	Hg
ДИФ (Aerophine3418A)	33	47,9	41,8	44,0	72,9
ЭСК 1 (ДТФ+ИТК)	33	41,6	39,4	44,8	75,2
ЭСК 2 (ДТФ+ИТК)	33	55,6	46,4	56,8	70,1
ЭСК 3 (М-ТФ 421)	33	44,3	41,2	70,6	74,3
ЭСК 2 (ДТФ+ИТК)	110	66,1	57,9	56,3	63,8
БутКх	350	67,0	59,8	37,3	70,1

Согласно таблице 5.7 установлено, что наибольшая эффективность флотационного обогащения по критерию Ханкок-Луйкена соответствует собирателю ЭСК 2 при расходе 33 г/т, где Au – 55,6 %, As – 46,4 %, Sb – 56,8 %, Hg – 70,1 %. Увеличение расхода ЭСК 2 до 110 г/т повышает эффективность флотации целевых компонентов.

Разработана технология флотации, позволяющая снизить массовую долю сурьмы в золотосульфидном концентрате. Технологическая схема включает межстадиальную флотацию для вывода раскрытых частиц золота, коллективную флотацию сульфидов, промпродуктовый цикл с выводом отвальных хвостов 2 и цикл обессурьмяивания золотосульфидного концентрата (рисунок 5.4).

V, %	$\rho_{Au}^{Au}$ , г/т	$\rho_{Fe}^{Fe}$ , %	$\rho_{Si}^{Si}$ , %	$\rho_{Pb}^{Pb}$ , %	$\rho_{Zn}^{Zn}$ , %
	$\epsilon^{Au}$ , %	$\epsilon^{Fe}$ , %	$\epsilon^{Si}$ , %	$\epsilon^{Pb}$ , %	$\epsilon^{Zn}$ , %

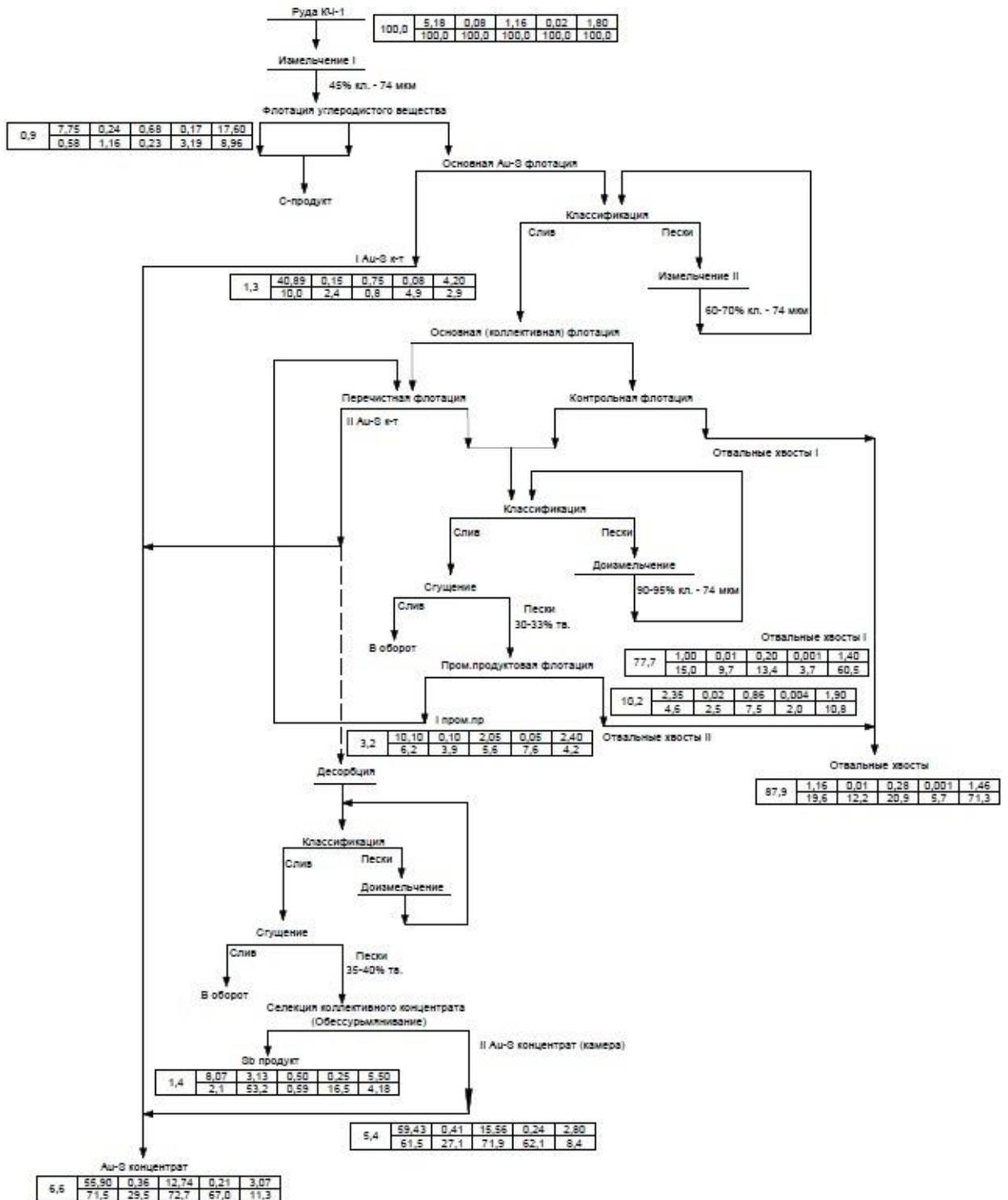


Рисунок 5.4 – Технологическая схема циклом обесурьмяивания с применением тиосульфата натрия

Таблица 5.8 – Результаты лабораторных исследований обесурьмянивания черного золотосульфидного концентрата

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %				Извлечение, %			
		Au, г/т	Sb	As	C <sub>орг</sub>	Au	Sb	As	C <sub>орг</sub>
∑ УГВ	0,90	7,75	0,24	0,68	17,60	0,58	1,16	0,23	8,96
Sb продукт (пенный)	1,40	8,07	3,13	0,50	5,50	2,10	53,20	0,59	4,18
∑Au-As-S к- т + п/п	9,80	41,12	0,27	9,29	2,85	77,60	33,40	78,30	15,50
∑Отвальные хвосты	87,90	1,16	0,01	0,28	1,46	19,60	12,20	20,90	71,30
Исходная руда	100,00	5,18	0,080	1,16	1,80	100,00	100,00	100,00	100,00

В ходе исследований по переработке исходной руды, содержащей 5,18 г/т золота, 0,08 % сурьмы, 1,16 % мышьяка и 1,80 % органического углерода, было выделено несколько продуктов обогащения с различным распределением компонентов. Углеродный концентрат характеризуется повышенным содержанием органического углерода (17,60 %) и умеренным содержанием золота (7,75 г/т), обеспечивая извлечение органического углерода на уровне 8,96 %. В сурьмяном концентрате содержание сурьмы равно 3,13 %, что соответствует 53,20 % ее извлечения, при этом массовая доля золота составляет 8,07 г/т. Согласно полученным результатам, при добавлении тиосульфата натрия в определенной концентрации извлечение золота ∑Au-As-S к-т + п/п составило 77,60 % при содержании 41,12 г/т и выходом 9,80 %. Основная масса органического углерода (71,30 %) остаётся в хвостах, где его содержание составляет 1,46%, вместе с 1,16 г/т золота, 0,01 % сурьмы и 0,28% мышьяка. Эти данные демонстрируют высокую эффективность обогащения с концентрированием золота и мышьяка в основных продуктах и минимальным содержанием ценных компонентов в хвостах, что подтверждает перспективность применённой технологии для переработки руд с высоким содержанием мышьяка и углерода. В ходе флотационных исследований выявлено наличие углистого материала.

### Выводы к главе 5

1) Проведены исследования химического, фазового и гранулометрического состава золотосульфидной руды, характеризующейся сложным составом, включающим

значительное содержание углерода (2,5%), мышьяка (0,83%), сурьмы (0,08%) и золота (4,15 г/т). Установлено, что основная часть золота (75,45%) находится в виде трудноизвлекаемых закрытых сростков с сульфидами, что усложняет его извлечение традиционными методами.

2) Выявлено, что сурьма в руде представлена в сульфидной (52,83%) и окисленной (43,40 %) формах, что требует применения селективных методов для её извлечения. Гранулометрический анализ показал неравномерное распределение золота, мышьяка и сурьмы по классам крупности, с пиками содержания золота в классах - 0,044+0,020 мм (12,09 г/т) и -2+1 мм (3,99 г/т).

3) Разработана технологическая схема переработки золотосульфидной руды, включающая использование модификаторов, флотацию и доводку черного концентрата. Применение сульфгидрильных собирателей (ЭСК 2) и тиосульфата натрия позволило повысить извлечение золота до 77,60 % при содержании в концентрате 41,12 г/т, что свидетельствует о высокой эффективности технологии.

4) Установлено, что основная масса органического углерода (71,30 %) остаётся в хвостах, что минимизирует его влияние на эффективность флотационного процесса. Предложенная схема переработки обеспечивает концентрирование золота и мышьяка в основных продуктах и минимизацию токсичных примесей в конечных хвостах.

5) Полученные результаты подтвердили целесообразность применения предложенной технологии для переработки золотосульфидных руд с высоким содержанием углерода, мышьяка и сурьмы. Технологическая схема обеспечивает повышение извлечения ценных компонентов и снижение экологической нагрузки, что делает её перспективной для промышленного внедрения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании комплекса выполненных исследований и полученных новых научных результатов предложены технологические решения по вовлечению в переработку труднообогатимых золото-арсенопиритовых сурьмянистых руд, что имеет существенное значение для золотодобывающей отрасли.

Получены следующие основные результаты:

1) Методом молярных отношений Йоу и Джонса определено, что состав комплексов железа (II), железа (III) и меди (II) с бутКх и ДТФ соответствует их стехиометрическому соотношению. Методом изомолярных серий Жоба подтверждено, что устойчивый комплекс бутКх образует с Cu (I), при этом устойчивые комплексы ДТФ образуются с Cu (II). ДТФ образует с медью несколько сложных комплексных соединений при соотношении  $[Me]:[L]=0,3:0,7$  (1:2) и  $0,6:0,4$  (1,5:1).

2) Методами беспенной, пенной флотации мономинеральных фракции, краевого угла смачивания, ИКС МНПВО доказано, что ДТФ более селективный собиратель по отношению к антимониту и арсенопириту, чем бутКх. Сульфгидрильный собиратель ЭСК2 (смесь ТК и ДТФ в соотношении 50:50) является лучшим сульфгидрильным собирателем для коллективной флотации сульфидов.

3) Впервые определена общая критическая концентрация  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л для модификаторов  $Na_2S_2O_3$  и  $H_2O_2$  при которой увеличивается контрастность флотируемости между арсенопиритом, пиритом и антимонитом.

4) Результаты кинетики флотации на смесях « $Sb_2S_3-FeAsS$ » и « $Sb_2S_3-FeS_2$ » показали, что бутКх активнее флотирует сульфиды из смеси с пиритом, а ДТФ из смеси с арсенопиритом. Тиосульфат обеспечивает разницу в 1.4 раза в константах скорости флотации реагентного режима «ДТФ+ $Na_2S_2O_3$ » антимонита ( $k=2,116 \text{ мин}^{-1}$ ) против арсенопирита ( $k=1,500 \text{ мин}^{-1}$ ). Для смеси « $Sb_2S_3-FeS_2$ » константа скорости флотации выше в 1.5 для реагентного режима «бутКх+ $Na_2S_2O_3$ »  $k_{Sb_2S_3} = 3,998 \text{ мин}^{-1}$  и  $k_{FeS_2} = (2,599 \text{ мин}^{-1})$ .

5) Предложен механизм действия с поверхностью антимонита, арсенопирита и пирита сульфгидрильного собирателя в присутствии тиосульфата натрия. На поверхности антимонита сульфгидрильные собиратели и тиосульфат закрепляются на независимых активных центрах, конкуренция между собирателем и модификатором за активные центры поверхности минимальна, поэтому гидрофобность поверхности снижается незначительно для реагентного режима флотации «ДТФ+ $Na_2S_2O_3$ ».

При взаимодействии арсенопирита и пирита сульфгидрильного собирателя в присутствии тиосульфата натрия закрепление собирателя на поверхности затруднено вследствие конкуренции с гидроксидами, гидроксокомплексами и полисульфидами железа. Изменение состава поверхностных соединений на арсенопирите и пирите в присутствии тиосульфата приводит к снижению закрепления собирателя и гидрофилизации поверхности.

6) Изучен вещественный состав пробы золотосодержащей руды, который относит ее к труднообогатимой за счет тонкой дисперсности, присутствия природногидрофобного минерала антимонита, углеродистого материала и соотношения пирита:арсенопирита 1,2:1. Согласно технологическим лабораторным исследованиям максимальное извлечение золотоносных сульфидов коллективный концентрат достигается сочетанием сульфгидрильных компонентов в собирателе ТК и ДТФ в соотношении 50:50 (ЭСК 2).

7) На основе установленных закономерностей разработана частично-коллективно-селективная схема флотации и реагентный режим труднообогатимой золотосульфидной руды, которая позволяет извлечь золото на уровне 80 % в золотосульфидный концентрат с содержанием золота более 40 г/т и массовой доле сурьмы 0,27 % (ТУ 48-16-6-75). В реагентном режиме коллективной флотации использован сульфгидрильный собиратель ЭСК 2, в цикле селекции (обессурьмянивания) – модификатор тиосульфата натрия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русалев Р.Э. Исследование и разработка технологии переработки золотосурьмяного флотационного концентрата / Р.Э. Русалев, С.В. Гроховский, Д.А. Рогожников, С.С. Набойченко // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2018. – №11. – С. 110-121.
2. Оболенский А.А. Золото-сурьмяные и ртутные рудные формации Якутии / А.А. Оболенский, Р.В. Оболенская // Геология и генезис эндогенных рудных формаций Сибири. — М.: Наука, 1972. — С. 53–64.
3. Бортников Н.С. Золото-сурьмяные месторождения Сарылах и Сентачан, Саха-Якутия: случай совмещенного мезотермального золото-кварцевого и эпитеpmального антимонитового оруденения / Н.С. Бортников, В.Н. Голубев, Е.В. Петухов, А.А. Сидоров, К.В. Симаков // Геология рудных месторождений. — 2010. — Т. 52. — № 5. — С. 339–372.
4. Неволько П.А. Происхождение золото-сурьмяного района Лангвай, связанного с интрузиями (Северо-Восточный Вьетнам): ограничения по изучению флюидных включений и изотопной систематике COSPb / П.А. Неволько, К.Л. Чан, А.В. Кузнецов, Ф. Ли, Н.В. Тхо, Е.В. Шипилов // Обзоры рудной геологии. — 2019. — Т. 104. — С. 114–131.
5. Groves D. I. Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types / D.I. Groves, R.J. Goldfarb, F. Robert, C.J.R. Hart // Ore Geology Reviews. — 2003. — Vol. 13. — Issue. 1–4. — PP. 7–27.
6. Ashley P. M., Craw D. Structural controls on hydrothermal alteration and gold–antimony mineralisation in the Hillgrove area, NSW, Australia / P.M. Ashley, D. Craw // Mineralium Deposita. — 2004. — Vol. 39. — P. 223–239.
7. Неволько П.А. Сурьмяная минерализация на золото-сульфидных месторождениях Енисейского кряжа / П.А. Неволько, А.С. Борисенко // Разведка и охрана недр. — 2009. — № 2. — С. 11–14.
8. Lang J. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding / J. Lang, T. Baker // Mineralium Deposita. — 2001. — Vol. 36. — P. 477–489.
9. Неволько П.А. Золото-сурьмяный район интрузивного происхождения Лангвай (Северо-Восточный Вьетнам): геология, минералогия, геохимия и  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  возраст / П.А. Неволько, А.С. Борисенко, А.А. Сидоров, К.Л. Чан, Ф. Ли // Обзоры рудной геологии. — 2018. — Т. 96. — С. 218–235.
10. Damdinov B. B. The Tumannoe Gold–Antimony Occurrence (East Sayan, Russia): Mineralogy, Fluid Inclusions, S and O Isotopes, and U–Pb and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  Age / B.B. Damdinov,

O.F. Mironova, I.Y. Chrepanova, A.V. Bykova, A.A. Sorokin, E.P. Kutuyavin, E.B. Salnikova // *Geology of Ore Deposits*. — 2020. — Vol. 62. — P. 225–247.

11. Патент US 1554216. Method for flotation beneficiation of ores / C.H. Keller, C.P. Lewis. Опубл.22.09.1925.

12. Патент US 1554220 Improvement in mineral concentration by flotation / C.P. Lewis и C.H. Keller. Опубл.22.09.1925.

13. Gaudin, A.M. Effect of particle size on flotation // *Technical Publication*. — 1931. — P. 3–23.

14. Martin J.S. Flotation of the carbonates of copper: Dissertation. — State School of Mines, University of Utah, 1928. — 127 p.

15. Gaudin A.M. Flotation mechanism, a discussion of the functions of flotation reagents // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. — 1928. — Vol. 79. — P. 50–76.

16. Wark I.W. The chemical basis of flotation / I.W. Wark // *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*. — Parkville, Vic.: The Institute, 1994. — Vol. 299. — Issue 1. — P. 61–72.

17. Wark I.W., Cox, A.B. Principles of flotation. I. An experimental study of the effect of xanthates on contact angles at mineral surfaces / I.W. Wark, A.B. Cox // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. — 1934. — Vol. 112. — P. 189–232.

18. Плаксин И.Н. Гидрометаллургия. Избранные труды / И.Н. Плаксин. — М.: «Наука». — 1972. — 278 с.

19. Fuerstenau, D.W. Correlation of contact angles, adsorption density, zeta potentials, and flotation rate / D.W. Fuerstenau // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. — 1957. — Vol. 208. — P. 1365–1367.

20. Fuerstenau, D.W. Froth flotation: 50th anniversary volume / D.W. Fuerstenau. — New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962. — P. 677.

21. Cook M.A. The theory of water-repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds / M.A. Cook, J.C. Nixon // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1950. — Vol. 54. — Issue 4. — P. 445–459.

22. Taggart A.F., Del Guidice, G.R.M., Ziehl, O.A. The case for the chemical theory of flotation / A.F. Taggart, G.R.M. Del Guidice, O.A. Ziehl // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. — 1934. — Vol. 112. — 32 p.

23. Poling G.W., Leja, J. Infrared study of xanthate adsorption on vacuum deposited films of lead sulfide and metallic copper under conditions of controlled oxidation / G.W. Poling, J. Leja // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1963. — Vol. 67. — Issue 10. — P. 2121–2126.

24. 200 Leppinen J.O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals / J.O. Leppinen // *International Journal of Mineral Processing*. - 1990. – Vol. 30. – Issues 3-4. – PP. 245-263.
25. Mellgren O. Heat of adsorption and surface reactions of potassium ethyl xanthate on galena / O. Mellgren // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. – 1966. – Vol. 235. – P. 46–60.
26. Sutherland, K.L., Wark, I.W. Principles of Flotation / K.L. Sutherland, I.W. Wark. – Melbourne, Australia: Australasian Institute of Mining & Metallurgy, 1955. – 379 p.
27. Ewans, L.E., Ewers, W.E. Recent developments in mineral dressing / L.E. Ewans, W.E. Ewers // *Industrial & Engineering Chemistry, Institution of Mining and Metallurgy (London)*. – 1953. – Vol. 46. – 766 p.
28. Salamy, S.G., Nixon, J.C. Reaction between a mercury surface and some flotation reagents: an electrochemical study. I. Polarization curves / S.G. Salamy, J.C. Nixon // *Australian Journal of Chemistry*. – 1954. – Vol. 7. – Issue 2. – P. 146–156.
29. Плаксин И.Н. О влиянии поверхностных свойств сульфидных минералов на адсорбцию флотационных реагентов. И.Н. Плаксин. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев. – М.: «Наука». – 1970. – С. 202-211.
30. Woods, R. Electrochemistry of sulphide flotation / R. Woods // *Australian Mining*. – 1971. – Vol. 63. – 68 p.
31. Kowal, A., Pomianowski, A. Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode / A. Kowal, A. Pomianowski // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1973. – Vol. 46. – Issue 2. – P. 411–420.
32. Каковский И.А. К вопросу о кинетике окисления смесей сульфидных минералов кислородом в водных растворах. // *Обогащение руд*. – 1980. – № 3. – С. 15-18.
33. Чантурия В.А. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации / В.А. Чантурия, В.Е. Вигдергауз. – М.: «Руда и металлы». – 2008. – 272 с.
34. Митрофанов С.И., Рыскин М.Я. Электрохимические свойства минералов и адсорбция реагентов-собирателей // VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. – Л.: Механобр. – 1969. – Т.2. – С. 270-280.
35. Huai Ya. The surface properties of pyrite couples with gold in the presence of oxygen / Ya Huai, Ch. Plackowski, Yo. Peng // *Minerals Engineering*. – 2017. – Vol. 111. – PP. 131-139.
36. Ogwuegbu, M.O.C. Coordination chemistry in mineral processing / M.O.C. Ogwuegbu, F. Chileshe // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2000. – Vol. 21. – Issue 6. – P. 497–525.

37. Chen, J. The interaction of flotation reagents with metal ions in mineral surfaces: A perspective from coordination chemistry / J. Chen // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 171. – P. 1-15.
38. Rai, B., Tandon, S.N., Chakraborty, T. Molecular modeling and rational design of flotation reagents / B. Rai, S.N. Tandon, T. Chakraborty // *International Journal of Mineral Processing*. – 2003. – Vol. 72. – Issue 1–4. – P. 95–110.
39. Woods, R. Chemisorption of thiols on metals and metal sulfides / R. Woods // *Modern Aspects of Electrochemistry: Volume 29*. – 1996. – P. 401–453.
40. Chander, S., Fuerstenau, D.W. Electrochemical flotation separation of chalcocite from molybdenite / S. Chander, D.W. Fuerstenau // *International Journal of Mineral Processing*. – 1983. – Vol. 10. – Issue 2. – P. 89–94.
41. Guy, P.J., Trahar, W.J. The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation / P.J. Guy, W.J. Trahar // *Flotation of sulphide minerals*. – 1984. – P. 91–110.
42. Gebhardt, J.E., Dewsnap, N.F., Richardson, P.E. Electrochemical conditioning of a mineral particle bed electrode for flotation / J.E. Gebhardt, N.F. Dewsnap, P.E. Richardson. – US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1985. – Vol. 8951. – P. 1-15.
43. Gebhardt, J.E., Richardson, P.E. Differential flotation of a chalcocite-pyrite particle bed by electrochemical control / J.E. Gebhardt, P.E. Richardson // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 1987. – Vol. 4. – Issue 3. – P. 140–145.
44. Guy, P.J., Trahar, W.J. The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation / P.J. Guy, W.J. Trahar // *Flotation of Sulphide Minerals*. – 1984. – P. 91–110.
45. Gebhardt, J.E., Richardson, P.E. Differential flotation of a chalcocite-pyrite particle bed by electrochemical control / J.E. Gebhardt, P.E. Richardson // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 1987. – Vol. 4. – Issue 3. – P. 140–145.
46. Buckley A. N., Hope G. A., Woods R. Metals from sulfide minerals: The role of adsorption of organic reagent in processing technologies // *Solid—Liquid Interfaces: Macroscopic Phenomena—Macroscopic Understanding*. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. – C. 63-98.
47. Adam K., Natarajan K. A., Iwasaki I. Grinding media wear and its effect on the flotation of sulfide minerals // *International journal of mineral processing*. – 1984. – T. 12. – №. 1-3. – C. 39-54.
48. Adam, K., Natarajan, K.A., Iwasaki, I. Grinding media wear and its effect on the flotation of sulfide minerals / K. Adam, K.A. Natarajan, I. Iwasaki // *International Journal of Mineral Processing*. – 1984. – Vol. 12. – Issue 1–3. – P. 39–54.

49. Морозов Ю.П. Закономерности поляризации частиц сульфидных минералов при электрохимической обработке / Ю.П. Морозов, М.Ю. Киселев // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2012. – №1. – С. 99-103.
50. Pozzo, R.L., Iwasaki, I. Pyrite-Pyrrhotite Grinding Media Interactions and Their Effects on Media Wear and Flotation / R.L. Pozzo, I. Iwasaki // Journal of the Electrochemical Society. – 1989. – Vol. 136. – Issue 6. – P. 16-21.
51. Pazhianur, R., Natarajan, K.A., Iwasaki, I. Cathodic protection to minimize corrosive wear in ball mills / R. Pazhianur, K.A. Natarajan, I. Iwasaki // Mining, Metallurgy & Exploration. – 1997. – Vol. 14. – P. 1–7.
52. Woods, R. Electrochemical potential controlling flotation / R. Woods // International Journal of Mineral Processing. – 2003. – Vol. 72. – Issue 1–4. – P. 151–162.
53. [Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30.08.2022 № 2473-р / [Электронный ресурс] // Официальный интернет-портал правовой информации : [сайт]. — URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202208310002> (дата обращения: 02.04.2024)].
54. Майк Махарри Какие страны добыли больше всего золота в 2023 году? / Майк Махарри [Электронный ресурс] // Золотой запас. Деньги высокой пробы: [сайт]. — URL: <https://www.zolotoy-zapas.ru/news/market-analytics/kakie-strany-dobyli-bolshe-vsego-zolota-v-2023-godu/> (дата обращения: 05.12.2024).
55. Jha M.C. Recovery of Gold from Arsenical Ores / M.C. Jha, M.J. Kramer // Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, AIME. — New York: Society for Mining Metallurgy & Exploration, 1984. — P. 337-365.
56. Robins R.G. Arsenic in gold processing / R.G. Robins, L.D. Jayaweera // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. — 1992. — Vol. 9. — P. 255-271.
57. Espitia S.L.M. Arsenic removal strategy in the processing of an arsenopyritic refractory gold ore / S.L.M. Espitia, G.T.Lapidus // Hydrometallurgy. — 2021. — Vol. 203. — P. 1-7.
58. Седельникова Г.В. Мировая практика переработки упорных золотосульфидных руд и концентратов // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. – 2014. – С. 34-38.
59. Вареничев А.А. Сырьевая база золота России / А.А. Вареничев, Б.В. Комогорцев // ГИАБ. – 2016. – №8. – С.212-220.

60. Томсон И.Н. Графит-ильменит-сульфидная минерализация в рудных районах Востока СССР / И.Н. Томсон, А.А. Сидоров, А.П. Полякова, В.П. Полохов // Геология рудных месторождений. – 1984. – №6. – С. 19-21.
61. Волков А. В. Золото-сульфидные месторождения вкрапленных руд СевероВостока России: особенности геолого-генетической и поисковой модели / Волков А. В. [Электронный ресурс] // Золото и технологии: [сайт]. — URL: [https://zolteh.ru/regions/zoloto\\_sulfidnye\\_mestorozhdeniya\\_vkraplennykh\\_rud\\_severovostoka\\_rossii\\_osobennosti\\_geologo\\_geneticheskoj\\_i\\_poiskovoj\\_modeli/](https://zolteh.ru/regions/zoloto_sulfidnye_mestorozhdeniya_vkraplennykh_rud_severovostoka_rossii_osobennosti_geologo_geneticheskoj_i_poiskovoj_modeli/) (дата обращения: 05.12.2024).
62. Sidorova N.V. Invisible Gold and Other Impurity Elements in Pyrite and Arsenopyrite of Disseminated Ores of the Kyuchus Deposit (Sakha Republic (Yakutia)) / N.V. Sidorova, A.V. Volkov, E.V. Kovalchuk, E.A. Minervina, L.A. Levitskaya // *Geology of Ore Deposits*. – 2022. – Vol. 64. – P. 281-291.
63. Anderson C.G. Antimony production and commodities / Anderson C.G — Engelwood: SME mineral processing & extractive metallurgy handbook. Society for mining, metallurgy, and exploration., 2019 — P. 431-442.
64. Grund S.C. Antimony and antimony compounds / S.C. Grund, K. Hanusch, H.J. Breuing, H. U. Wolf // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. – 2000. – P. 100-120.
65. Rohner P. Treatment of antimonial gold ores / P. Rohner, M. Millard // *Gold Ore Processing*. – 2016. – P. 927-933.
66. Schwarz-Schampera U. Antimony (Critical Metals Handbook) / U. Schwarz-Schampera // American Geophysical Union, 2014 — 454 p.
67. Solozhenkin P.M. Innovative processing and hydrometallurgical treatment methods for complex antimony ores and concentrates. Part I / P.M. Solozhenkin, A.N. Alekseev // *Journal of mining science* / – 2010. – Vol. 46. – P. 203-209.
68. Richards R. G. Laboratory flotation of Endeavour Inlet, NZ Antimony ore / K. G. Richards // *Proc Australas Inst Min Metall*. – 1977. – Issue 263. – P. 39-46.
69. Solozhenkin P.M. Innovative processing and hydrometallurgical treatment methods for complex antimony ores and concentrates. Part II / P.M. Solozhenkin, A.N. Alekseev // *Journal of mining science* - 2010. – Vol. 46. – P. 446-452.
70. Solozhenkin P. M. The development of antimony production in Russia on the basis of innovative technologies / P.M. Solozhenkin // 1977. – P. 39-46
71. Solozhenkin P.M. The development of antimony production in Russia on the basis of innovative technologies // *IMPC 2018-29th International Mineral Processing Congress*. – 2019. – С. 1026-1038.

72. Davis D.R. Antimony in South Africa / D.R. Davis, D.H. Paterson, D.H.C. // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 1986. – Vol. 86. – Issue 6. – P. 173-193.
73. Twidwell L.G. Treatment of arsenic-bearing minerals and fixation of recovered arsenic products: An updated review, *Metallurgy* / L. G. Twidwell // *Metallurgy*, 2023 – 41 p.
74. Федотов П.К. Исследование обогатимости сульфидных и окисленных руд золоторудных месторождений Алданского щита / П.К. Федотов, А.Е. Сенченко, К.В. Федотов, А.Е. Бурданов // *Записки Горного института*. – 2020. – №242. – С. 218-227.
75. Segura-Salazar J. Stibnite froth flotation: A critical review / J. Segura-Salazar, P.R. Brito-Parada // *Mineral Engineering*. – 2021. – Vol. 163. – P. 1-23.
76. Lager T. Beneficiation characteristics of antimony minerals. A review. Part 1 / T. Lager, K.S.E. Forsberg // *Minerals Engineering*. – 1989. – Vol. 2. – Issue 3. – PP. 321-336.
77. Lager T. Current processing technology for antimony-bearing ores. A review. Part 2 / T. Lager, K.S.E. Forsberg // *Minerals Engineering*. – 1989. – Vol. 2. – Issue 4. – PP. 543-556.
78. Sun Z.X., Forsling W. Mineral surface complexation in flotation. In: Mavros P., Matis K.A. (eds). – *Innovation in Flotation Technology. NATO ASI Series*. – 1992. – Vol. 208. – PP. 263-281.
79. Lager T. Beneficiation characteristics of antimony minerals a review-part 1 / T. Lager, K.S.E. Forsberg // *Minerals Engineering*. – 1989. – Vol. 2, Issue – 36, – P. 321-336.
80. O'Connor C.T. The role of copper sulphate in pyrite flotation / C.T. O'Connor, C. Botha, M.J. Walls, R.C. Dunne // *Minerals Engineering*. – 1988. – Vol. 1. – Issue 3. – PP. 203-212.
81. Cao Q. Activation mechanism of lead ion in the flotation of stibnite / Q. Cao, X. Chen, Q. Feng, S. Wen // *Mineral Engineering*. – 2018. – Vol. 119. – P. 173-182.
82. Zhao C. Electronic structure and flotation behavior of complex mineral jamesonite / C. Zhao, Chen, Y. Li, Q. He, B. Wu. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – Vol. 25. – Issue 2. – P. 590-596.
83. Babedi L. An investigation of the molecular-level mineral chemistry of metal-bearing pyrite and its electrochemical behaviour under flotation related conditions: дис. – Stellenbosch: Stellenbosch University, 2023. – 200 p.
84. Makhmarejabov D. Developing ways to reduce the consumption of reagent collectors during the flotation of gold-containing ores / D. Makhmarejabov, S. Yang, S. T. Matkarimov, B. Berdiyarov, D. Yavkochiva, Z. Matkarimov // *International Journal of Advanced Technology and Engineering Exploration*. – 2024. – P. 270-287.

85. Segura-Salazar J. Stibnite froth flotation: A critical review / J. Segura-Salazar P. R. Minerals Engineering //– 2021. – Vol. 163. – P. 1-23.
86. Askarova G. E. Shautenov M. R., Nogaeva K. A. PROCESSING TECHNOLOGY FOR REFRACTORY GOLD-BEARING ORES / G. E. Askarova, M. R. Shautenov, M. R. Nogaeva //RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES OF RAW-MATERIAL BASE DEVELOPMENT IN MINERAL MINING AND PROCESSING. – 143 p.
87. Адамов Э.В. Технология руд цветных металлов: учебник / Э.В. Адамов. – М.: МИСиС, 2007. – 515 с.
88. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2-х томах. – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. – 786 с.
89. Лодейщиков В.В. Особенности технологии извлечения золота из упорных руд / В.В. Лодейщиков // Цветные металлы. – 2005. – №4. – С. 51-55.
90. Патент № 2452584 Российская Федерация, МПК В03D 1/02 (2006.01). Способ флотационного извлечения тонкодисперсного золота : №2010128014/03 : заявл. 06.07.2010 : опубл. 20.01.2012 / Александрова Т.Н., Гурман М.А., Литвинова Н.М., Богомяков Р.В. ; заявитель Институт горного дела ДВО РАН. – 5 с.: ил. – Текст : непосредственный.
91. Chandra A.P. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite / A.P. Chandra, A.R. Gerson // Advances in colloid and interface science. – 2009. – Vol. 145. – Issues 1-2. – PP. 97-110.
92. Chen J., Liu J., Li Y. Flotation separation of pyrite from arsenopyrite in the presence of oxidants / J. Chen, J. Liu, Y. Li // Separation Science and Technology. – 2019. – Vol. 54. – Issue. 17. – P. 2933-2942.
93. Морозов В.В. Повышение эффективности обогащения медно-молибденовых руд с применением комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии / В.В. Морозов, И.В. Пестряк, Ж. Баатархуу, С. Хандмаа // Известия вузов. Горный журнал. – 2012. – №4. – С. 68-74.
94. Морозов, В.В. Разработка электрохимического метода интенсификации флотационного разделения цинково-пиритных концентратов : специальность 05.15.08 «Обогащение полезных ископаемых» диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 1984. – 202 с.
95. Игнаткина В.А. Selection of selective collectors for flotation of minerals with similar flotation properties. / В.А. Игнаткина // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, - 2011, – Vol. 52. – Issue – 1. – P. 1-7.

96. Игнаткина В.А. Выбор сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов цветных металлов из упорных руд / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. № 1. – С. 3-11.
97. Матвеева Т.Н. Исследование адсорбционных и флотационных характеристик реагента дитиопирилметана для извлечения золота из упорных золотомышьяковых руд / Т.Н. Матвеева, В.В. Гетман, А.Ю. Каркешкина // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2020. – №4. – С. 157-163.
98. Матвеева Т.Н. Разработка метода селективной флотации сульфидов сурьмы и мышьяка при обогащении комплексных золотосодержащих руд / Т.Н. Матвеева, Н.К. Громова, Л.Б. Ланцова // Цветные металлы. – 2019. – №4. – С. 6-12.
99. O'Connor C.T. The use of dithiophosphates and dithiocarbamates for the flotation of arsenopyrite / C.T. O'Connor, D.J. Bradshaw, A.E. Upton // Minerals Engineering. – 1990. – Vol. 3. – Issue 5. – PP. 447-159.
100. Ivanova T.A. Application of complexing reagents to flotation separation of the varieties of pyrite / T.A. Ivanova, E.L. Chanturiya // Journal of mining science. – 2007. – Vol. 43. – PP. 441-449.
101. Игнаткина В.А. Селективное повышение флотоактивности сульфидов цветных металлов с использованием сочетаний сульфгидрильных собирателей / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Ф.О. Милович, П.Г. Иванова, Л.С. Хачатарян // Обогащение руд. – 2015. – № 3. С. 18-24.
102. Ou L. The pulp electrochemistry of flotation separation for stibnite-arsenopyrite bulk concentrate / L. Ou, Q. Feng, J. Chen // Central South University of Technology. – 1998. – Vol. 5. – P. 4-6.
103. Panjin H. Research progress on arsenic removal by flotation of arsenic-containing copper sulfide ore / H. Panjin, Z. Yongxing, N. Jilai, P. Jie // Multipurpose Utilization of Mineral Resources. – 2020. Vol. 5. – P. 45-51.
104. Dong Z. Chemical oxidation of arsenopyrite using a novel oxidant—chlorine dioxide / Z. Dong, Z. Yimin, Y. Han, P. Gao, X. Gu, Y. Sun // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 139. – P. 1-10.
105. Chen J. Gold and antimony metallogenic relations and ore-forming process of Qinglong Sb (Au) deposit in Youjiang basin, SW China: Sulfide trace elements and sulfur isotopes / J. Chen, Z. Huang, R. Yang, L. Du, M. Liao // Geoscience Frontiers. – 2020. – Vol. 12. – Issue 2. – P. 605-623.

106. Wang K. Antimony and arsenic substance flow analysis in antimony pyrometallurgical process / K. Wang, Q. Wang, Y. Chen, Z. Li, X. Guo // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2023. – Vol. 33. – Issue. 7. – P. 2216-2230.
107. Zhou Z. High-purity antimony sulfide condensate produced from heterogeneous antimony sulfide ore by directed volatilization in a vacuum ambient \ Z. Zhou, H. Xie, Y. Wang, H. Xiong, S. Wang, L. Li, B. Xu, B. Yang // Minerals Engineering. – 2023. – Vol. 191. – P. 1-10.
108. Cheval-Garabédian F. The La Lucette Sb-Au-(W) vein-deposit (Armorican Massif, France): new time and genetic constraints to decipher the 310-295 Ma Sb-Au metallogenic peak in the Variscan Belt / F. Cheval-Garabédian, E. Marcoux, H. Raimbourg, M. Faure // Ore Geology Reviews. – 2023. – Vol. 163. P. 105728.
109. Özer M. Flotation of antimony ores with high arsenic content / M. Özer // Physicochemical Problems of Mineral Processing. – 2022. – Vol. 58.– Issue 5. – P. 1-13;
110. Li F. Flotation and adsorption mechanism studies of antimony sulfide with 5-heptyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione as a collector / F Li, Y Huang, Y Zhang, M Wang, L Chen, Y Jia // Minerals Engineering. – 2021. – Volume 172. – P. 107-164.
111. Matveeva T.N. Lantsova Effect of tannin on compound collector adsorption and stibnite and arsenopyrite flotation from complex ore / T.N. Matveeva, N.K. Gromova, L.B. Lantsova // Journal of Mining Science. – 2017. – Vol 53. – Issue 6. – P. 155-162.
112. He N. Abiotic aerobic oxidation pathways of stibnite revealed by oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate / N. He, S. Li, X. Li, Y. Tang, J. Yang, J. Zhou // Journal of Environmental Sciences. – 2025. – Vol. 147. – P. 83-92.
113. Zhang W. et al. Collectorless flotation separation of molybdenite from complex sulfide minerals employing a bi-carbonyl depressant / W. Zhang, X. Jin, Z. Feng, R. Zheng, J. Cao, J. Chen, W. Sun, S. Xu, Z. Gao // Separation and Purification Technology. – 2023. – Vol. 322. – P. 1-12.
114. Chen J. Orbital symmetry matching study on the interactions of flotation reagents with mineral surfaces / J. Chen, Y. Li // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 179. – P. 1-8.
115. Matveeva. T.N. Adsorption of tannin-bearing organic reagents on stibnite, arsenopyrite and chalcopyrite in complex gold ore flotation / T.N. Matveeva, N.K. Gromova, L.B. Lantsova // Journal of Mining Science. – 2016. – Vol. 52. – P. 551-558.
116. Meng J. The activation mechanism of metal ions on spodumene flotation from the perspective of in situ ATR-FTIR and ToF-SIMS / L. Meng, L. Xu, D. Wang, K. Xue, L. Luo, X. Shi // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 182. – P. 1-10.

117. Meng Q. Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector / Q. Meng, Z. Yuan, L. Yu, Y. Xu, Y. Du // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2018. – Vol. 62. – P. 209-216.
118. Yimin Z. Progress of flotation reagents in 2022 / Z. Yimin // *Nonferrous Metals*. – 2023. – Vol. 3. – P. 17-32.
119. Bulatovic S.M. Handbook of flotation reagents: Chemistry, Theory and Practise. Volume 1: Flotation of Sulfides Ores / S.M. Bulatovic. – The Netherlands. – 2007. – 443 p.
120. Ran J. Utilization of soluble starch as the depressant to flotation separation of pyrite from arsenopyrite / J. Ran, Y. Li, X. Zhao, M. Jiang, E. Gao // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – Volume 310. – P.1-12.
121. Lu J. Low-Alkalinity flotation separation of antimony and arsenic minerals with modified polyacrylamide / J. Lu, W.Li, W. Xu, M. Wang, Ji. Zhou, Y. Song, J. Wen, Y. Chen // *Minerals Engineering*. – 2024. – Volume 216. –P. 1-12.
122. Qiu H. Nitrobenzoate as a flotation depressant for arsenopyrite: a theoretical study of the structure-reactivity relationship / H. Wiu, X. Sun, B. Wu, L. Chen, M. Hu // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – Vol. 377. – P. 2-7.
123. Luo Y. Application of calcium lignosulphonate as an environmentally friendly depressant in the Cu–As separation by froth flotation at low alkalinity / Y. Luo, Y. Xia, C. Wang, J. Chen, L. Ou // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 406. – P. 1-10.
124. Xiao, Y., Feng, J., Yang, B., Luo, H., Zhou, F. The combination of calcium hypochlorite and fulvic acid as an efficient arsenopyrite depressant in Cu-As separation. / Y. Xiao, J. Feng, Y B. Yang, H. Luo, F. Zhou // *Minerals Engineering*. – 2024. – Vol. 206. – P. 1-10.
125. Dong J. Effect of dextrin on flotation separation and surface properties of chalcopyrite and arsenopyrite. *Water Science and Technology* J. Dong, Q. Liu, S.H. Subhonqulov. – 2021. – Vol. 83. – Issue 1. – P. 152-161.
126. Liao R. Interaction mechanism of ferrate (VI) with arsenopyrite surface and its effect on flotation separation of chalcopyrite from arsenopyrite / R. Liao, P. Hu, S. Wen, X. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2022. – T. 32. – №. 11. – P. 3731-3743.
127. Wang C. Surface modification with hydroxyl calcium ions strengthen CMC selectively depress arsenopyrite: Bridging adsorption mechanism and application in Cu-As separation / C. Wang, Q. Zhai, L. Runging // – 2023. – Vol. 618. – P. 1-21.
128. Priastomo Y Simultaneous removal of lead (II), chromium (III), and copper (II) heavy metal ions through an adsorption process using C-phenylcalix [4] pyrogallolarene material / J. Jumina, Y. Priastomo, H.R. Setiawan // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – T. 8. – №. 4. – P. 1-10.

129. Zhang Q. Interaction mechanism of lead ions with stibnite surfaces and enhancement of xanthate adsorption / Q. Zhang, S. Wen, G. Huang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 331. – P. 1-9.
130. Chen M. The mechanism of selective separation of stibnite and arsenopyrite by Cu<sup>2+</sup> coordination assembly KBX collector / M. Chen, J.Z. Kuang, Z. Huang, Y. Mubula, Y. Guo, H. Gu, T. Qiu // *Minerals Engineering*. – 2024. – Vol. 219. – P. 1-13.
131. Игнаткина В.А. Исследование собирательных свойств диизобутилового дитиофосфината при флотации сульфидных минералов из колчеданных руд / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Ф.Г. Дьячков // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2013. – №5. – С. 138-146.
132. O'Connor C.T. The flotation of gold bearing ores – A review / C.T. O'Connor, R.C. Dunne // *Minerals Engineering*. – 1994. – Vol. 7. – Issue 7. – PP. 839-849.
133. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах: (оптический метод) / А.К. Бабко. – Киев: Издательство Академии наук УССР. – 1955. – 328 с.
134. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, изд. 4-е, пер. и доп. / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: «Химия», – 1976. – 376 с.
135. Несмеянов А.Н. Начала органической химии, Т. 1 и 2. / А.Н. Несмеянов, И.А. Несмеянов – М.: Химия. – 1974. – 688 с.
136. Бернштейн И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. / И.Я. Бернштейн, Ю.Я. Каминский – Л.: Химия. – 1986. – 200 с.
137. 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.
138. Барский Л.А. Исследование полезных ископаемых на обогатимость / Л.А. Барский, С.И. Митрофанов, В.Д. Самыгин – М.: Недра, – 1974. – 352 с.
139. Классен В.И. Введение в теорию флотации. / В.И. Классен, В.А. Мокроусов – М.: Госгорьхиздат. – 1959. – 655 с.
140. Мелик-Гайказян В.И. Методы исследования флотационного процесса / В.И. Мелик-Гайказян, А.А. Абрамов, Ю.Б. Рубинштейн, В.М. Авдохин, П.М. Соложенкин – М.: Недра. – 1990. – 301 с.
141. 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.

142. Игнаткина В.А. Кинетические исследования реагентных режимов для повышения контрастности флотации сульфидных минералов / В.А. Игнаткина, А.А. Каюмов, Н.Д. Ергешева, П.А. Чернова // Цветные металлы. №10. – 2023. – С. 15-22.
143. Каюмов А.А. Исследование кинетики электродных потенциалов сульфидных минеральных электродов в присутствии модификаторов флотации / А.А. Каюмов, В.А. Игнаткина, Н.Д. Ергешева // ГИАБ. – 2023. - №10. – С. 89-103.
144. Самыгин В.Д. реактор с автоматизированным контролем кинетики образования осадков / В.Д. Самыгин, П.В. Григорьев, Л.О. Филиппов, В.А. Игнаткина, Ф. Шарье // Известие вузов. Цветная металлургия. – 2002. – №4. – С. 72-77.
145. Игнаткина В.А. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия ионов меди с сульфгидрильными собирателями / В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров // ГИАБ. – 2007. – №6. – С. 262-270.
146. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивания. / А.Д. Зимон. – М.: Химия. – 1974. – 73 с.
147. 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.
148. Бэнуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бэнуэлл – М.: Мир. – 1985. – 384 с.
149. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. / Л. Беллами – М.: Иностранная литература. – 1963. – 590 с.
150. Киселев А.В. ИКС поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А.В. Киселев, В.Н. Лыгин – М.: Наука, - 1972. – 500 с.
151. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: «Мир», – 1969. – 514 с.
152. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. / Н.Г. Бахшиев – Л.: Наука. – 1972. – 268 с.
153. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил – М.: Мир, - 1977. – 591 с.
154. Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков – М.: Мир. – ООО «Издательство АСТ». – 2003. – 683 с.
155. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сибб. Предприятие РАН. – 1999. – 470 с.
156. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Кельцев. – М.: Химия. – 1984. – 592 с.

157. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, переработанное и дополненное / Ю. Ю. Лурье. – Изд. «Химия». – Москва. – 1971. – 456 с.
158. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30.08.2022 г. №2473-р. [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Doc/View/0001202208310002>. Дата обращения 17.11.2012 г. [Segura-Salazar J. and Brito-Parada P.R. Stibnite froth flotation: A critical review, *Miner. Eng., Eng.*, 2021. – Vol. 163. – P. 1-23.
159. Каюмов А.А. Исследование кинетики электродных потенциалов сульфидных минеральных электродов в присутствии модификаторов флотации / А.А. Каюмов, В.А. Игнаткина, Н.Д. Ергешева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – №. 10. – С. 89-103.
160. Игнаткина В.А. Выбор сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов цветных металлов из упорных руды цветных металлов / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров // Известие вузов. Цветная металлургия, №1. – 2015. – С. 3-11.
161. Игнаткина В.А. Селективное повышение флотоактивности сульфидов цветных металлов с использованием сочетаний сульфгидрильных собирателей / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Ф.О. Милович. П.Г. Иванова, Л.С. Хачатрян // Обогащение руд. – №3. – 2015. – С. 18-24.
162. Ignakina V.A. Selection of selective collectors for flotation of minerals with similar flotation properties / V.A. Ignatkina // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2011. Vol. 52. – Issue 1. – P. 1-7.
163. Игнатов Д.О. Селективное разделение мышьяксодержащих сульфидных минералов / Д.О. Игнатов, А.А. Каюмов, В.А. Игнаткина // Цветные металлы. – 2018. – № 7. – С. 32-38.
164. Разумов К.А. Проектирование обогатительных фабрик / К.А. Разумов, В.А. Перов. – М.: Недра. – 1982. – С. 118-136.
165. Бочаров В. А. Технология обогащения полезных ископаемых: в 2 т. Т 1: Минерально-сырьевая база полезных ископаемых. Обогащение руд цветных металлов, руд и россыпей редких металлов / В. А. Бочаров, В. А. Игнаткина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2007. – 472 с.
166. Сорокин М.М. Флотация: Модификаторы. Физические основы. Практика: учебное пособие / М.М. Сорокин. – М.: Изд. Дом МИСиС. – 2016. – 372 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Справка об использовании научных результатов



Справка об использовании научных результатов, полученных при выполнении диссертационной работы *«Повышение контрастности флотаций сульфидов сурьмы, железа и мышьяка из труднообогатимых золотосульфидных руд с использованием сочетания сульфгидрильных собирателей в окислительно-восстановительных условиях»* соискателем ученой степени кандидата технических наук Ергешевой Назьмарзу Дауренкызы

Технологические лабораторные исследования выполнены на кафедре обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» в рамках Договора НИР 159/23-615 от 08.08.2023 г. «Поисковые технологические исследования и испытания золотосурьмяных руд месторождения Кючус».

Разработанная технология флотации с новым сульфгидрильным собирателем ЭСК 2, а также использование тиосульфата натрия для селективного выделения стибнита в ценный продукт представляет собой практическую значимость. В основе реagentного режима коллективной флотации сульфидов и золота, а также контрастность флотоактивности стибнита в сравнении с пиритом, арсениопиритом и золотом лежат научные результаты исследований, изложенные в научных публикациях, соавтором которых является Ергешева Н. Д.

Разработанные при участии соискателя схемный и reagentные режимы флотации являются основой «флотационной технологии переработки труднообогатимых и упорных золотосурьмянистых руд месторождения Кючус с получением концентрата и его предварительным вскрытием перед цианированием» при технико-экономическом сравнении с технологией «окислительный обжиг мелкодробленной руды с последующим цианированием». Флотация имеет технологическое преимущество за счет малого выхода золото-сульфидного концентрата, направляемого на вскрытие перед цианированием. Окончательное решение в выборе технологии для переработки руд месторождения будет принято после проведения опытно-промышленных испытаний и экономического расчета по вариантам.

Главный обогатитель ООО «Белое золото»

Е.А. Аширбасва