

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

ЕРГЕШЕВ АКИМ РУСЛанович

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ ТРУДНООБОГАТИМОЙ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

природногидрофобных УМ и сульфида свинца галенита, снижающих контрастность технологических свойств разделяемых минералов.

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Анализ состояния проблемы переработки тонковкрапленных сульфидных свинцово-цинковых руд, а также других промышленных типов руд с высоким содержанием УМ.
- Исследование вещественного состава пробы руды месторождения Шалкия; изучение особенностей состава углеродсодержащих образцов и УМ, мономинеральных фракций галенита и сфалерита.
- Определение физико-химических свойств поверхности природных углеродсодержащих образцов, включая УМ выделенного из свинцово-цинковой руды, галенита и сфалерита.
- Экспериментальное изучение флотируемости природных углеродсодержащих образцов, включая УМ выделенного из свинцово-цинковой руды, мономинеральных фракций галенита и сфалерита в различных реагентных режимах с использованием аполярного и сульфидрильных собирателей, а также подавителей УМ на основе лигниносульфонатов.

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

Научная новизна

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

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

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

Практическая значимость.

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

Митрофанову, повысилась с $\eta_{\text{Pb/Zn}} = 132,8\%$ (прямая селективная схема флотации) до $\eta_{\text{Pb/Zn}} = 161,4\%$ (разработанная схема и реагентный режим флотации).

2. Выданы рекомендации для полупромышленных испытаний разработанных технологических решений по переработке свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия.

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

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

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

- рентгено-флуоресцентного анализа (РФА, Elvax) для определения элементного состава;
- термического анализа для определения зольности (ГОСТ 11022–95); С, Н, N — по ГОСТ 32979-2014 (LECO CHN-628, США); серы (S) — по ГОСТ 2059-95; кислорода (O) — по ГОСТ 2408.3-90; карбонатного углерода (CO_2) — по ГОСТ 13455-91;
- инфракрасной спектроскопии для идентификации фазового состава углеродсодержащих образцов (Specord M80, «Карл Цейс Йена», Германия, ПО Soft Spectra);
- рентгенофазового анализа для определения фазового состава природного углеродсодержащего материала руды (Rigaku MiniFlex 600, Япония), а также галенита и сфалерита (Bruker D2 Phaser, США);
- рамановской спектроскопии для определения структуры углерода в УМ (Thermo Scientific DXR, США);
- рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения элементного состава поверхности углеродсодержащих образцов (РФЭС, PHI Versa Probe II 5000, Physical Electronics, США).
- метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) для измерения удельной поверхности (анализатор Nova 2200E (Quantachrome).

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

- индикаторного метода Гаммета для определения активных кислотно-основных центров поверхности;
- спектрофотометрический метод определения адсорбции сульфидильных собирателей на фракциях $-41 + 10$ мкм в статическом режиме при Т:Ж = 1:100 по разности концентраций «исходная – остаточная» (контроль по УФ-полосам (301/241/224 нм) на спектрофотометре (UV-VIS-NIR Cary 6000i Agilent, США);
- калориметрический метод измерения энталпии смачивания ($\Delta_{cm}H$) на полуадиабатическом калориметре TAM III при 298,15 К;
- методы измерения электрохимического потенциала (ЭКП, ζ -потенциала) (ELS) LDE/PALS (метод электрофоретического рассеяния света (ELS)/ лазерный доплеровский электрофорез (LDE)/ метод фазового анализа рассеянного света (PALS) при $25 \pm 0,1$ °С в суспензии Т:Ж = 1:2000 с регулированием pH HCl/NaOH (Malvern Zetasizer Nano ZEN 3600, Великобритания).

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

Аналитический химический состав выполнен в ЗАО РАЦ «Механобр инжиниринг аналит» (Аттестат аккредитации № RA. RU/21АБ83).

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

3. Низкая контрастность флотации галенита, сфалерита (клейофана) и природного углеродсодержащего материала из свинцово-цинковой руды обусловлена преобладанием на их поверхности основных центров Бренстеда; величиной ζ -потенциала поверхности сфалерита близкой к изоэлектрической точке (ИЭТ); низкой смачиваемостью поверхности порошков природного углеродсодержащего материала.

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

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

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

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы: обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна, практическая значимость, методы исследований, обоснована достоверность, изложены основные положения, выносимые на защиту, информация об апробации, публикациях, о структуре и объеме диссертации.

В первой главе дана обобщающая характеристика промышленных типов свинцово-цинковых руд. Кратко описаны свойства и области применения металлов (Pb, Zn), рассмотрен мировой опыт добычи и переработки, горно-геологические особенности и вещественный состав свинцово-цинковых руд: основные полезные минералы (галенит, сфалерит и сопутствующие) и вредные примеси, формы зерен и вкрапленность, тесные взаимопрорастания и иные особенности, влияющие на эффективность обогатительных процессов.

Показано, как вещественный состав, степень окисленности, распределение по крупности и ассоциации минералов влияют на выбор технологической схемы. Систематизированы применяемые схемы флотации свинцово-цинковых сульфидных руд: прямая селективная, коллективно-селективная, частично-коллективно-селективная (подразумевающая под собой предварительную/межстадиальную флотацию продукта перед основной коллективной флотацией). Для руд, содержащих УМ, выделены два основных подхода в технологических схемах флотации: предварительная/межстадиальная флотация природного углеродсодержащего материала и подавление его флотации во всех операциях флотации. Даны пояснения относительно влияния технологий рудоподготовительного цикла на селективность сепарационных процессов. Для свинцово-цинковых руд рассмотрены реагентные режимы флотации: собиратели тиолового ряда, активаторы, депрессоры, пенообразователи и пр., выявлены общие зависимости флотоактивности от pH, Eh, ионно-молекулярного состава пульпы/жидкой фазы пульпы, а

также факторы, определяющие селективность разделения галенита и сфалерита. Из анализа литературных данных так же сделан вывод, что присутствие в руде маложелезистой разновидности сфалерита приводит к потерям сфалерита в свинцовом концентрате и в отвальных хвостах (Бочаров В.А. 2007).

В настоящее время свинцово-цинковые руды с природным углеродсодержащим материалом недостаточно вовлечены в переработку вследствие низких технологических показателей по стандартным флотационным технологиям.

Отмечены проблемы, обусловленные присутствием УМ применительно к золотосодержащим рудам, разнообразием состава природного углеродсодержащего материала, его природной гидрофобностью и высокой сорбционной ёмкостью. Данные о составе, структуре и свойствах природного углеродсодержащего материала из свинцово-цинковых руд, которые влияют на технологические показатели, обогащения не были выявлены.

Сформулированы задачи диссертационной работы, обосновывающие необходимость разработки технологических решений флотационного обогащения свинцово-цинковых руд с природным углеродсодержащим материалом на основе изучения состава, структуры и свойств разделяемых минералов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования, подготовительные процессы для изучения вещественного состава руды и дальнейших технологических испытаний.

Объектами исследования являются свинцово-цинковая руда, содержащая УМ; мономинералы сульфидов (галенит, сфалерит-клейофан); углеродсодержащие образцы, которые по данным научной периодике присутствуют в УМ других промышленных типов руд (древесный уголь (W_C), активный уголь марки «АУ» на основе каменных углей (A_C) и природный графит(G_C)); природный углеродсодержащий материал из руды (S_C), выделенный флотацией без добавления реагентов. Приведены процедуры рудоподготовки/пробоподготовки пробы руды, фракций углеродсодержащих образцов и мономинералов разной крупности к изучению гранулометрического состава, подготовки анишлифов-брекетов для определения минерального и сросткового составов, к проведению экспериментов.

Изложены методы и методики проведения исследований вещественного состава руды.

Представлены методики изучения состава и характеристик поверхности мономинералов и углеродсодержащих образцов, а также методики инструментальных исследований физико-химических свойств.

Описаны методики беспенной флотации в трубке Халлимонда (50 мл), пенной флотации на лабораторной установке («ФМЛ-0,3», камера -50 мл); методика определения константы скорости флотации Белоглазова.

Методика лабораторных флотационный технологических испытаний на руде. Сравнение результатов лабораторных технологических исследований выполнено на основе критерия эффективности флотационного обогащения по формуле Ханкока-Луйкена:

$$E_{H-L} = \frac{\varepsilon_k - \gamma_k}{100 - \alpha} \cdot 100, \%$$

где α — массовая доля целевого компонента в питании, % (Pb или Zn); γ_k — выход концентратата, %; ε_k — извлечение ценного компонента из руды в концентрат, %.

А также определена селективность обогащения по Митрофанову:

$$\eta = \varepsilon_{Pb}^{Pb} + \varepsilon_{Zn}^{Zn},$$

где ε — извлечение соответствующего ценного компонента из руды в товарный концентрат, %.

В третьей главе приведены результаты исследования вещественного состава (таблица 1) свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия для разработки эффективной технологии ее переработки.

Таблица 1 – Химический состав пробы свинцово-цинковой руды

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

Основными ценными компонентами, представляющими промышленный интерес в руде, являются Pb—1,21% и Zn—4,13%, основной вредной примесью является органический углерод – 1,11%. Наличие повышенного содержания C_{орг} будет осложнять процесс флотационного обогащения за счёт его природной гидрофобности и сорбционной активности.

Гранулометрический состав исходной руды, измельченной до крупности -1 мм приведен на рисунке 1.

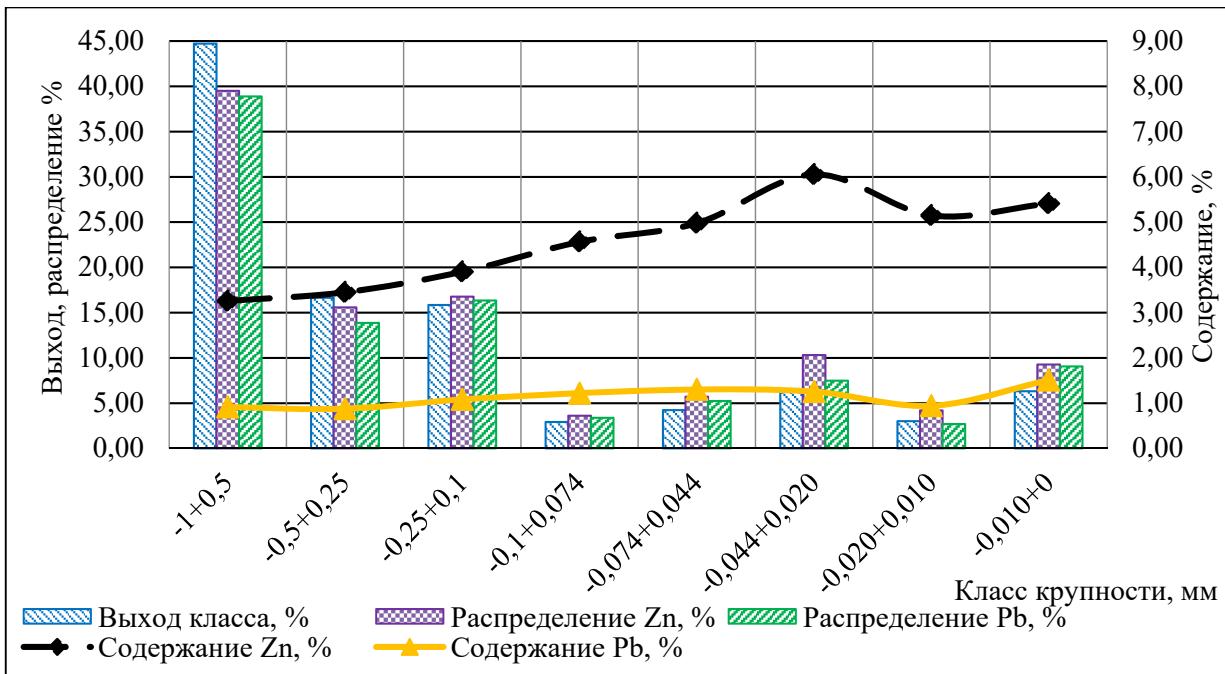


Рисунок 1 – Распределение по крупности пробы руды месторождения Шалкия, измельченной до крупности -1 мм; содержание и распределение в классах крупности свинца и цинка

Анализ гранулометрического состава указывает на неравномерное распределение минералов целевых металлов по классам крупности. Подобное гранулометрическое распределение требует стадиального вывода целевых минералов по стадиям измельчения во избежание их ошламования и потерь с отвальными хвостами.

Минеральный состав пробы, рассчитанный на основании совокупности данных микроскопических исследований, рентгеноспектрального и масс-спектрометрического анализов, приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Минеральный состав свинцово-цинковой руды

Минеральная группа	Массовая доля, масс. %	Минеральная группа	Массовая доля, масс. %
Галенит	1,57	Слюды и глинистые минералы	3,38
Сфалерит	6,94	Гидроксиды железа (мусковит, каолинит, хлорит)	0,23
Сульфиды (FeS_2 , CuFeS_2 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)	4,28	Прочие нерудные	0,17
Смитсонит	0,02	$\text{C}_{\text{опт}}$	1,30
Кварц	38,13	Сумма	100,00
Карбонаты	43,97		

Согласно данным, СЭМ с рентгеноспектральным анализатором EDAX SDD рудные минералы представлены галенитом (массовая доля Pb в галените – 61%), сфалеритом (массовая доля Zn в сфалерите – 64%, крейофан) и пиритом. Вмещающие породы представлены кварцем и карбонатами (доломитом и кальцитом), в руде также присутствуют небольшие количества полевых шпатов и мусковита.

В таблице 3 показано распределение цинка и свинца по минеральным группам.

Таблица 3 – Распределение цинка и свинца по основным минеральным группам (по данным MLA)

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

По результатам исследований на MLA, основными минералами в которых сконцентрированы ценные элементы, являются: для цинка – сфалерит и карбонаты с распределением 87,44 и 8,04%, соответственно; для свинца – галенит и карбонаты с распределением 86,99 и 10,64%, соответственно.

Распределение минералов по крупности в пробе исходной руды приведено в таблице 4.

Таблица 4 – Распределение минералов по крупности (по данным MLA)

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

Анализ распределения сростков по количеству минеральных фаз показал, что степень раскрытия сульфидов свинца и цинка при крупности -0,25+0 мм довольно низкая; доля галенита, приходящаяся на свободные частицы, составляет 47,42%, сфалерита – 39,52%. Галенит и сфалерит в составе бинарных сростков преимущественно встречаются с карбонатами, образуя устойчивые минеральные ассоциации. В полиминеральных сростках галенита и сфалерита преобладающим компонентом является кварц. Оба минерала характеризуются низкой долей полностью раскрытых частиц (не более 48 %).

Изучение состава и физико-химических свойств галенита и сфалерита проводили на узких мономинеральных фракциях сульфидов: -0,074+0,044мм и -0,044+0,010мм. Фракции галенита на 98 массовых % представлена PbS, сфалерит (клейофан) на 97%

является кубическим ZnS. Удельная поверхность составила галенита – 0,520 г/м², сфалерита – 0,864 г/м².

Элементный состав углеродсодержащих образцов, определенный термическими методами, удельная поверхность фракции -0,074+0,044мм исследованных проб углеродсодержащих образцов, в том числе УМ из руды, представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Элементный состав, зольность и удельная поверхность углеродсодержащих образцов

№	Образец	Элементный состав, мас.%					Зольность A, %, ± 0,5	Удельная поверхность, м ² /г, ± 2,0
		C ±2,0	H ±3,1	N ±0,2	O ±0,5	S ±0,2		
1	Древесный уголь (W_C)	81,1	4,1	0,3	9,9	0,2	4,4	10,34
2	Активированный уголь (A_C)	84,0	5,0	1,5	7,0	0,3	2,2	318,10
3	Графит (G_C)	98,0	-	-	1,0	-	1,0	9,98
4	УМ (S_C)	10,2	-	-	4,7	0,7	84,4	12,93

Природный углеродсодержащий материал из руды имеет удельную поверхность (12,93 м²/г) сопоставимую с удельной поверхностью древесного угля и графита, при этом существенно отличается от них по низкой массовой доле углерода (10,2 %) и высокой зольности (84,4 %).

Элементный состав остатка после сжигания природного углеродсодержащего материала из руды, определенный энергодисперсионным методом анализа приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Элементный состав золы природного углеродсодержащего материала, ат. %

	O ±2,0	Si ±1,0	Mg ±0,6	Al ±0,2	Ca ±3,0	Zn ±2,3	Fe ±2,6	Na ±0,6	S ±1,7
УМ (S_C)	56,9	5,1	13,3	0,3	5,0	5,2	4,6	3,6	6,0

Элементный состав УМ указывает на присутствие неорганических соединений – породообразующих минералов.

На рисунке 4 приведены обзорные ИК спектры образцов углей, графита (а) и образца природного углеродсодержащего материала из свинцово-цинковой руды (б).

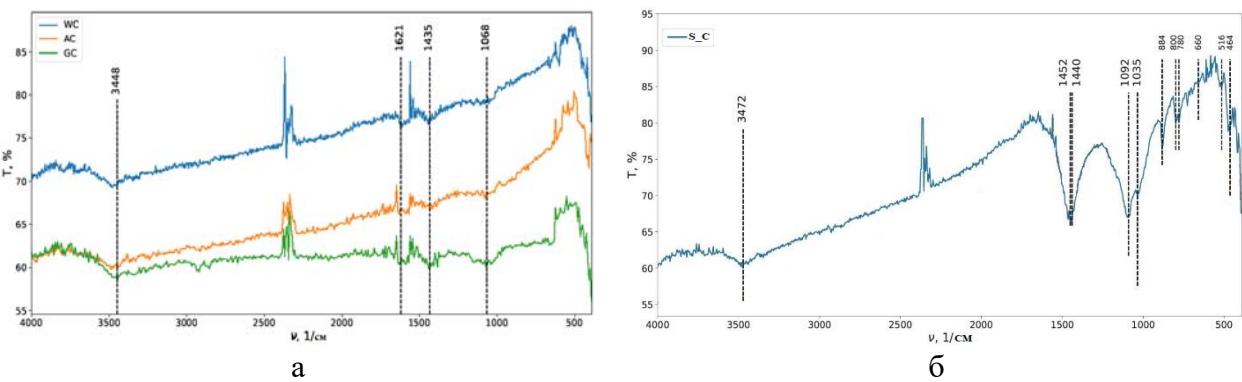


Рисунок 4 – ИК спектры углеродсодержащих образцов: а) древесного угля, активированного угля и графита и б) УМ, выделенный из руды

На ИК спектре природного углеродсодержащего материала из руды (рисунок 4, б) фиксируются характеристические полосы Si–O в кремнезёме и алюмосиликатах ($1092, 1036, 884, 880, 780, 516, 464\text{ см}^{-1}$), а также характеристических полос C–O в карбонатах ($1452, 884\text{ см}^{-1}$), что подтверждает присутствие нескольких породных минералов.

Рамановская спектроскопия (рисунок 5) позволила уточнить структурные особенности метаморфизма природного углеродсодержащего материала из руды, как вещества промежуточной стадии графитизации, близкое к битуминозному углю.

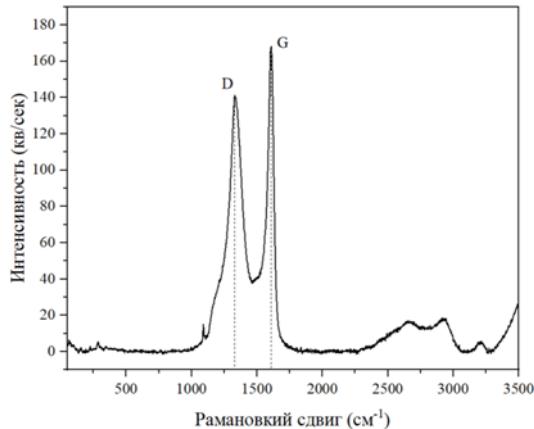


Рисунок 5 – Интенсивность рамановского рассеяния (кв/сек) в функции рамановского сдвига (см^{-1})

В таблице 7 приведен элементный состав поверхности (на толщине 2 нм) исследованных углеродсодержащих образцов, определенный методом РФЭС.

Таблица 7 – Элементный состав поверхности углеродсодержащих образцов, \pm стандартное отклонение ат. %

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

Массовая доля углерода в образцах графита, древесного и активированного углей, определенная термическими методами (см. таблица 5) имеет незначительное расхождение с массовой долей углерода на поверхности ($\sim 2\text{nm}$), определенной РФЭС ($C_{\text{пов}}$) (таблица 7). Напротив, у природного углеродсодержащего материала из руды фиксируется значительное отличие между массовой долей углерода на поверхности (метод РФЭС, таблица 7) и массовой долей углерода в объемном составе (среднее содержание в образце) УМ, определенной термическими методами (см. таблица 5): $C_{\text{пов}}=49,2\%$ против $C_{\text{тер}}=10,2\%$ ($\Delta \approx +39$ п.п.).

Таким образом установлено, что углерод, концентрируясь на поверхности силикатов, кварца и карбонатов, изменяет поверхностные свойства породных минералов, повышая их флотоактивность, ухудшая технологические показатели флотации свинцово-цинковой руды.

В результате изучения вещественного состава можно заключить, что трудная обогатимость руды определяется следующими факторами:

- тонкой вкрапленностью сульфидов;
- наличием природного углеродсодержащего материала, обладающего высокой природной гидрофобностью;
- с присутствием цинка преимущественно в форме клейофана (маложелезистой разновидности сфалерита), флотационные свойства которого близки к галениту, вследствие чего снижается контрастность флотационных свойств разделяемых минералов.

В четвертой главе представлены результаты комплексных исследований поверхностных и флотационных свойств галенита, сфалерита и углеродсодержащих образцов.

Для количественной оценки смачиваемости минеральных компонентов были проведены калориметрические измерения энталпии смачивания $\Delta_{\text{см}}H$ в бидистиллированной воде. В таблице 8 приведены экспериментальные значения энталпии для исследуемых объектов.

Таблица 8 – Результаты измерения теплоты смачивания УМ, галенита и сфалерита

Наименование образца	W_C	A_C	G_C	S_C	Галенит	Сфалерит
$\Delta_{\text{см}}H_{\text{av}}$ (Дж·м ⁻²) ^d	1,29±0,05	0,12±0,004	0,15±0,03	0,19±0,04	1,67±0,19	1,75±0,35

Природный углеродсодержащий материал (S_C) заметно более гидрофобен, чем галенит и сфалерит ($\Delta_{\text{см}}H(S_C) = 0,19 \text{Дж}/\text{м}^2$ против $1,67\text{--}1,75 \text{Дж}/\text{м}^2$ у PbS и ZnS), — следовательно, УМ обладает низкой смачиваемостью, следовательно, высокой флотоактивностью.

Для установления природы поверхностных центров, определяющих физико-химическую активность минералов, методом адсорбции индикаторов Гамметта определены типы и количество активных центров Бренстеда и Льюиса в диапазоне рKa от -4,40 до 16,8, способных к химическому взаимодействию с фотореагентами (таблица 9).

Таблица 9 – Сводные данные по количеству активных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности углеродсодержащих образцов и мономинералов при разных рKa, ± стандартное отклонение, %

Индикатор	рKa	g _{рKa} , мкмоль/м ² , ±0,25%					
		W C	A C	G C	S C	Галенит	Сфалерит
Динитроанилин	-4,40	2,45	0,77	0,08	3,84	87,23	0,98
Бриллиантовый зеленый,	1,30	0,68	0,06	0,33	0,21	15,99	24,29
Бромфеноловый синий	4,10	0,06	0,17	0,02	0,37	13,05	1,46
Бромкрезоловый пурпурный	6,40	0,97	3,87	0,70	0,27	3,01	4,26
Бромтимоловый синий	7,30	0,31	1,30	0,36	4,40	25,31	10,03
Индигокармин	12,80	1,95	0,41	0,53	31,34	3,08	3,66
m-Динитробензол	16,8	1,61	0,33	0,21	4,27	14,78	14,35

У графита, как наименее примесного образца, зафиксировано минимальное количество активных кислотно-основных центров: максимум зафиксирован по индикатору с $pK_a = 6,4$ (0,70 мкмоль/м²). Для природного углеродсодержащего материала из руды наблюдается широкий спектр активных центров с преобладанием оснований типа Бренстеда: до 31,34 мкмоль/м² ($pK_a = 12,8$). Для галенита и сфалерита в диапазоне pH 6–8–12, характерных для процессов флотации сульфидов, также отмечено преобладание основных центров Бренстеда: у PbS около 25,31 мкмоль/м² ($pK_a = 7,3$); у ZnS — 10,03 мкмоль/м² ($pK_a = 7,3$). Кислотно-основные центры Бренстеда на поверхности ZnS и PbS могут взаимодействовать с депрессорами на основе лигносульфонатов посредством дативных, водородных связей, что ухудшает контрастность и предсказуемость флотации.

Зависимости изменения ζ -потенциала (ЭКП) галенита и сфалерита от pH приведена на рисунок 6.

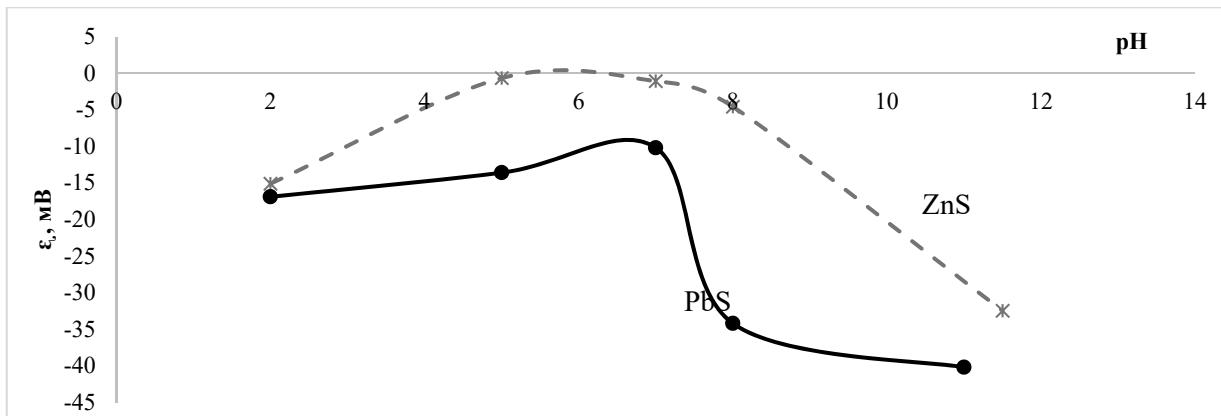


Рисунок 6 – Зависимость величины ЭКП от pH для галенита и сфалерита (клейофан)

Как видно из рисунка 6, в исследуемой области pH 6-8 сфалерит имеет значения ζ -потенциала в области сближения с изоэлектрической точкой, что свидетельствует о снижении степени гидратации поверхности, т. е. повышении гидрофобности поверхности. Это показывает возможность гидрофобизации поверхности сфалерита неионогенными собирателями в области pH, которая известна как наилучшая для флотируемости галенита, снижает контрастность флотационных свойств поверхности между галенитом и сфалеритом.

Результаты исследований адсорбции сульфгидрильных собирателей на поверхности галенита и сфалерита подтвердили различия в свойствах поверхности исследуемых минералов. На рисунке 7 приведены зависимости величины адсорбции сульфгидрильных собирателей (бутиловый ксантогенат калия – БутКс-К; этиловый ксантогенат калия – ЭтКс-К; дизобутиловый дитиофосфат натрия – ДТФ; О-изопропил-N этилтионокарбамат – Z 200) на поверхности галенита и сфалерита от исходной концентрации реагентов, полученные в статических условиях.

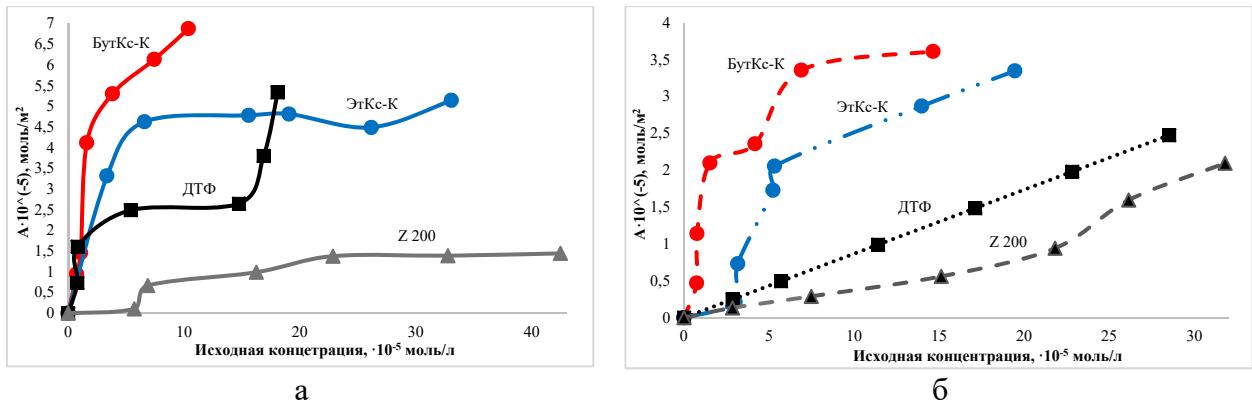


Рисунок 7 – Зависимости адсорбции собирателей на PbS (а) и ZnS(б) (-41 +10 мкм)

Как следует из рисунка 7 сульфгидрильный собиратель ДТФ обеспечивает разницу в адсорбции между PbS и ZnS $A_{\text{PbS}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/м² против $A_{\text{ZnS}} = 0,49 \cdot 10^{-5}$ моль/м² при

одной и той же исходной концентрации. Данный эффект может обеспечить контрастность флотации как в рудном цикле флотации, так и в цикле селекции.

Для экспериментального подтверждения влияния величины адсорбции на реальную флотационную активность минералов проведены опыты по беспенной флотации в трубке Халлимонда. Исследованы взаимодействие 4 сульфгидрильных собирателей на с поверхность галенита и сфалерита, при $pH_{исх}=7$. На рисунке 8 приведены зависимости флотируемости PbS (а) и ZnS (б) сульфгидрильными собирателями при $pH = 7$.

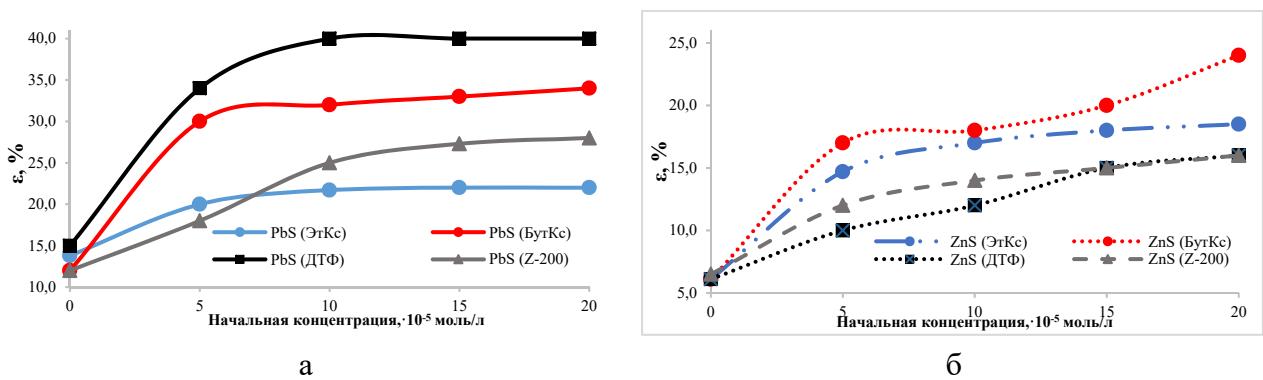


Рисунок 8 – Влияние концентрации сульфгидрильных собирателей (ЭтКс; БутКс; ДТФ и Z-200) на флотируемость PbS (а) и ZnS (б) в трубке Халлимонда ($pH \approx 7$; фракция -41+10 МКМ

Для галенита лучшие показатели получены при использовании ДТФ, по отношению к сфалериту при низких удельных расходах ДТФ.

На рисунке 9 показаны диаграммы зависимости констант скорости флотации Белоглазова и извлечения углеродсодержащих образцов при реагентных режимах с сосновым маслом (пенообразователь), дизельным маслом (аполярный собиратель), бутиловым ксантогенатом и депрессором УМ – лигносульфонатом (PL). Проведённые опыты позволяют экспериментально подтвердить влияние установленного состава и поверхностных свойств углеродсодержащих образцов на их флотационную активность.

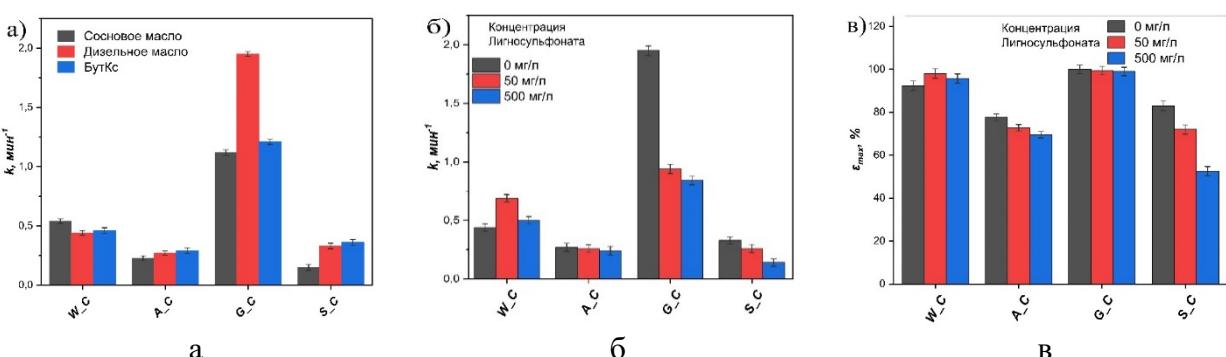


Рисунок 9 – Диаграмма: (а) константа скорости флотации k , мин^{-1} , для углеродсодержащих образцов при различных реагентных схемах; влияние депрессора PL на (б) константу скорости флотации $k \cdot 10^2$ и (в) ε_{\max} , %

Полученные результаты показывают, что природный углеродсодержащий материал из руды (S_C) характеризуется значениями константы скорости флотации $k = 0,14\text{--}0,36 \text{ мин}^{-1}$ при высоком извлечении $\varepsilon_{\max} = 84 \%$. Введение лигносульфоната в реагентный режим приводит к снижению k до $0,14 \text{ мин}^{-1}$, однако извлечение остаётся на уровне 52,5 %, что свидетельствует о неполной эффективности депрессии. Согласно результатам по кислотно-основным центрам, УМ имеет наибольшую их концентрацию, что определяет его чувствительность к действию депрессора: при увеличении расхода лигносульфоната извлечение снижается более заметно, чем у других образцов, тогда как для графита, содержащего меньше примесей и поверхностных центров, эффект депрессии выражен слабее.

Для экспериментального подтверждения взаимосвязи между установленными поверхностными свойствами минералов и их флотационным поведением, а также для оценки влияния реагентного режима на скорость и эффективность процесса, проведено сравнение кинетики флотации галенита, сфалерита и углеродсодержащего материала. В таблице 10 приведены константа скорости флотации за 1 минуту ($k^1, \text{мин}^{-1}$), достоверность аппроксимации линейного тренда за 1 минуту флотации (R^2), а также извлечение в концентрат за 1 минуту (ε^1), максимальное извлечение за 5 минут флотации (ε_{\max}^5).

Таблица 10 – Показатели флотации сульфидов и УМ при продолжительности флотации 1 мин ($k^1, \text{мин}^{-1}$, R^2 , ε^1 за 1 мин и ε_{\max} за 5 мин флотации)

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

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4
ZnS _{NaOH} ДТ	0,81	0,76	56,6 (63,0)
PbS _{NaOH} ДТ Р2	1,12	0,95	66,6 (84,2)
ZnS _{NaOH} ДТ Р2	0,25	1,00	20,6 (48,3)
PbS _{NaOH} ДТФ	1,47	0,99	77,40 (91,6)
ZnS _{NaOH} ДТФ	0,49	0,96	39,25 (45,3)
PbS _{NaOH} МТФ	0,48	1,00	38,48 (77,2)
ZnS _{NaOH} МТФ	0,38	0,97	31,22 (45,76)

Испытаны два депрессора УМ - реагент Р2 и PL. Реагент Р2, на основе сульфонатов, зарекомендовавший себя как депрессор УМ при флотации золотосульфидной руды, снижает флотоактивность природного углеродсодержащего материала, но при этом замедляется кинетика извлечения сфалерита и уменьшается суммарное извлечение ZnS, с БутКс-К в наибольшей степени - извлечение ZnS не превышает 20-30%. При использовании в качестве депрессора PL (лигносульфонат), кинетика флотации галенита близка кинетике флотации с одним собирателем. Кинетика флотации сфалерита подавляется PL в меньшей степени, чем Р2. УМ восстанавливает свою флотоактивность до 83% при использовании БутКс-К.

С одной стороны, при использовании депрессоров для природного углеродсодержащего материала константа скорости флотации снижается: для БутКс-К (с 0,61 до 0,35 (PL) и 0,13 (Р2) мин⁻¹) и для реагентного режима с ДТ (с 0,56 до 0,20 (PL) и 0,17 (Р2) мин⁻¹). С другой стороны, зависимость извлечения УМ в присутствии обоих депрессоров растет линейно с увеличением продолжительности флотации и достигает показателей близких к 50%.

Таким образом, низкая контрастность флотации УМ, галенита и сфалерита является следствием состава поверхности УМ, галенита, сфалерита и установленными особенностями свойств поверхности (ЭКП, смачиваемость, адсорбция).

Глава 5 посвящена разработке рациональной технологической схемы переработки свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия. Выбор частично-коллективно-селективной схемы флотации с предварительным удалением природного углеродсодержащего материала (УМ) основан на результатах анализа его состава и свойств. Установлено, что УМ представляет собой многофазную ассоциацию, силикатных и карбонатных породных минералов с углеродом на поверхности, с преобладанием основных центров и высокой сорбционной активностью, природной гидрофобностью (температура смачивания 0,19 Дж/м²), что объясняет высокую природную флотоактивность УМ. Применение типовых депрессоров на основе лигниносульфонатов (PL, Р2) снижает константу скорости флотации Белоглазова, но извлечение УМ в пенный продукт не менее

44%. По совокупности установленных фактов обоснована необходимость предварительного выделения УМ в межстадиальной флотации для повышения извлечения сульфидов свинца и цинка в коллективный концентрат с последующей селекцией.

Низкая контрастность флотационных свойств галенита и сфалерита в виде клейофана также исключает эффективность прямой селективной схемы. Сфалерит представлен преимущественно маложелезистым клейофоном, близкими поверхностными свойствами к галениту по электрохимическим характеристикам и распределению кислотно-основных центров, что приводит к снижению контрастности флотоактивности между галенитом и сфалеритом. В этих условиях рационально извлечение PbS и ZnS в коллективный концентрат с последующей селекцией на основе различий в адсорбции сульфидильных собирателей.

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

Схема прямой селективной флотации включает основные флотации, контрольные и 2 перечистки свинцового концентрата и 3 перечистки цинкового концентрата. Реагентный режим прямой селективной флотации включает подавление сфалерита сочетанием $ZnSO_4 + NaHSO_3$, флотация галенита БутКс-К, затем активация сфалерита $CuSO_4$ в известковой среде и флотация БутКс-К.

Технология флотации по разработанной частично-коллективно-селективной схеме с выделением углеродсодержащего материала в голове процесса приведена на рисунке 10.

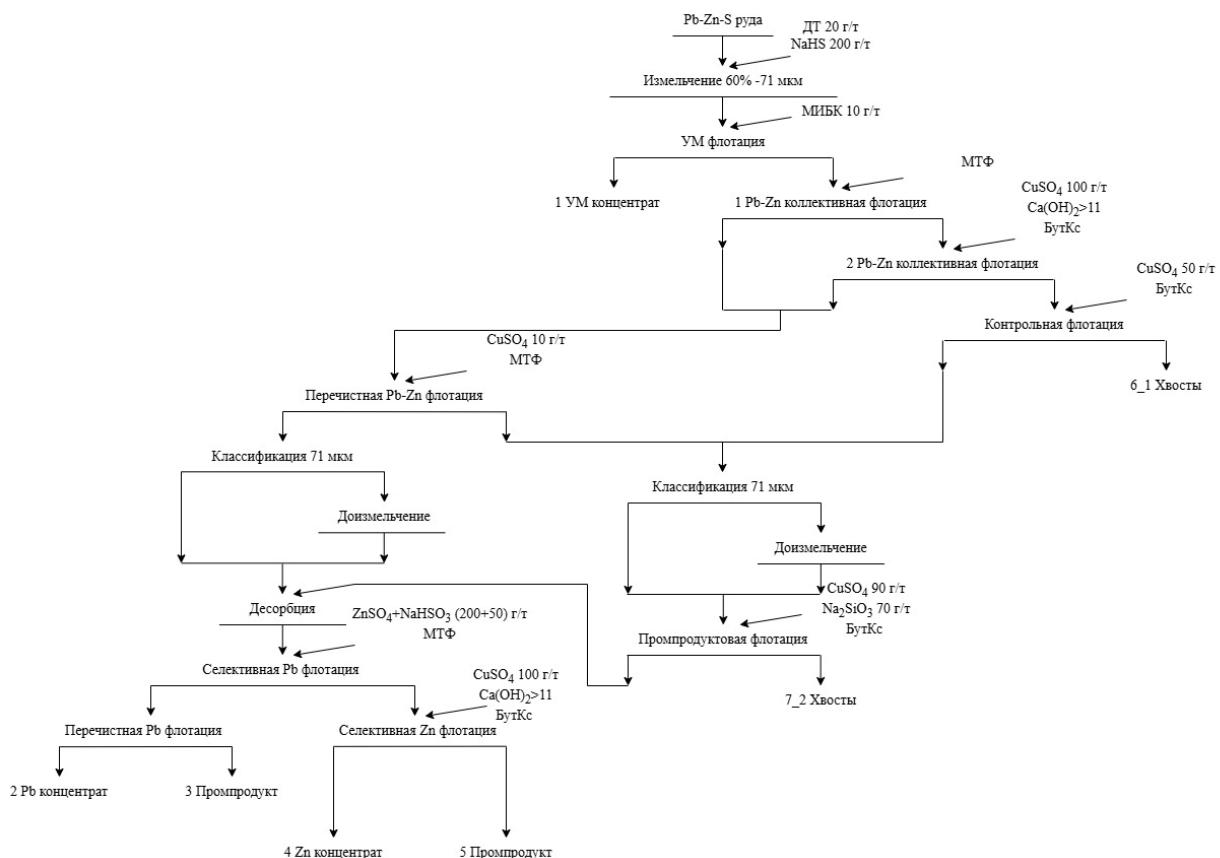


Рисунок 10 – Рекомендуемая частично-коллективно-селективная схема флотации

Для снижения уровня потерь сульфидов свинца и цинка в концентрате углеродсодержащего материала, в измельчение вводится депрессор сульфидов NaHS. В таблице 11 приведены технологические результаты флотации свинцово-цинковой руды, содержащей сфалерит в виде клейофана и природный углеродсодержащий материал, по коллективно-селективной и по прямой селективной схемам флотации. В коллективном цикле применен БутКс-К, а в цикле селекции малые расходы ДТФ, который обеспечивает наибольшую контрастность как в адсорбции на поверхности галенита и сфалерита, так и флотоактивность.

Таблица 11 – Технологический баланс лабораторных опытов на руде в замкнутом режиме

Продукт	Выход γ, %	Содержание β, %			Извлечение ε, %			Условия опыта
		Pb	Zn	C	Pb	Zn	C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Частично-коллективно-селективная схема флотации (рисунок 10)								
УМ концентрат	1,90	0,41	2,13	18,23	0,50	1,10	33,70	измельчение до 60-65% кл.-71 мкм, ДТ 6 г/т и NaHS углеродистая флотация коллективная Pb-Zn флотация десорбция
Pb концентрат	2,80	47,80	6,14	1,62	81,70	4,50	4,40	
Пром.продукт 3	2,27	5,21	2,37	0,78	7,20	1,40	1,70	
Zn концентрат	5,72	0,69	53,59	1,19	2,40	79,70	6,60	
Пром.продукт 5	2,41	0,53	8,67	1,08	0,80	5,40	2,50	
Pb-Zn концентрат	13,20	11,43	26,52	1,19	92,10	91,00	15,30	
1 Хвосты	74,50	0,11	0,35	0,55	5,00	6,80	39,90	

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2 Хвосты	10,40	0,38	0,45	1,10	2,40	1,20	11,10	селекция ZnSO ₄ +NaHSO ₃
Отвальные хвосты	84,90	0,14	0,36	0,62	7,40	8,00	51,00	
Руда	100,00	1,64	3,85	1,03	100,00	100,00	100,00	
Прямая селективная схема флотации								
Pb концентрат	2,60	41,56	12,85	21,74	65,40	8,90	50,20	измельчение 85% кл. – 71 мкм
Zn концентрат	4,60	3,81	53,94	7,21	10,80	67,40	29,90	ZnSO ₄ +NaHSO ₃
Отвальные хвосты	92,80	0,42	0,94	0,24	23,80	23,70	20,00	Pb флотация, при подавлении сфалерита
Руда	100,00	1,63	3,68	1,11	100,00	100,00	100,00	Zn флотация, после активирования медным купоросом в высокощелочной известковой среде,

Рассчитаны значения эффективности обогащения по критерию Ханкока—Луйкена, которые показывают преимущество коллективно-селективной схемы по обоим металлам (Pb: 85,23% > 63,84%; Zn: 80,05% > 65,20%) в сравнении с прямой селективной схемой флотации. При прямой селективной флотации селективность флотации $\eta_{\text{Pb/Zn}} = (65,40+67,40) = 132,8$ при коллективно-селективной схеме $\eta_{\text{Pb/Zn}} = (81,70+79,70) = 161,4$. Схема рекомендована к полупромышленным испытаниям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Основные выводы по результатам диссертационного исследования:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Селективность флотации $\eta = 132,8$ при коллективно-селективной схеме $\eta = 161,4$. Эффективность флотации по свинцу – 85,23% по цинку – 80,05%.

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

**Основные положения диссертационной работы опубликованы
Научные статьи в изданиях, рекомендованных в перечнях ВАК РФ, WoS,
Scopus**

1) Yushina, T. I., Yergeshev, A. R., Dumov, A. M., Makavetskas, A. R. Study of the material composition of lead-zinc ore of the Shalkiya deposit in order to determine the possibility of its processing // Non-ferrous Metals. – 2022. – Vol. 53. – No. 2. – pp. 8-14.

2) Ергешев А. Р., Кармееева М. А., Ергешева Н. Д., Токпаев Р. Р., Игнаткина В. А. Физико-химические и технологические свойства галенита, сфалерита и углеродистого материала полиметаллической малосульфидной Pb–Zn руды // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2025. — № 9. — С. 163–181. — DOI: 10.25018/0236_1493_2025_9_0_163.

3) Yergeshev, A., Tokpayev, R., Karmeeva, M., Khavaza, T., Yergesheva, N., Atchabarova, A., Ignatkina, V. Technological Properties Contrast of Galena, Sphalerite, Carbonaceous Material and Choice of Flotation Technology // Minerals. – 2025. – Vol. 15. – No. 8. – pp. 883. — DOI:10.3390/min15080883

4) Yergeshev, A., Tokpayev, R., Karmeeva, M., Khavaza, T., Nauryzbaev M., Ignatkina, V. Composition, Properties, and Flotation Reagent Regimes of Carbonaceous Material // Minerals. — 2025. — Vol. 15. – No. 9. — pp. 974. — DOI: 10.3390/min15090974.

Другие научные публикации

5) Yergeshev, A.R., Tokpayev, R.R., Karmeyeva, M.A., Khavaza, T.N., Nauryzbaev M.K., Ignatkina, V.A. Refractory polymetallic ores by flotation. Directions for improving metallurgical balance // Proceedings of XVI International Mineral Processing and Recycling Conference, 28-30 May, 2025. Belgrade, Serbia. – pp. 381-388. – DOI: 10.5937/IMPRC25381A.

- 6) Ергешев А. Р., Кармeeва М. А., Ергешева Н. Д., Каюмов А. А., Игнаткина В. А. Повышение эффективности флотации высокоуглеродистой полиметаллической руды // Тезисы Московского международного конгресса обогатителей (ММКО-2025): Россия, Москва, 11–14 марта 2025 г. — М.: Издательский дом «Графит», 2025. — С. 290–291.
- 7) Игнаткина, В. А.; Ергешев, А. Р.; Каюмов, А. А.; Ергешева, Н. Д.; Шапкина, М. А. Углеродистое вещество – основные проблемы и реагентные режимы флотации // Инновационные процессы обогащения и глубокой переработки редкометаллического и горнохимического сырья и комплексных руд цветных и черных металлов (Плаксинские чтения — 2024): материалы международной конференции (Апатиты, 23–27 сентября 2024 г.). — Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2024. — С. 84–86.
- 8) Ергешев А. Р. Исследование обогатимости и селективного разделения тонковкрашеных свинцово-цинковых руд //Актуальные проблемы недропользования – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 351-353.
- 9) Шапкина, М. А., Ергешев, А. Извлечение углеродистого вещества из разных промышленных типов руд // 79-е Дни науки НИТУ «МИСИС»: материалы конференции. — М.: НИТУ «МИСИС», 2024. — С. 1177–1178.
- 10) НОУ-ХАУ № 11-654-2025 ОИС от 22 сентября 2025 г.