Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего

образования

«Сибирский федеральный университет»

Институт цветных металлов и материаловедения

На правах рукописи

Front

Плотникова Алёна Александровна

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ФЛОТАЦИОННО-МАГНИТНОЙ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ

Специальность 2.8.9. Обогащение полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель доктор технических наук, профессор В.И. Брагин

Красноярск 2021

СОДЕРЖАНИЕ

| Введение4 |
|--|
| Глава 1. Анализ современного состояния технологии обогащения сульфидных |
| свинцово-цинковых руд и влияния особенностей их минералогического состава на |
| технологические свойства |
| 1.1 Анализ технологии обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд |
| 1.1.1 Классификация свинцово-цинковых руд по обогатимости 10 |
| 1.1.2 Существующие технологии обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд |
| |
| 1.1.3 Режимы флотации сульфидных минералов 18 |
| 1.1.4 Современные методы интенсификации процесса обогащения свинцово- |
| цинковых руд21 |
| 1.2 Влияние морфоструктурных характеристик минералов на их технологические |
| свойства и способы извлечения |
| 1.3 Обзор аппаратов для извлечения слабомагнитных минералов 49 |
| Глава 2. Методы исследований |
| Рентгенофлуоресцентный анализ 61 |
| Рентгенофазовый анализ |
| Мёссбауэровская спектрометрия |
| Растровая электронная микроскопия |
| Глава 3. Изучение особенностей технологической минералогии свинцово- |
| цинковых руд Горевского месторождения |
| 3.1 Использованные материалы. Характеристика проб |
| 3.1.1 Вещественный состав проб свинцово-цинковой руды Горевского |
| месторождения |
| 3.2 Изучение железосодержащих фаз в свинцово-цинковых рудах Горевского |
| месторождения |
| 3.2.1 Изучение материалов методом рентгеновской дифрактометрии 70 |
| 3.2.2 Изучение материалов методом мёссбауэровской спектроскопии |

| 3.2.3 Изучение состава сфалерита из свинцово-цинковых руд Горевского |
|---|
| месторождения микрорентгеноспектральным анализом 78 |
| Глава 4. Исследование возможности извлечения железосодержащего сфалерита |
| магнитными методами |
| 4.1 Исследование влияния напряженности магнитного поля на технологические |
| показатели обогащения |
| 4.2 Интенсификация процесса высокоградиентной магнитной сепарации |
| свинцового концентрата |
| Глава 5. Разработка комбинированной схемы обогащения свинцово-цинковой руды |
| горевского месторождения 103 |
| Глава 6. Изучение возможности селекции коллективного свинцово-цинкового |
| концентрата методом высокоградиентной сепарации 114 |
| 6.1 Разработка реагентного режима коллективной свинцово-цинковой флотации |
| руд Горевского месторождения 114 |
| 6.2 Изучение параметров селекции флотационного коллективного свинцово- |
| цинкового концентрата высокоградиентной магнитной сепарацией 123 |
| Заключение 135 |
| Список использованной литературы137 |
| Приложение А157 |
| Приложение Б158 |
| Приложение В160 |

введение

Актуальность работы. Трудная обогатимость свинцово-цинковых руд обусловлена сложностью вещественного состава, неоднородностью присутствующих минералов по твердости, тонкой вкрапленностью и тесным взаимным прорастанием сульфидов между собой и с минералами пустой породы, близостью технологических свойств минералов, разделяемых в процессе обогащения. По этим причинам существующие технологии переработки свинцовоцинковых руд базируются на применении сложных и развитых флотационных схем с промпродуктовыми циклами, а также реализуются при использовании повышенных расходов реагентов.

Разработка эффективных технологических схем переработки сульфидных свинцово-цинковых руд Горевского месторождения вызвана необходимостью повышения качественных характеристик конечных концентратов, а также снижения потерь целевых металлов (Pb и Zn) с разноименными концентратами.

Эффективным подходом к решению настоящей проблемы является разработка комбинированной технологии переработки с включением методов обогащения, использующих различия в нескольких физических свойствах разделяемых минералов. Это обусловлено тем, что в свинцово-цинковых рудах различного типа отличительной особенностью выступает состав сфалерита, а именно содержание и формы нахождения в нем железа, наличие которого оказывает существенное влияние на флотационные, магнитные и электрические свойства минерала.

В работах Изоитко В.М., Добровольской М.Г., Чантурия Е.Л., Ожогиной Е.Г., Козлова А.П., Бочарова В.А., Игнаткиной В.А., Пирогова Б.И., Брагиной В.И., Конновой Н.И. и др. было показано, что первостепенное значение играют кристаллографические формы минералов, совершенство внешней морфологии их кристаллов, гетерогенность структур, форма и концентрация атомов-примесей в разделяемых минералах, что обуславливает их технологические свойства.

Увеличение содержания изоморфного железа в сфалерите ведет к увеличению его магнитной восприимчивости и позволяет использовать магнитные

методы для его извлечения. Однако одно изоморфное замещение железом не может придать сфалериту магнитные свойства, достаточные для эффективного обогащения, для этого необходимо также наличие дисперсной вкрапленности желелезосодержащих магнитных минералов. В этой связи возникает вопрос о характере и причинах ассоциаций сфалерита с магнитными минералами, что может быть положено в основу разработки комбинированных технологических схем при извлечении ценных компонентов из руды.

Идея работы: заключается в использовании выявленных особенностей состава сульфидов в рудах Горевского месторождения для обоснования технологии селекции свинцовых и цинковых минералов методом высокоградиентной магнитной сепарации.

Цель работы: научное обоснование и разработка эффективной флотационно-магнитной технологии, обеспечивающей повышение качества свинцового концентрата, выделяемого при обогащении сульфидных свинцовоцинковых руд.

Основные задачи исследований:

- Аналитический обзор особенностей технологической минералогии свинцово-цинковых руд; существующих технологий переработки и методов интенсификации процессов переработки.
- Изучение вещественного состава свинцово-цинковых руд Горевского месторождения; определение состава сфалерита в рудах Горевского месторождения; изучение связи морфологии железосодержащих фаз в рудах Горевского месторождения с их технологическими свойствами.
- Теоретическое обоснование и экспериментальная проработка возможности разделения свинцовых и железосодержащих минералов с применением высокоградиентной магнитной сепарации.
- Разработка и обоснование комбинированной технологии обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения на основе принятых технологических решений и оценка технико-экономической эффективности ее использования.

Методы исследований. Для изучения вещественного состава продуктов обогащения и исходных проб в работе использованы рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный анализы; минеральный морфология состав И определялись методами оптической и электронной микроскопии на сканирующих микроскопах с энергодисперсионным анализатором TESCAN TIMA и TESCAN VEGA 3. Содержание изоморфного железа в сфалерите определяли по данным рентгеноструктурного анализа. Изучение форм и распределения железа в железосодержащих фазах выполняли методом гамма-резонансной спектрометрии (мёссбауэровская спектроскопия). Технологические исследования выполнялись флотационным и магнитным методами обогащения.

Научная новизна работы:

- Обоснованы параметры распределения железа в сфалерите, сидерите и пирротине, позволяющие использовать комбинированные флотационномагнитные схемы обогащения свинцово-цинковой руды Горевского месторождения.
- Установлена и количественно определена зависимость технологических показателей процесса высокоградиентной магнитной сепарации (ВГС) флотационных свинцовых концентратов от напряженности магнитного поля и предварительной обработки концентратов перед ВГС.

Практическая значимость работы:

- обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения высокоградиентной магнитной сепарации в качестве метода селекции коллективного свинцово-цинкового концентрата и свинцового, выделенных из свинцово-цинковых руд Горевского месторождения;
- разработан способ флотационно-магнитного обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд, защищенный патентом РФ на изобретение № 2702309;
- результаты данной диссертационной работы внедрены в учебный процесс института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО «Сибирский

федеральный университет» по дисциплинам «Технологическая минералогия», «Магнитные, электрические и специальные методы обогащения», «Лабораторный практикум».

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Селективность высокоградиентной магнитной сепарации продуктов обогащения Горевского месторождения определяется наличием микровключений в сфалерите магнитноупорядоченного пирротина и парамагнитного сидерита, обусловленных генезисом руд.

2. Повышение качества свинцового концентрата достигается вследствие снижения содержания цинка при введении дополнительной операции высокоградиентной магнитной сепарации.

3. Обоснование магнитно-флотационной технологии выделения фракции сростков свинцовых и цинковых минералов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, содержащихся в диссертации, подтверждается анализом предшествующих работ в данной области; корректностью постановки задач исследования; применением комплекса современных физико-химических методов исследований, стандартных методик и сертифицированного оборудования; результатами, полученными при экспериментальных исследованиях.

Личный вклад соискателя заключается в постановке целей и задач исследований, планировании работ, анализа состояния технологии переработки свинцово-цинковых руд, анализа данных о связи и структуре железооксидных фаз с технологическими свойствами свинцово-цинковых руд, выполнении экспериментальных исследований, выполнении расчетов, обработке и обобщении полученных результатов, а также в подготовке статей к публикации и материалов для участия в конференциях.

Апробация работы.

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе докладывались на: VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня

рождения К. Э. Циолковского «Молодежь и наука» (2012); IX Конгрессе обогатителей стран СНГ (2013); XV Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (2014); международных конгрессах и выставках «Цветные металлы и минералы» (2012, 2013, 2014, 2018); международных совещаниях «Плаксинские чтения» (2013, 2017); конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН (2018); заседании кафедры обогащения полезных ископаемых «Санкт-Петербургского Горного Университета» (2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 3 публикации в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 69 рисунков и 179 литературных источников. Глава 1. Анализ современного состояния технологии обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд и влияния особенностей их минералогического состава на технологические свойства

1.1 Анализ технологии обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд

Минерально-сырьевую базу цветной металлургии образуют месторождения руд цветных металлов. Наиболее развитыми горнорудными районами являются Кольский полуостров (медь, никель, кобальт, ниобий, тантал, редкоземельные металлы), Северный Кавказ (медь, свинец, цинк, вольфрам, молибден), Урал (медь, цинк, никель, кобальт, бокситы), Восточная Сибирь (медь, никель, кобальт, свинец, цинк, вольфрам, молибден) и Дальний Восток (олово, свинец, цинк, вольфрам, плавиковый шпат) [1].

Промышленно свинец и цинк извлекают из нескольких типов руд, среди которых наиболее распространенными выступают свинцово-цинковые и медносвинцово-цинковые руды и свинцовые [2].

По данным на начало XXI в. запасы свинца в мире достигли 90 млн. т, запасы цинка при этом составляли около 220 млн. т. Первое место по запасам свинца и цинка занимает США. Так же к лидерам по запасам свинца и цинка относится Австралия, Казахстан, Канада, Китай. Россия находится на четвертом месте по запасам свинца и занимает пятое место по запасам цинка. По суммарным запасам свинца и цинка месторождения руд подразделяются на уникальные, в которых суммарные запасы металлов превышают 10 млн. т, крупные – от 10 до 5 млн. т, средние – от 5 до 2,5 млн. т и мелкие – менее 2,5 млн. т. По масштабам использования в промышленности свинец и цинк, каждый в отдельности, уступают меди, а в сумме превосходят ее. Ежегодное производство в концентратах составляет (в млн. т): свинца – 2,8–3,0; цинка – 6,2–7,3; рафинированного свинца – 4,9–5,4 (при этом 40–45% его получают из вторичного сырья); металлического цинка – 6,3–6,9 [3].

Свинцово-цинковые руды характеризуются весьма сложным минеральным составом и являются комплексными. Руды помимо двух главных металлов (цинка и свинца) содержат Cu, Cd, In, Au, Sn, Se, Ag, Te, Sb, Bi, извлечение которых

происходит попутно. Свинцово-цинковые руды являются важным источником серебра - около 32 % его мировой добычи извлекается попутно при переработке Pb-Zn руд, кадмия (80 % мировых запасов), таллия (40-50 % мировых запасов), германия (25-30 % мировых запасов), селена, телура, индия (20-25 % мировых запасов), галлия и висмута (15-20 %) [4].

1.1.1 Классификация свинцово-цинковых руд по обогатимости

Долгое время было признано большое разнообразие свинцово-цинковых руд, характеризующихся высокой контрастностью флотационных свойств от одной руды к другой, что позволяло проводить классификацию руд в зависимости от флотационных свойств [5].

По флотационным свойствам, основываясь на опыт 230 действующих предприятий по всему миру свинцово-цинковые руды можно подразделить на 6 групп [6]:

• крупновкрапленные свинцово-цинковые руды с низким или средним содержанием сульфидов железа (месторождения долины Миссисипи). Такие руды характеризуются относительно простым минеральным составом, где галенит и сфалерит освобождаются при относительно грубом измельчении (110-160 мкм). Высокие технологические показатели при переработке таких руд достигаются при использовании простых реагентных режимов флотации;

• сплошные сульфидные руды с относительно крупно-вкрапленным пиритом, галенитом и сфалеритом, обычно вулканическисвязанные сульфиды. Такие руды обычно не окислены, сфалерит в них представлен смесью высокожелезистого сфалерита и марматита в различных соотношениях (например, Milpo, Перу; Parko, Боливия; Bolivar, Боливия; BrokenHill, Южная Австралия и Dariba, Индия);

• мелковкрапленные сплошные сульфиды с карбонатами пустой породы или без них. Такие руды характеризуются сложным минеральным составом, содержание сульфидов железа изменяется от 15 до 60 % FeS₂. Кроме того руды содержат барит и шламы. Сульфиды железа представлены пиритом или пиритом с

пирротином (Faro II, Юкон; Huallanca, Перу; Meggen, Германия; Sullivan, Канада и MountIsa, Австралия);

• упорные мелковкрапленные свинцово-цинковые руды, высвобождение отдельных минералов возможно только при измельчении до крупности менее 10 мкм. Содержание сульфидов железа колеблется от 10 % (McArthurRiver, Century, Австралия) до 90 % (CaribouMine, Канада). Такие руды, до настоящего времени считались непригодными для переработки, но с развитием техники и технологий обогащение таких руд становится возможным;

• окисленные свинцово-цинковые руды характеризуются наличием кислых пород с природным кислым pH (pH 4-5). Они не перерабатываются, использование цианида ограничивается из-за присутствия растворимых ионов. Коллективная флотация галенита и сфалерита или отмывка руды перед измельчением и флотацией обычная практика при обогащении таких руд;

• свинцово-цинковые серебросодержащие руды. В таких рудах серебро преобладает, и руда перерабатывается с целью извлечения серебра. Содержание серебра в рудах колеблется от 150 до 500 г/т. Некоторые из руд также могут содержать помимо серебра золото (Uchucchaqua, Перу).

В работе [7] S. Moradi, A.J. Monhemius выделяют три группы месторождений свинцово-цинковых руд по минералогическим параметрам:

• сульфидные руды, которые встречаются в гипогенных первичных сульфидных рудных телах. Основными минералами цинка и свинца являются сфалерит и галенит;

• несульфидные руды (окисленные), которые относятся к двум типам – гипергенного и гипогенного. Первичные сульфидные рудные тела, как правило, обычно покрыты от гипергенных воздействий «линзами» гипогенных оксидных руд. Руды гипергенного окисления свидетельствуют об отсутствии сульфидных минералов; • смешанные руды, отличающиеся разнообразием и сложностью вещественного состава, часто встречаются в переходной зоне и, в некоторых случаях, в зоне окисления минеральных залежей.

1.1.2 Существующие технологии обогащения сульфидных свинцовоцинковых руд

В целом свинцово-цинковые руды сложно поддаются обогащению и существующие технологии их переработки базируются на использовании сложных и развитых схем с многочисленными промпродуктовыми циклами, а также использовании повышенных расходов реагентов-собирателей в процессе флотации [8]. Обоснованием такого подхода выступают особенности технологической минералогии свинцово-цинковых руд. Руды характеризуются сложностью вещественного состава, тонкой вкрапленностью и тесным взаимным прорастанием сульфидов тяжелых цветных металлов, обладающих близостью флотационных свойств при обогащении с использованием сульфгидрильных собирателей [8; 9; 10].

Свинцово-цинковые руды могут помимо сульфидных минералов свинца и цинка могут содержать окисленные минералы, содержание которых может существенно изменяться в пределах одного месторождения, и если принятый реагентный режим флотации будет не соответствовать минеральному составу перерабатываемых руд, то это приведет к увеличению потерь свинца и цинка с окислами [11].

Руды свинцово-цинковых месторождений всех типов являются комплексными и помимо двух главных металлов в том или ином количестве содержат попутные компоненты: кадмий, серебро, золото, селен, теллур, германий, таллий, галлий, индий. В зависимости от содержания целевых металлов в исходной руде свинцово-цинковые руды подразделяются на три категории: богатые, если содержание свинца свыше 4 % или суммарное содержание свинца и цинка в исходных рудах превышает 7 %; руды среднего качества, когда содержание свинца находится в диапазоне 2–4 % или сумма содержаний двух металлов (Pb и Zn)

составляет 4-7 %; бедные руды, в которых содержание свинца составляет 1,2–2 %, а сумма содержаний свинца и цинка не менее 4 % [12; 13].

В виду особенностей вещественного состава свинцово-цинковых руд основным методом извлечения из них свинца и цинка является флотация [14]. Для некоторых руд в технологическую схему обогащения включают гравитационные методы обогащения, с целью их предварительного обогащения. В том случае, если цинк в свинцово-цинковых представлен франклинитом, то для его извлечения в технологических схемах переработки используют магнитные методы обогащения. Комбинированные схемы, состоящие из операций обогащения и металлургии целесообразно использовать при наличии в рудах тесной ассоциации окисленных минералов цинка и свинца с минералами пустой породы, когда флотационным методом не достигается эффективного обогащения [9; 15].

Окончательный выбор и обоснование технологической схемы обогащения свинцово-цинковых руд определяется особенностями перерабатываемого сырья, его текстурно-структурными характеристиками, степенью окисления, зависит от содержания окисленных и сульфидных минералов свинца, цинка и железа, ассоциации главных рудных минералов с минералами пустой породы, содержанием и природой шламов и солей. Сульфидные, окисленные и смешанные свинцово-цинковые руды перерабатывают раздельно. Раздельная переработка руд учитывает специфические особенности вещественного состава и позволяет обогащение сырья по специальным технологическим схемам, проводить применительно к каждому типу. При совместном измельчении окисленные минералы подвергаются переизмельчению сульфидами, так как сульфидные минералы более твердые. В этом случае раздельная переработка руд разного вещественного состава по разным технологическим схемам сокращает потери металлов. Что касается флотационного передела, то раздельная переработка окисленных и сульфидных руд позволяет сократить расход флотационных реагентов, кроме этого уменьшается вредное влияние шламов и растворимых солей на селективную флотацию сульфидных минералов. При высоком содержании в рудах глинистых шламов и растворимых солей целессобразно осуществлять

промывку крупнодробленой руды промывают на грохотах или в бутаре (фабрика «Берг Анкас»), логуошере (фабрика «Буггеру») или в скруббере с последующим грохочением (фабрика «Сартори»). Введение предварительной промывки позволяет улучшить селекцию сульфидов и повысить качество сульфидных концентратов, способствует более активной флотации окисленных минералов свинца и цинка и позволяет существенно сократить расход реагентов. В случае, представлены если свинец И цинк, теряемые co шламами, плохо раскристаллизованными минеральными формами и практически не поддаются извлечению традиционными механическими методами обогащения, включение операции промывки в схему наиболее целесообразно [16]. При флотации руд, характеризующихся высоким содержанием охристо-глинястых шламов (30-35 %), получения удовлетворительных результатов необходимо ДЛЯ проводить диспергирование и удаление шламовой массы из мелкодробленого материала (фабрика «Монт-Агруксо). Разработанный Абрамовым А.А. для таких случаев способ диспергации предусматривает предварительное перемешивание исходного материала с пептизаторами в плотной пульпе (Т:Ж=2:1) в течение 10-15 минут, после чего пульпа разбавляется до Т:Ж=1:(4-6) и обесшламливается по классу -0,007 (-0,01) мм. Обесшламливание по более крупному классу приводит к резкому увеличению потерь извлекаемых минералов со шламами и приводит к необходимости их переработки в отдельном цикле. Введение операции флотацией обесшламливания перед позволяет улучшить технологические показатели свинцовых концентратов, при этом извлечение свинца и цинка увеличивается, отказ же от процесса обесшламливания перед окисленной цинковой вовсе делает флотацию окисленных минералов невозможной. В том случае, если перерабатываются сильножелезистые руды, операция обесшламливания то обязательна как перед свинцовой так и перед цинковой флотацией [15; 16].

При благоприятной текстуре руд, характеризующейся крупной вкрапленностью свинцовых и цинковых минералов в начале процесса переработки целесообразно использовать сортировку (фабрика «Берг Анкас»), предварительную концентрацию в тяжелый суспензиях, отсадку (фабрики «Галетти», «Сартори», «Мамели» и др.), концентрацию на столах (фабрика «Никарю») или их комбинацию [15; 16].

Введение операций предварительной концентрации позволяет удалить перед основным процессом обогащения до 30 % нерудных минералов с отвальным содержанием ценных металлов, повысить содержание ценных компонентов в тяжелой фракции, повысить производительность основного процесса обогащения, снизить расход флотационных реагентов, повысить комплексность и экономичность переработки руды [15; 16].

Результаты флотации первичных руд будут определяться свойствами главных рудных минералов – галенита и сфалерита. Эти свойства могут различаться не только для разных месторождений, но и для различных типов руд, слагающих одно и тоже месторождение [17].

Крупно-вкрапленные свинцово-цинковые руды наиболее легкообогатимы. Эти руды характеризуются простым составом нерудных минералов, не подвержены процессам окисления и не содержат растворимые соли. В таких рудах сфалерит не активирован и в некоторых случаях руда может обогащаться без добавления депрессора. Схема переработки таких руд включает операции предварительного измельчения и классификации, цикл флотации свинцовых минералов включает одну основную и одну контрольную операции флотации, осуществляют две перечистки свинцового концентрата. Цикл флотации цинковых минералов осуществляется после аэрации и включает одну основную и одну контрольную операции флотации, осуществляют две перечистки цинкового концентрата [6].

При переработке свинцово-цинковых руд, для которых характерно наличие тонкозернистого галенита и тонкой ассоциации минерала с другими минералами, по схеме прямой цианидной селективной флотации получаются продукты обогащения с низкими технологическими показателями: содержание свинца в свинцовом концентрате составляет 22 %, а цинка в цинковом концентрате 43 % (ОФ Айрон-Кинг, США). При этом, если использовать более тонкий помол руды перед флотацией, то резко снижается извлечение металлов в концентраты [18].

В связи с этим, основные проблемы получения высококачественных концентратов при переработке свинцово-цинковых руд связаны с вкрапленностью свинцовых минералов, а не минеральной формой свинца в руде. Так исследованиями [18] на основании 28 образцов галенита из различных месторождений с различной массовой долей свинца (от 86,07 до 62,16 %) было выделено две группы галенита:

- галенит правильной крупнокристаллической структуры, с относительной однородностью химического состава, наличием сравнительного небольшого количества включений, главным образом по плоскостям спайности кристаллов. Крупнозернистый галенит активно флотируется короткоцепочечными ксантогенатами и дитиофосфатами;
- 2) мелкокристаллический галенит с тонким взаимопрорастанием (у ряда образцов вплоть до эмульсионной вкрапленности) с другими минералами, который имеет большую склонность к окислению, а также включения кристаллов, деформированных по плоскостям спайности. Подобный тонкозернистый галенит плохо флотируется этиловым ксантогенатом, часто теряется с хвостами.

Переработку сульфидных свинцово-цинковых руд на обогатительных фабриках в основном проводят по схеме прямой селективной флотации, при которой последовательно выделяют ценные минералы свинца и цинка в соответствующие концентраты. По такой схеме легко поддаются обогащению свинцово-цинковые руды стратиморфных и скарновых месторождений, крупность измельчения составляет 80-90 % класса -0,074 мм. Такие схемы имеют следующие недостатки: необходимость тонкого измельчения и как следствие повышение затрат, повышенные расходы реагентов в процессе флотации, потери ценных компонентов с разноименными концентратами, сложность организации замкнутого водооборота в связи с присутствием остаточных концентраций реагентов [6; 19].

Технологическую схему, включающую коллективную флотацию всех сульфидных минералов и последующий цикл разделения коллективного

концентрата используют редко, преимущественно в том случае, если руда характеризуется крупным включением сульфидов в пустой породе и тонким переработке руд с кварцевокарбонатной взаимопроростанием И при И полевошпатовой породой. При такой схеме руду измельчают до 70 % класса -0,074 проводят коллективную флотацию, далее коллективный концентрат MM. доизмельчают до 95 % класса -0,074 мм и флотируют галенит, депрессируя сфалерит, при необходимости из хвостов свинцовой флотации проводят дофлотацию сфалерита. Такая схема используется крайне редко, так как сфалерит, перешедший в коллективный концентрат, покрыт собирателем и последующая его (Алтын-Топканская фабрика, депрессия крайне затруднительна фабрика «Анаконда») [16; 20; 21; 22; 23; 24].

Подготовка коллективного концентрата является обязательной операцией перед его дальнейшей селекцией. При подготовке удаляют избыток собирателя с поверхности коллективного концентрата, который затем доизмельчают до определенной крупности, которая в свою очередь определяется крупностью вкрапленности ценных минералов между собой. Эффективность последующей селекции минералов напрямую зависит от качества подготовки. Так на Лениногорской и Алмалыкской обогатительных фабриках дессорбцию собирателя с поверхности минералов осуществляют созданием в обрабатываемой пульпе сульфидных высокой концентрации ионов, после проводят операцию классификации и сгущения для удаления жидкой фазы, в которую переходит собиратель. На обогатительных фабриках в Японии операцию дессорбции собирателя проводят тепловой обработкой пульпы паром при 60-70°С. Введение операции доизмельчения коллективного концентрата позволяет дораскрыть сростки разделяемых минералов, обеспечивает разрушение адсорбционных слоев, способствует собирателя перераспределению между минералами. Если коллективный концентрат характеризуется небольшим избытком собирателя, то на обогатительных фабриках проводят сгущение или фильтрование концентрата или перемешиваниют его с активированным углем [25].

Таким образом, трудности реализации схем с предварительной коллективной флотацией прежде всего связаны с необходимостью подготовки коллективного концентрата перед селекцией. Существующие способы подготовки коллективных концентратов к селекции в промышленных условиях характеризуются громоздким аппаратурным оформлением узла десорбции, большими энергетическими и материальными затратами [15; 19].

1.1.3 Режимы флотации сульфидных минералов

При флотации свинцово-цинковых руд в качестве собирателей используют бутиловый ксантогенат и аэрофлот (31, 211, 242 и этиловый), расход аэрофлотов в среднем составляет 35 г/т, расход ксантогенатов находится в диапазоне от 30 до 60 г/т. Аэрофлоты в качестве реагентов-собирателей используют и в цикле свинцовой флотации, и в цикле флотации цинка. Для серебросодержащих руд перспективно применение реагента МИГ 4Э [9; 21]. За рубежом из ксантогенатов наибольшее распространение получил амиловый ксантогенат [26; 27; 28].

Для депрессии сульфидов цинка и железа обычно используют цианид (2–100 г/т) и цинковый купорос (30–700 г/т) в режиме Шеридана-Гриссвольда при рН 7–9, среду создают содой, расход которой составляет 100–300 г/т, реже для создания рН используют известь, так как приводит к некоторой депрессии галенита. Кроме этого добавление соды предотвращает активацию сульфидных цинковых минералов солями свинца [9; 15]. В случае если сфалерит сильно активирован соединениями свинца и подача цианида не снижает их флотируемость для депрессии сульфидов цинка и железа используют смесь сульфита натрия с цинковым купоросом. Если в рудах присутствует сфалерит и пирит низкой флотационной активности, то их можно задепрессировать небольшими добавками цианида и извести и флотировать свинцовые минералы при низких расходах депрессии сульфидов собирателя. Для цинка, обладающих естественной флотируемостью, в свинцовую флотацию подают смесь цианида с железным обогащении купоросом. При руд, характеризующихся основностью И разрушенностью породы, большим содержанием растворимых солей и шламов, применение цианида и цинкового купороса может не обеспечивать достаточной

депрессии сфалерита и минерал будет активно переходить в пенный продукт при свинцовой флотации. В таком случае депрессию сульфидов цинка осуществляют добавками сернистого натрия с сульфитом натрия. Такая комбинация реагентов для депрессии сульфидов цинка эффективна так же в том случае, если осуществляется совместная флотация окисленных и сульфидных минералов свинца, при этом сернистый натрий сульфидизирует окисленные минералы свинца, а на сфалерит действует как депрессор. При флотации руд, характерезующихся большим содержанием растворимых солей, особенно солей кальция, в свинцовую сульфидно-окисленную флотацию дополнительно подают сульфат аммония, что улучшает условия сульфидизации окисленных минералов свинца и способствует депрессии сульфидов цинка [21; 24; 29; 30].

При флотации сульфидных свинцово-цинковых руд галенит в свинцовом цикле извлекают довольно полно, и получающийся цинковый концентрат содержит небольшое количество свинца. Улучшить качество свинцового концентрата позволяет добавление активированного угля в перечистную свинцовую флотацию, что способствует эффективной десорбции собирателя и пенообразователя. На некоторых фабриках свинцовый концентрат подвергают обесцинкованию. На фабрике Суливан в Канаде в процессе обесцинкования применяют бихромат натрия 28 г/т, медный купорос 130 г/т, известь 175 г/т, изопропиловый ксантогенат 5 г/т [16; 21; 24].

Сульфиды цинка и железа из хвостов свинцовой флотации флотируют совместно и затем разделяют полученный цинково-пиритный концентрат, либо извлекают по схеме прямой селективной флотации сульфидов цинка и железа. В качестве реагентов-собирателей при коллективной цинково-пиритной флотации используют ксантогенаты, аэрофлоты (50–200 г/т), для активации сульфидов цинка применяют медный купорос, слабощелочную рН 6,8–8 среды создают содой. Активация сфалерита проходит эффективнее с увеличением времени контактирования пульпы с активатором и степени дисперсности медьсодержащих соединений в пульпе за счет применения добавок комплексообразователей

(цианид, аммиак), так же положительное влияние оказывает подогрев пульпы [15; 21; 30].

Селективную флотацию предварительно активированных сульфидов цинка из хвостов свинцовой флотации проводят в слабощелочной среде создаваемой содой, известь не рекомендовано использовать из-за депрессирующего действия на последующую флотацию окисленных свинцовых минералов. В связи с этим депрессию содержащихся в рудах арсенопирита и пирита осуществляют добавками цианистой соли в небольшом количестве. Сульфиды цинка активируют с использованием медного купороса (100–300 г/т), кремнефтористого натрия. В некоторых случаях для активации сфалерита целесообразно применять аммиак, растворяющий гидроксид цинка [15; 16]. В основном реагентами-собирателями сульфидов цинка выступают различные ксантогенаты: этиловый, бутиловый, амиловый, так же для гидрофобизации сульфидных минералов цинка можно использовать сочетание слабых собирателей (дитиофосфат, этиловый ксантогенат) с сильными (бутиловый, гексиловый ксантогенаты) [21; 30].

Разделение коллективных цинково-пиритных концентратов начинают с цинковой флотации, которую проводят в сильнощелочной среде, создаваемой известью, значение рН при этом составляет 10-12. При последующей флотации пирита необходимо провести предварительную операцию сгущения пульпы, или понизить рН пульпы серной кислотой или серным газом, с целью нейтрализации вредного влияния извести. Добавка кислоты очищает поверхность железных минералов от покрытий окислами и цианистыми комплексами, что позволяет сульфгидрильному собирателю образовать загружаемому на минералах гидрофобное покрытие. Если подавление пирита было не слишком сильным, то пиритную флотацию проводят в содовой среде (pH 9) при повышенном расходе собирателя. Если в рудах содержится мышьяк (более 0,5 %) то депрессию арсенопирита при флотации пирита ксантогенатами осуществляют добавкой извести (рН больше 8,5) и перманганата калия (300 г/т) [9; 21].

1.1.4 Современные методы интенсификации процесса обогащения свинцовоцинковых руд

Одним из путей интенсификации флотационного процесса является создание новых эффективных селективнодействующих флотореагентов и их сочетаний.

Повышение селективности реагентых режимов флотации путем сочетания собирателей достигается несколькими способами [31]:

- сочетанием слабого и сильного собирателя одного класса, например совместное использование ксантогенатов с разной длиной углеводородного радикала, сочетания ксантогенатов и дитиофосфатов и т.д. [32; 33];
- сочетанием слабого и сильного собирателя разных классов собирателей ионогенных и неионогенных, например ксантогенатов и тионокарбаматов; дитиофосфатов и тионокарбаматов, эфиров ксантогеновых кислот; ксантогенатов и аполярных масел и др. [5; 24];
- модифицированием растворов известных собирателей различными высокоактивными химическими веществами, образующих хелатные соединения с ионом металла кристаллической решетки минерала, как самостоятельно, так и совместно с сульфгидрильными собирателями [34];
- сочетанием сульфгидрильных собирателей и новых модификаторов, селективно подавляющих флотацию определенных минералов [35; 36].

В работах Турсыбекова Д.К. рассмотрена эффективность селективной смеси ДЭТК (диэтилдитиокарбамат) с бутиловым ксантогенатом при цинковой флотации. Установлено, что при использовании этой селективной смеси собирателей извлечение цинка увеличивается, а расход собирателя уменьшается с 250 до 70 г/т. Это показывает, что данная смесь реагентов более эффективно гидрофобизирует поверхность активированного сфалерита. В то время как на поверхности пирита собирательные свойства их ухудшаются по сравнению с бутиловым ксантогенатом [37; 38].

В работе [39] представлены результаты влияния новых модифицированных реагентов – композиционного ксантогената и бутилтриэтилентетрамина (б-тэта) на

флотируемость свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия одного из труднообогатимых, тонковкрапленных месторождений Казахстана, характеризующегося большими потерями свинца и цинка с хвостами флотации. Предлагаемый композиционный ксантогенат представляет собой смесь изоамилового, бутилового и изобутилового ксантогенатов, полученный путем замены дорогостоящего бутилового спирта на тяжелую фракцию сивушного масла Талгарского спирт-завода при его синтезе. Обезвоженная тяжелая фракция сивушного масла, в основном, содержит изоамиловый, бутиловый и изобутиловый спирты. По базовой технологии флотации с применением обычного бутилового ксантогената получены свинцовый концентрат с содержанием свинца 43,1 % при извлечении 61.0 % и цинковый концентрат с содержанием цинка 42.2 % при извлечении 61,8 %. В хвостах флотации содержится 0,3 % свинца и 0,6 % цинка. Общий расход бутилового ксантогената по всем операциям флотации составил 350 г/т. При использовании композиционного ксантогената с оптимальным расходом на 10-12 % ниже, чем базовый реагент (310 г/т) получен свинцовый концентрат с содержанием свинца 43,4 % при извлечении 61,5 %. Содержание цинка в цинковом концентрате составило 42,5 % при извлечении 63,2 %. В хвостах флотации содержание свинца составило 0,1 %, цинка – 0,33 %. Использование композиционного ксантогенат взамен бутиловому позволяет сократить содержание свинца и цинка в хвостах флотации в два раза [39].

В работах Игнаткиной В.А., Бочарова В.А. предложено использовать для флотации пирита, халькопирита, галенита и сфалерита в качестве реагентасобирателя модифицированный дитиофосфат «Берафлот», который собой композицию дитиофосфатов, тионокарбаматов и алифатических спиртов С₁-С₄. Установлено, что использование реагента Берафлот 3035 при флотации фракций ведет к повышению извлечения галенита мономинеральных И халькопирита продукт. Использование модифицированного пенный В дитиофосфатаберафлот 3035 позволяет снизить извлечение пирита в концентраты цветных металлов, уменьшить потери цинка в медных концентратах. Добавки реагента образуют разные поверхностные соединения на пирите, халькопирите, галените, сфалерите. Селективность действия Берафлота 3035 подтверждена так же при лабораторных испытаниях на рудах [31; 40].

Был разработан и испытан в опытно-промышленном масштабе новый, высокоэффективный флотореагент для флотационного обогащения свинцовоцинковых руд - сернисто-ароматический концентрат (САК). Испытания показали, что замена основного реагента-собирателя (бутилового ксантогената калия) в цикле цинковой флотации в объеме 50 % на САК позволяет повысить извлечение цинка в промышленных условиях на 6,2 % без снижения качества концентрата. Добавка САК к бутиловому ксантогенату калия при флотации сфалерита модифициет поверхности минерала, на котором реагент закрепляется в двух формах: гидрофобное смачивание за счет тонкой пленки органической фазы и САК закрепление, благодаря чему капельное вызывает не только гидрофобизирующий эффект, но и выступает как самостоятельный флотореагент [41].

Повышение эффективности флотационного обогащения руд может быть достигнуто путем использования реагентов в виде двойных микроэмульсий. Так по результатам флотационных исследований свинцово-цинковой руды с применением в качестве собирателя обратной микроэмульсии (бутиловый ксантогенат калия, керосин, неионогенный пав) достигнуто повышение извлечения свинца и цинка в пенный продукт на 7 %, содержание свинца и цинка при этом увеличивается на 1,6 % и на 2,1 % соответвенно [8].

Активацию поверхности цинковых минералов вместо медного купороса возможно проводить с использованием наноразмерного активатора оксигидроксида меди. Использование оксигидроксида меди в качестве активатора увеличивает содержание цинка в цинковый концентрат на 18,85 %, расход реагента при этом ниже в 4 раза. Полученные результаты с использованием экологически безопасных селективных активаторов дешевого неорганического происхождения при флотации полиметаллических показали возможность замены медного купороса на оксигидроксид меди, что позволяет получить более высококачественный концентрат с экономичным расходом реагента [42].

Исследования Тусупбаева Н.К. и других показали, что для активации поверхности сфалерита возможно использовать наноразмерные частицы медных минералов [43]. Проводились флотационные испытания, где в качестве активаторов поверхности сфалерита использовались наноразмерные частицы медных минералов, медный купорос, оксигидроксид меди. Оптимальное значение pH среды для каждого типа активатора составляет 8-10. По результатам испытаний установлено, что расход наночастиц в качестве активатора сфалерита оказался в 10 раз ниже, чем расход медного купороса. Лучшие технологические показатели были получены с использованием в качестве активаторов наноразмерных частиц ковеллина и борнита. Использование для активации наночастиц вместо медного купороса позволяет увеличить извлечение сфалерита в пенный продукт на 2 %. Однако, по сравнению с оксигидроксидом меди достигнутое извлечение сфалерита ниже на 2 % [44].

С целью замены цианидного режима депрессии сфалерита на бесцианидный проводились опыты по флотируемости сфалерита с использованием нового наноразмерного депрессора - оксигидроксида цинка, который перед флотацией обрабатывался ультразвуком в течение трех минут. Проведенные опыты показывают, что в области pH=8,5-12 и в случае цианидной технологии, и в случае применения нового депрессора наблюдается стабильная депрессия сфалерита. Установлено, что предлагаемый наноразмерный депрессор – оксигидроксид цинка не уступает по депрессирующему действию базовым депрессорам – сульфату цинка и цианиду натрия, при этом новый депрессор расходуется в 1,5-2 раза меньше по сравнению с классическим депрессором. Исследования по флотации сфалерита с применением нового активатора наноразмерного оксигидроксида меди (II) показали, что извлечение сфалерита составило 85,9 %, а в случае базового активатора медного купороса – 82,7 % и без активатора – 76,06 %. При этом новый активатор расходуется почти в 2 раза меньше, по сравнению с базовым активатором [45].

Проведены результаты исследований, которые показали, что подавление флотации сфалерита может осуществляться добавкой механоактивированного

цинкового концентрата. Получение механоактивированного цинкового концентрата вписывается в технологические схемы обогатительных фабрик, не требует создания новых производств, приводит к существенному снижению затрат на флотореагенты. При флотации этот концентрат переходит в камерный продукт, а затем в процессе цинковой флотации переводится в товарный цинковый концентрат [46].

В связи с вовлечением в переработку низкосортных руд со сложным вещественным составом и тонким взаимопрорастанием минералов между собой и минералами пустой породы перспективным направлением интенсификации процессов обогащения являются процессы предварительной обработки путем энергетических воздействий с применением мощных электромагнитных импульсов, магнитно-импульсионной обработки, ультразвука и др. [47; 48; 49; 50; 51].

В работе [51] приводятся исследования по обработке свинцово-цинковой руды Жайремского месторождения, относящейся к категории труднообогатимых руд, потоком ускоренных электронов (ОПУЭ). Для руды Жайремского месторождения предложено использовать вместо схемы прямой селективной флотации гравитационно-флотационную технологию с включением ОПУЭ в цикл обогащения песков и в цикл обогащения шламов. По результатам испытаний установлено, что использование в технологической схеме ОПУЭ сокращает в 2-3 раза потери свинца и цинка с хвостами обогащения [50; 52].

Контрастность в технологических свойствах сульфидов, обладающих близкими флотационными свойствами, может быть повышена за счет использования предварительной обработки минералов мощными наносекундными электромагнитными импульсами (МЭМИ), вследствие изменения фазового состава поверхности обрабатываемых минералов и их сорбционной активности. Так предварительная обработка мощными наносекундными электромагнитными импульсами перед флотацией повышает извлечение пирита, пентландита, халькопирита и сфалерита в пенный продукт на 10–20 %, при этом извлечение арсенопирита и пирротина, напротив снижается на 10–15 %. Обработка мощными

наносекундными электромагнитными импульсами пирита, пентландита, халькопирита и сфалерита изменяет энергетическое состояние кристаллов и увеличивает их электродный потенциал, сорбционная активность поверхности минералов при этом увеличивалась, что приводило к гидрофобизации поверхности минерала и повышало его флотоактивность [53; 54].

Выполнены лабораторные исследования изучению по влияния предварительной ультразвуковой обработки с использованием современного оборудования, разработанного предприятием "Александра-Плюс". Показана эффективность данного метода при переработке руд благородных и цветных металлов и техногенного сырья при расходе электроэнергии 0,5 кВт час на тонну. Ультразвуковое воздействие приводит к разупрочнению минеральных комплексов и дополнительно позволяет очистить минеральную поверхность полезных С обработки компонентов. использованием ультразвуковой повышается эффективность переработки руд цветных и благородных металлов: из руды Мангазейского месторождения извлечение серебра увеличивается на 2,83 %, свинца на 2,26 %, и цинка на 0,71 % в процессе флотации при крупности 85 % -0,74 мм [55].

Проводились исследования концентрате Горевского на свинцовом месторождения с предварительной обработкой ультразвуком. По результатам флотационных испытаний установлено, что с увеличением времени ультразвуковой обработки снижается содержание цинка в свинцовом концентрате. Обработка свинцового концентрата перед флотацией в ультразвуковой ванне в течении 20 минут позволяет уменьшить извлечение цинка в пенный продукт с 30 % до 13 %, содержание цинка при этом уменьшается на 20 % [56].

При проведении ультразвуковой обработки сфалерита Дальнегорского месторождения при частоте 35 кГц и мощности 150 Вт одновременно с обработкой водным раствором сульфата меди при pH=9,2. За время ультразвуковой обработки с поверхности сфалерита удаляются корки окисленных соединений кальция и ильваита, ильваит-Мп. Поскольку сфалерит Дальнегорского района содержит примесь железа, в приповерхностном слое присутствует так же гидроксид железа,

увеличивающий гидрофилизацию поверхности. Происходящие при ультразвуковой обработке выделение пузырьков газа на поверхности минерала приводит к разупорядочиванию структуры воды в поверхностном слое, установленное методом ик-фурье спектрометрии МНПВО разрушение связи ОНгрупп с ионами металла в поверхностном слое способствует повышению доступности поверхности минерала для реагентов. Это ускоряет как протекание реакции окисления ксантогената, так и процессов сорбции диксантогенида и неорганических ионов. Ультразвуковая обработка в щелочной среде создает благоприятные условия для формирования на поверхности минерала более однородного наноразмерного адсорбционного слоя ионов меди (II) и повышения степени и равномерности последующего закрепления собирателя. Использование наноразмерного гидроксида меди, полученного в результате ультразвуковой обработки в качестве активатора сфалерита будет способствовать повышению извлечения сфалерита при флотации полиметаллической руды, благодаря снижению влияния неоднородного характера распределения участков поверхности сфалерита с различным типом проводимости [57].

В последнее время с целью интенсификации процессов обогащения в практику внедряются методы с применением различных свойств бактерий [58; 59; 60; 61].

Биотехнологические способы характеризуются низкими эксплуатационными затратами, экологически безопасны, могут быть использованы при переработке труднообогатимых руд, а так же руд с низким и забалансовым содержанием ценных компонентов, применимы для очистки сточных вод [61].

Так в сибирском федеральном университете исследователями изучалось влияние вида бактерий и их расхода на флотационные свойства галенита и сфалерита в рудах Горевского месторождения [19]. Результаты испытаний показали, что обработка коллективного флотационного концентрата культурами бактерий, селективно выделенных из мест, загрязненных нефтепродуктами, приводит к резкому снижению флотационных свойств галенита и сфалерита, что позволяет использовать бактериальную обработку с целью десорбции аполярного собирателя с поверхности коллективного свинцово-цинкового концентрата перед циклом его селекции [19].

1.2 Влияние морфоструктурных характеристик минералов на их технологические свойства и способы извлечения

Уже сегодня крупнейшие российские горнообогатительные предприятия сталкиваются с серьезными противоречиями между существующей минеральносырьевой базой и состоянием техники, технологий и организацией первичной переработки минерального сырья, с которой связаны основные потери ценных компонентов в цикле от добычи руды до получения конечной продукции. Так потери ценных компонентов при первичной переработке руд достигают от 10 до 30 процентов, а при переработке труднообогатимых руд и техногенного сырья могут оказаться гораздо выше [62].

В работах Изоитко В.М., Добровольской М.Г., Чантурия Е.Л., Ожогиной Е.Г., Козлова А.П., Бочарова В.А., Игнаткиной В.А., Пирогова Б.И., Брагиной В.И., Конновой Н.И. и др. было показано, что первостепенное значение играют кристаллографические формы минералов, совершенство внешней морфологии их кристаллов, гетерогенность структур, форма и концентрация атомов-примесей в разделяемых минералах, что обуславливает их технологические свойства.

Обоснование и разработка технологических схем извлечения минералов из руд должно базироваться на тщательном изучении вещественного состава и минералого-технологических характеристиках сырья. В работе [63] подчеркивается, что сведения такого рода являются необходимыми для разработки способов модификации свойств минералов, усиления контрастности их свойств для эффективной переработки руд, особенно сложного вещественного состава.

Так, например, в работе [64] установлена прямая зависимость между кристаллохимическими, структурными особенностями минералов и выбором реагентов для флотационного обогащения. Для успешного разделения таких минералов как сидерит и ильменит, исследовалось влияние взаиморасположения ионов в решетке на поверхностные свойства и специфичность взаимодействия поверхностных ионов с водой и реагентами. С учетом типа кристаллической

решетки (сингонии), вида симметрии кристаллов были авторами были изучены плоскости раскалывания минералов и исследовалось возможное число доступных для карбоксильных анионных собирателей катионов железа. Показано, что в структуре ильменита роль анионов выполняют ионы кислорода, пространственное расположение которых образует двухслойную плотнейшую упаковку. Ионы титана и железа при этом занимают пустоты между ионами кислорода, при этом отрицательно заряженные ионы кислорода располагаются таким образом, что частично перекрывают положительно заряженные катионы железа и титана. Отмечено, что для ильменита характерным является замена значительной части двухвалентных ионов кислорода O_2^{-2} на имеющие равные объемы, но одновалентные ионы OH⁻¹ или F⁻¹, что может быть, как на поверхности растущих кристаллов, так и на поверхностях раздела, возникающих при механическом воздействии (при разломе). В пользу такого замещения выступает близость радиусов И объемов кислородных анионов И гидроксильного аниона, соответственно. Что касается сидерита, то для него замещение карбонатного аниона на гидроксил маловероятно ввиду значительных размеров первого [64].

Такая разница в свойствах минералов позволила обосновать более высокую флотационную активность ильменита в сравнении с сидеритом при флотации карбоксильными собирателями.

В [65] рассмотрены вопросы переработки скарновых шеелитовых руд флотационным методом обогащения. Показано, что одной из важнейших задач является повышение контрастности свойств между Са-содержащими минералами с целью их последующего извлечения. Отмечено, что их флотируемость, например, олеатом натрия, напрямую связана с организацией адсорбционного слоя на поверхности, что определяется плотностью распределения кальциевых центров на поверхности раскола зерен в процессе измельчения. Так, например, флюорит имеет самую высокую плотность кальциевых центров (0.07768 Ca/Å² на плоскости спайности {111}), за ним следует шеелит (0.06954 Ca/Å² для {112} и 0.03642 Ca/Å для $\{001\}$, в то время как кальцит и апатит имеют одинаковую плотность

кальциевых центров 0.04578 Ca/Å²; 0.03382 Ca/Å² и 0.04582 Ca/Å², соответственно). [65].

Проведенные авторами флотационные испытания подтверждают данные квантово-химических расчетов при расчете плотности кальциевых центров. Установлено, что флюорит лучше флотируется, чем кальцит и апатит, поведение при флотации которых в свою очередь одинаково из-за одинаковой плотности кальциевых центров.

В своем исследовании Горбатова Е.А. и другие провели оценку магнитных свойств титаномагнетитов в рудах Медведевского месторождения [66]. Результаты исследований позволили установить предварительные параметры выделения титаномагнетитов в магнитный продукт, учитывая величину удельной магнитной восприимчивости минералов и особенности раскрытия минеральных зёрен. При этом авторами подчеркивается, что основные магнитные свойства титаномагнетита напрямую являются структурно-чувствительными характеристиками от его морфоструктурных кристаллохимических параметров. Отмечено. И что намагниченность насыщения зависит от химического состава минерала и чувствительна к вариациям в расположении ионов элементов в кристаллической решетке минерала [66].

Показано, что основным кристаллохимическим параметром, характеризующим магнитные свойства титаномагнетита, является формирование на основе магнетита строения магнитной структуры минерала по типу обращенной $Fe^{3+}_{[4]}(Fe^{2+}Fe^{3+}_{[6]}O_4)$. В четверной координации находятся ионы шпинели: трехвалентного железа, а в шестерной – Fe²⁺ и Fe³⁺. Отмечено, что почти все продукты изоморфного замещения магнетита обладают обращенной структурой, за исключением ZnFe₂O₄ и CdFe₂O₄ (нормальная структура) и MnFe₂O₄ (почти нормальная – более 80% катионов расположены в четверной координации). Показано, что в целом в магнетитах нередки случаи замещения такими элементами как Mg, Mn, Ni, Co, Al, Ti, V, Cr, Sc, занимающими в их кристаллической решетке позиции в шестерной координации, замещая в зависимости от заряда или двухвалентное, или трехвалентное железо. В конечном итоге, в работе приведены

графики зависимости, показывающие особенности характера распределения в продуктах магнитной сепарации богатых рудных зерен микроагрегатов различной морфологии и крупности при магнитном обогащении вкрапленных руд на электромагнитном индукционно-роликовом сепараторе типа 138Т-СЭМ [66].

В работе [67] показано, что в рудах Печенгского рудного узла основными никелевыми минералами являются пентландит (Fe,Ni)₉S₈ и виоларит FeNi₂S₄. Содержание никеля в первом, как известно, сильно варьирует (от 10 до 42 %), при этом для руд типично замещение никеля железом, и, в меньшей степени, кобальтом, а также железа-кобальтом. Отмечено, что состав реальных образцов пентландита сильно отличается от заявленной формулы: так возможным является избыток серы в его составе, что связано с гипергенными изменениями (виоларитизация), что может приводить к потерям металла на уровне 15-16 %. Такие явления могут обуславливать изменения, например, физических свойств (микротвердость и т.д.), а также проявляться в различной способности минералов флотировать [67].

кристаллохимических особенностей Авторы рассматривают влияние минералов на процесс их извлечения, оценка которого выполнена по результатам экспериментов по изучению кинетики процесса флотации. Объектом исследований являлись сплошные богатые медно-никелевые руды следующего состава: пирротин (53,89 %), пентландит и виоларит (суммарно 29,25 %), халькопирит (2,81 %), магнетит (5,7 %) и нерудные минералы типа силикатов (в основном тальк и гидрохлориты), количество которых порядка 8 %. Отмечено, что пирротин в рудах представлен как моноклинной, так и гексагональной модификацией, усредненный его состав отвечает Fe₉S₁₀. Пентландит представлен двумя морфологическими типами. Около 70 % из них – крупные порфировидные включения в матрице пирротина. Виоларит присутствует вдоль границы порфировидных включений пентландита и вдоль скола. Среднее содержание виоларита составляет 0,63 мас. % от руды. Второй тип представлен в виде пламени врастания, включений неправильной формы и практически не подвержен влиянию виоларитизации [67].

Исследования кинетики флотации пентландита показали, что флотационные свойства зависят от характера изоморфного замещения: флотационная активность убывает при замещении никеля кобальтом и, в большей степени, железом. Это согласуется с известными данными, что примеси могут изменять технологические свойства минералов, а флотация которых ухудшается тем сильнее, чем выше скорость окисления этих элементов [68].

Свинцово-цинковые руды трудно поддаются обогащению из-за сложности вещественного состава, тонкой вкрапленности, тесного взаимного прорастания сульфидов между собой и в минералах пустой породы [9]. Технологии их переработки происходят по сложным и развитым флотационным схемам с организацией промпродуктовых циклов и характеризуются повышенными расходами реагентов [8]. Переработка руд со сложным минеральным составом, низким содержанием ценных компонентов, тонкой вкрапленностью целевых минералов между собой и вмещающими породами, близкими технологическими свойствами слагающих минералов предопределяет необходимость изменения существующих или создание новых более эффективных технологий переработки, приспособленных к менее богатому и более сложному минеральному сырью. Однако решение таких задач невозможно без исчерпывающей информации об особенностях состава и строения руд, а также о технологических свойствах рудообразующих минералов.

В связи с этим особую значимость приобретают методы технологической минералогии, которые позволяют оценить качество и технологические свойства минерального сырья на различных стадиях геологического изучения и освоения месторождений полезных ископаемых [69].

Особенность технологической минералогии начала 21 века выражается в возрождении интереса к фундаментальным понятиям: минерал как носитель химических элементов и полезных свойств, но на новом прогностическом уровне высоких инструментальных технологий и развития эксперимента в процессах рудоподготовки и обогащения полезных ископаемых [70].

В процессе проведения минералого-технологических исследований изучаются качественные характеристики руд, определяется вещественный состав, проводится анализ равномерности распределения оруденения в геологических и промышленных контурах, определяются технологические свойства породообразующих рудных минералов и минералов пустой породы, производится прогноз ожидаемых технологических показателей обогащения исследуемой руды, рекомендации 0 возможности повышения контрастности даются в технологических свойствах слагающих месторождение минералов [71].

минералого-аналитических Использование современных методов (высокоразрешающая оптическая и электронная микроскопия, рентгенография, рентгенотомография, люминесценция, инфракрасная И мёссбауэровская спектроскопия, магнитометрия, микрорентгеноспектральный, термический и элементный анализы) позволяет получить полную и глубокую информацию об объекте исследований: минеральном составе, размерности целевых минералов, характера их срастания между собой и с другими минералами, об особенностях распределения извлекаемых элементов по минералам руды и о свойствах минералов, влияющих на процессы обогащения [72]. К примеру, изучение материалов методом мессбауэровской спектроскопии позволяет не только определять фазы, но и получить информацию о структуре, состоянии окисления, *VCТановить* подробную локальную электронную, магнитную, химическую информацию об атомах железа в образцах [73].

Комплексная минералого-химическая информация в сочетании с кристаллохимическими особенностями, влияющими на технологические свойства руд, служит основой выбора технологии переработки и обогащения минерального сырья. Для разработки эффективной технологии обогатителям важно знать все формы нахождения полезных и вредных компонентов в руде и их количественный состав. Изучение на этой основе режимов селекции и обогатимости минералов и элементов позволит сделать выводы о технологической и экономической целесообразности получения товарных продуктов определенного качества [74].

В природных месторождениях свинец и цинк чаще встречаются вместе, иногда помимо главных рудных минералов свинца и цинка в свинцово-цинковых месторождениях присутствуют примеси и других металлов, в связи с чем данные месторождения относят к полиметаллическим [17].

Полиметаллические руды характеризуются весьма разнообразным минеральным составом и могут содержать до 100 видов минералов. Цинк может концентрироваться в силикатах, арсенатах, сульфатах, карбонатах и т.д., а свинец главным образом в сложных сульфидах, окислах и галогенах. Помимо этого значительная доля свинца и цинка может присутствовать в виде изоморфных примесей и микроскопических включений главных рудных минералов в породообразующих [17].

Все промышленные месторождения полиметаллических руд относятся к постмагматическим и классифицируются на 7 групп: 1) скарновые (галенитсфалеритовые); 2) метасоматические в карбонатных породах (пирит-сфалеритгаленитовые); 3) гидротермальные жилы и штокверки в интрузивных породах (пирротин-галенит-сфалеритовые); 4) гидротермальные жилы и штокверки в вулканических породах (халькопирит-пирит-сфалерит-галенитовые с баритом; 5) колчеданные (галенит-сфалерит-халькопиритовые); 6) стратиморфные (баритгаленит-сфалеритовые); 7) метаморфизованные [17]. Вещественный состав полиметаллических руд различных групп представлен в таблице 1.

Промышленное значение в этих рудах имеют галенит, сфалерит, халькопирит и иногда пирит. В интенсивно окисленных рудах существенную роль могут играть церуссит, англезит, вульфенит и вторичные минералы меди. Гипергенные минералы цинка в основном легко растворимы и промышленные скопления образуют очень редко. Минералы благородных металлов не играют существенной роли из-за незначительного распространения. Их основное количество представлено изоморфными примесями в других рудных минералах, вместе с которыми они и накапливаются в соответствующих концентратах [17; 75; 76; 77]. Таблица 1 – Вещественный состав руд

| | Тип | Текстура руд | Структура руд | Минералы | | Компоненты руд | | | Размеры |
|---|--|--|---|--|--|-------------------|--|--|---------------------------------------|
| Группа | | | | рудные | нерудные | главные | второстепенные | отношение г Pb:ZnAg, <u>г</u> /т мі | главных рудных минералов, мм |
| Скарновые | Галенит- сфалеритовые | Сплошные, вкрапленные, прожилково- вкрапленные, полосчатые | Идиоморфно- и гипидиоморфно- зернистые, крупнозернистые, крупнокристалличсекие, порфиробластические, радиально-лучистые | Сфалерит, галенит, пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит, блеклая руда, висмутин, сульфосоли свинца и серебра, теллуриды, касситерит, станин, магнетит, гематит | Геденбергит, диопсид, гранат, волассостонит, эпидот, флюорит, кварц, кальцит, сидерит, родохрозит, ильваит, аксинит, родонит, хлорит, цеолиты | Pb, Zn, Cu | Ag, Au, Cd, Se, Te, Tl, Ge, Ga, In | 1:1,5 Ag 50-70 | <u>0.05-0.2</u> 0,1 |
| Метасоматические в карбонатных породах | Пирит-сфалерит- галенитовые | Сплошные, прожилково- вкрапленные, прожилковые, полосчатые, брекчневые, кокардовые, фестончатые | | Сфалерит, галенит, пирротин, пирит, арсенопирит, (халькопирит), блеклая руда, джемсонит, буланжерит, геокронит, бурнонит, прустит, пираргирит, миаргирит, касситерит | кальцит, доломит, кварц | Pb, Zn | Cu, Ag, Cd, Bi, Sb, Se, Te, In, Ge, Tl | 1:0,8 Ag 6-40 | |
| Гидротермальные жилы и штокверки в интрузивных породах | Пирротин- галенит- сфалеритовые | Сплошные, прожилковые, прожилково- вкрапленные, брекчиевые, полосчатые | Идиоморфно- и гипидиоморфно- зернистые, крупнокристаллические, радиальнолучистые | Сфалерит, галенит, пирротин, арсенопирит, марказит, халькопирит, блеклая руда, фрейбергит, магнетит, гематит | Кварц, кальцит, сидерит, хлорит, серицит, анкерит, полевой шпат | Pb, Zn, Cu, Ag | Au, Cd, Se, Te, барит | 1:1,5 Ag 40-80 | <u>0,2-0,6</u> 0,3 |
| Гидротермальные жилы и штокверки в вулканических породах | Халькопирит, пирит, сфалерит- галенитовые с баритом | То же, дополнительно кокардовые, фестончатые, крустификационные | Гипидиоморфнозернистые, порфиробластические, эмульсионные | Сфалерит, галенит, пирит, халькопирит, блеклая руда, сульфосоли висмута, серебра, меди; теллуриды золота, серебра, свинца,; киноварь, золото, серебро, гематит | Кварц, кальцит, барит, хлорит, серицит, олигонит, манганкальцит, ортоглаз, микроклин | Pb, Zn, Cu, Ag | Au, Cd, Se, Te, Bi, (In), Sb | 3:1 Ag50-20 | <u>0,05-0,1</u> 0,08 |

Окончание таблицы 1.

| | Тип | Текстура руд | Структура руд | Минералы | | Компоненты руд | | | Размеры |
|-------------------|--|---|--|---|---|------------------|--|-----------|---------------------------------|
| Группа | | | | | | | | отношение | главных |
| | | | | рудные | нерудные | главные | второстепенные | Pb:ZnAg, | рудных |
| | | | | | | | | г/т | минералов, |
| | | | | | | | | | MM |
| Колчеданные | (Галенит)- сфалерит- халькопиритовые | Массивные, полосчатые, пятнистые, брекчиевые, колломорфные, вкрапленные, прожилково- вкрапленные | Аллотриоморфнозернистые, мелкокристаллические, эмульсионные | Сфалерит, галенит, пирротин, пирит, марказит, арсенопирит, халькопирит, блеклая руда, джемсонит, буланжерит, бурнонит, магнетит | Кальцит, кварц, барит, серицит, хлорит, анкерит, микроклин | Cu, Zn, S, Au | Ag, Bi, Cd, Se, Te, Sb (In, Tl, Mo, Ga), Ge | 1:3 | <u>0.02-0.05</u> <u>0.04</u> |
| Стратиморфные | (Барит)-галенит- сфалеритовые | Вкрапленные, прожилковые, полосчатые, ритмично- полосчатые, брекчиевые, редко- массивные | Алло- и гипидиоморфнозернистые, эмульсионные, скрытокристаллические | Сфалерит, галенит, пирит, марказит, арсенопирит, халькопирит, халькозин, норданит, буланжерит, аргентит, самородное серебро | Кальцит, доломит, кварц, барит, антраксолит | Pb, Zn, BaSO4 | Cu, Ag, Au, Cd, In, Se, Te, Ge, Bi, As, Sb, Ga | 2:1 | <u>0.01-0.04</u> <u>0.03</u> |
| Метаморфизованные | Сфалерит- галенитовые | Полосчатые, пятнистые, брекчиевидные | Катакластические | Галенит, сфалерит, пирротин, пирит, марказит, магнетит, халькопирит | Кварц, сидерит, анкерит, доломит, кальцит | Pb, Zn | Ag, In, Ge, Tl | 1.5:1 | |
Галенит является главным минералом-концентратором свинца и целого ряда примесей - минеральных и изоморфных, имеющих промышленное значение (Au, Ag, Bi, Se, Te). Галенит из большинства свинцово-цинковых месторождений постоянно содержит серебро, сурьму и висмут. Обычно образуется позже сфалерита, замещая пироксен, карбонаты и ранние сульфиды (пирротин, арсенопирит, халькопирит, высокожелезистый сфалерит). Часто срастается со светлым сфалеритом и окружается минералами серебра. Характеризуется высокой кристаллизационной способностью и пластичностью по отношению к другим рудным минералам, поэтому в участках интенсивного динамометаморфизма, где сульфиды раздроблены, встречается струйчатый галенит. Содержание элементов примесей максимально в галените, связанном с карбонатными породами (скарновые, метасоматические месторождения) минимально - в стратиморфных месторождениях. Общее содержание элементов-примесей уменьшается одновременно с глубиной, от ранних генераций к поздним и для отдельных элементов зависит от формы рудного тела и вмещающих пород: в жилах и среди интрузивных пород оно всегда выше, чем среди эффузивов или согласных залежей [77]. Наиболее богатые серебром и висмутом галениты скарновых месторождений [78]. Изоморфизм этих элементов ограничен и объясняется существованием твердых растворов в системе PbS-AgBiS $_2$ при относительно высокой температуре, с понижением в которой появляются многочисленные включения висмут- и серебросодержащих минералов, реже - халькопирита, пирротина и станина [17]. Примесь кадмия и индия чаще всего свидетельствует о микровключениях содержащего эти элементы сфалерита; примеси меди объясняются наличием их собственных минералов, а талия присутствием сульфосолей свинца [79; 80; 81; 82; 83; 84]. Кадмий, медь, марганец и мышьяк так же относятся к постоянно присутствующим примесям в галените. Так отмечается присутствие низкого содержания кадмия (0,001-0,003 %) в галените большинства месторождений независимо от его формационной принадлежности. Некоторые вариации в содержаниях вызваны микровключениями в галените кадмий-содержащего сфалерита, соответственно при увеличении этих включений растет содержание

37

кадмия в галените. Так же есть данные о галените, в котором отсутствуют включения цинка, но есть примесь кадмия, что позволяет сделать вывод, что такая примесь носит изоморфный характер [85; 86; 87].

Сфалерит выступает основным промышленным источником цинка и в зависимости от типа месторождения характеризуется определенной минеральной ассоциацией. В скарновых месторождениях сфалерит замещает крупнозернистые агрегаты пироксена вплоть до полных псевдоморфоз и образует вкрапленность среди гененберита и аксинита; среди карбонатных пород - пересекает и замещает кальцит, доломит и ранние сульфиды; в гидротермальных жилах располагается в интерстициях и замещает силикаты, пирит и халькопирит; в стратиморфных месторождениях отлагается на месте растворенных карбонатов, образует метасоматические прожилки и каемки вокруг ранних минералов и многочисленные включения в халькопирите, пирротине и пирите [17].

Сфалерит часто зонален с изменением состава или количества включений в разных зонах. При метаморфизме в сфалерите образуются многочисленные двойники скольжения и трансляции. Сфалерит обладает простой кубической структурой, образующей кристаллическую группу, в которую входит большое число сульфидов разных металлов. Простота структуры и кристаллохимическая сульфидами обусловленность с другими определяет широкий диапазон изоморфных примесей [17; 88]. Для сфалерита из месторождений различных формаций "набор" элементов-примесей, за редким исключением, рудных практически постоянен, но содержание каждого из них неодинаковы. Различные содержания ведущих примесей (Fe, Mn, Cd, Cu, Co, Hg, Sn) характерны для ранних и поздних генераций сфалерита. Как правило, в месторождениях независимо от того к какой рудной формации они принадлежат, наблюдается две или три генераций сфалерита. Состав более поздних генераций сфалерита отличается пониженным содержанием в минерале Fe, Mn, Co, Sn, Cu, при этом содержание таких элементов как Cd, Hg и Ge напротив увеличивается. Отмечается, что в некоторых месторождениях поздний сфалерит может совсем не содержать примесей (коломорфные агрегаты в рудах Благодатского месторождения) [17].

38

Главный типоморфный признак сфалерита - его железистость, максимально проявлен в скарнах. Железо в минерале часто распределено зонально и его содержание увеличивается в более глубинных месторождениях при снижении активности серы, что подтверждается ассоциацией высокожелезистого сфалерита с пирротином, а клейофана с пиритом и халькопиритом [17]. Результаты исследований девяти образцов природных сфалеритов, собранных на разных глубинах месторождения Baia Sprie (Румыния), показали, что наиболее высокая концентрация Fe (9,54 мас. %) характерна для образца сфалерита, собранного из самой глубокой части месторождения. В то время как образцы, извлеченные из верхнего уровня, показывают самое низкое содержание Fe (1,77-3,29 мас. %) [89]. Концентрации железа в сфалеритах варьируются в широком диапазоне. Так, например, содержание Fe в сфалеритах из стратиформных руд составляет 0,86 %, в колчеданных 2,4–4,5 %, в жилах интрузивных пород 5,7 %, а в скарновых до 10 % [90].

Изучение состава и свойств сфалерита показало, что физические свойства минерала зависят от соотношения элементов примесей. Так присутствие железа увеличивает параметры элементарной ячейки [91], снижает плотность сфалерита и произведение растворимости, примесь меди наоборот снижает параметр элементарной ячейки, но повышает произведение растворимости [17].

Дефекты кристаллической решетки сфалерита оказывают значительное влияние на адсорбцию собирателя [92]. На основании экспериментальных данных установлено, что присутствие изоморфных примесей меняет флотацию сфалерита и примесь железа при этом самая неблагоприятная. Примеси Cd и Cu могут улучшить флотацию сфалерита, за счет того, что усиливают адсорбцию ксантогената. Наличие примесей в сфалерите влияет и на продукты адсорбции ксантогената на поверхности сфалерита. Основные продукты, образованные в результате адсорбции ксантогената на Cd и Cu содержащем сфалерите представляют собой диксантоген и ксантогенаты металлов, в то время как на железосодержащем сфалерите основным продуктом является ксантогенат железа [93]. Присутствие железа в кристаллической решетке сфалерита влияет как на технологические процессы извлечения минерала [94] так и на процессы выщелачивания [95; 96; 97].

Флотационные свойства сфалерита будут зависеть от формы примесного железа – изоморфного или связанного с примесью других минералов [78]. А. Г. Бетехтин [98] связывал главную массу железа в сфалерите с присутствием самостоятельного минерала пирротина (FeS), выделившегося в мельчайших зернышках, являющихся продуктом распада твердого раствора. Эти включения устанавливаются даже в сфалеритах, с содержанием железа 5-6 %. Так же сфалерите часто присутствует отмечается. что В самом эмульсионная вкрапленность халькопирита, галенита, пирротина, редко макинавита и станнина, представляющих собой продукты распада твердых растворов [17].

Таким образом, относительно формы нахождения железа в сфалерите можно придерживаться одного из существующих предположений: железо, присутствующее в сфалерите, принадлежит пирротину, растворенному в сфалерите, или железо является истинным изоморфным заместителем цинка в его решетке [99].

В работе Нестеровой Ю.С. на основании пересчета 48 химических анализов сфалеритов из разных районов СССР было установлено, что часть цинка в сфалерите может изоморфно замещаться марганцем (до 3,5 атомных %), кадмием (до 2,52 атомных %) и железом (до 28,32 атомных %). Присутствие всех других элементов в изученных сфалеритах обусловлено включением посторонних минералов-спутников сфалерита: пиритом, галенитом и халькопиритом [99].

В то время как, например, галенит и халькопирит значительно более податливы по отношению к давлению, сфалерит часто раздавливается и раздробляется. Раздробленные участки особенно подвержены растворению и замещению. По трещинам катаклаза мигрируют асцендентные и десцендентные растворы и отлагают на месте сфалерита сульфиды «более благородных» металлов. В качестве минералов, производящих гипогенное замещения часто встречается галенит, халькопирит, блеклая руда и многие другие [100]. Кроме механических включений большое значение имеет механизм, связанный с распадом твердого раствора при перекристаллизации железистого сфалерита. Система Fe-Zn-S детально изучалась как удобный геотермобарометр, позволяющий по содержанию железа в сфалерите восстановить условия его образования – температуру и давление [101 ; 102]. Приведенная диаграмма равновесия системы Zn-Fe-S позволяет увидеть различия в условиях образования сфалерита с различным содержанием железа в решетке (рисунок 1).



Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы Fe-Zn-S

При средних и высоких температурах железистый сфалерит дает при кристаллизации и при распаде твердого раствора гексагональный пирротин, моноклинный пирротин и пирит при высоком, среднем и низком содержании железа в исходной системе соответственно. Таким образом, в равновесии с пиритом находится маложелезистый сфалерит. Средняя железистость сфалерита обеспечивается парагенезисом с магнитным моноклинным пирротином, а высокая – со слабомагнитным гексагональным пирротином. Отделяющиеся сульфиды железа образуют тонкую сыпь в кристалле, часто не определяемую в оптическом микроскопе. Это происходит при высокой скорости изменения условий формирования или пониженной температуре. Если времени на диффузию

достаточно, то кристаллы сульфидов железа образуют более крупные сростки со сфалеритом [103].

Процесс формирования, описанный выше, усложняется, когда содержание железа в сфалерите находится в интервале 15-25 мол%, и создаются условия для перекристаллизации сфалерита при относительно низкой (менее 200 °C) температуре. Стимулировать перекристаллизацию может длительный прогрев системы и динамическое воздействие, приводящее к катаклазу, двойникованию, механическим напряжениям. В этих условиях инициированный распад твердого раствора Fe-Zn-S приводит к образованию тончайшей сыпи пирротина, пирит не образуется. Состав пирротина при этом соответствует описанному выше правилу – при низком содержании железа на уровне 15 мол% образуется моноклинный пирротин, а при повышенном до 25мол% - гексагональный пирротин [103].

При изоморфном замещении цинка железом флотируемость сфалерита снижается при увеличении содержания железа [104]. Отмечено, что повышение содержания железа в синтетических сфалеритах вызывает снижение адсорбции ксантогената, при том и на активированном медью сфалерите [105]. Дисперсная вкрапленность пирротина флотируемость сфалерита не снижает [106]. Увеличение содержания закисного железа в кристаллической решетке сфалерита или во включениях сидерита, повышает его способность к окислению и гидратации при формировании пленок гидроксида железа. Сорбция меди при активации железистого сфалерита также снижается, что влечет за собой рост потерь в цинковом цикле [94]. С другой стороны, повышенная флотационная активность маложелезистого сфалерита, в сравнении с основной массой железистого, обеспечивает его слабое подавление в свинцовом цикле, чем можно объяснить высокие потери сфалерита в свинцовом концентрате. Установлено, на примере 8 фабрик, что сфалерит в свинцовом концентрате имеет на 0,4-0,6 % пониженное содержание железа [107].

Кроме влияния на флотационные свойства сфалерита присутствие железа в решетке минерала оказывает существенное влияние на магнитные и электрические свойства минерала [108]. Измерения электропроводности природного сфалерита, содержащего 12,4 ат.% железа, показало, что такой сфалерит имеет типичное поведение полупроводника с энергией активации проводимости 0,49 эВ [109].

Присутствие железа в сфалерите ведет и к увеличению его магнитной восприимчивости, которая может достигать 25·10⁻⁶ см³/г [108; 110].

Дополнительное влияние на магнитные свойства сфалерита будет оказывать наличие тонкодисперсной примеси железосодержащих минералов [108; 110].



Рисунок 2 – Зависимость магнитной восприимчивости сфалерита от содержания в нем изоморфного железа [108].

Галенит напротив классифицируется как сульфидный минерал с низкой магнитной восприимчивостью, и недостаточно извлекается даже при магнитном поле высокой интенсивности [111].

Дo начала широкого распространения селективной флотации при обогащении использовались свинцово-цинковых магнитной руд методы сепарации. При этом использовались схемы с выделением в магнитный продукт сфалерита – сырого, либо после обжига, что определялось минеральным составом руды и содержанием железа в сфалерите [112]. Несмотря на то, что в современных условиях обогащение свинцово-цинковых руд магнитными методами не находит широкого применения известно ИХ применение для предварительной концентрации руд и перечистки флотационных концентратов. Так известен способ железосодержащего сфалерита ИЗ доизвлечения свинцового концентрата используемый переработке магнитным методом, при свинцовых руд

месторождения Garpenberg. Способ позволяет доизвлечь в магнитную фракцию 90 % Zn с содержанием в ней 23 % цинка, содержание свинца при этом 24 %, и повысить содержание свинца в немагнитной фракции. Высокое содержание свинца, как отмечает автор, может быть связано с недораскрытием частиц или в виде хлопьев, образованных частицами галенита с флотационными реагентами [113]. Изучалась возможность предварительной концентрации Pb-Zn руды Gagok (Южная Корея) магнитным методом с целью снижения эксплуатационных расходов на последующий процесс обогащения, повышения эффективности и оптимизации качества исходных продуктов, поступающих на флотацию. Результаты исследований показали, что реакция сфалерита на магнитное поле изменялась в зависимости от содержания в нем железа: богатый железом сфалерит был извлечен при магнитных интенсивностях ниже 0,65 Тл и относительно чистый сфалерит был извлечен при магнитных интенсивностях выше 0,85 Тл; полученный магнитный продукт при средней интенсивности поля (0,65-0,85)Τл), характеризовался низким содержанием цинка и мог быть удален в хвосты предварительной концентрации [114].

Еще одним из важных технологических свойств полиметаллических руд выступает неоднородность по твердости присутствующих минералов. Наличие твердых минералов среди рыхлой массы приводит к ошламованию, а глинистые составляющие затрудняют процесс их измельчения [17]. На сегодняшний день многие обогатительные фабрики осуществляют подготовку сырья перед обогащением по схемам измельчения, не учитывающих всех особенностей перерабатываемого сырья. Необходимо учитывать, что степень раскрытия минералов при измельчении неодинакова и недостаточное высвобождение минералов из сростков влечет за собой потери ценных металлов с хвостами флотации [115]. При обогащении руд, содержащих легкошламуемые минералы, с неравномерной вкрапленностью обосновано главных рудных минералов использовать операцию межцикловой флотации перед циклом коллективной флотации и перед свинцовым циклом [115].

Тонкая вкрапленность ценных минералов между собой и с породными минералами затрудняет получение высоких технологических показателей обогащения. Руды Озерного месторождения характеризуются наличием сложных сростков пирита, галенита, сфалерита. Галенит находится в тесной ассоциации с пиритом и практически не поддается раскрытию при измельчении. По исследованиям Бочарова В.А. и др. именно эти особенности вещественного состава руды не позволяют получить свинцовый концентрат хорошего качества [115].

Предприятие Mount Isa Mines Limited перерабатывает сложную мелкозернистую серебряно-свинцово-цинковую руду. В течение 1980-х готов металлургические показатели предприятия резко снизились из-за ухудшения качества руды: руда стала тонкозернистая и стала содержать большое количество пирита [116]. Проблема была решена разработкой процесса ультратонкого измельчения для высвобождения тонковкрапленных минералов, что позволило улучшить разделение минералов методом флотации [117].

Кроме нераскрытых сростков ценных минералов сульфидных минералов причинами повышенных потерь металлов с хвостами флотации является несовершенство реагентного режима флотации. Кроме минералов, представленных сульфидами, в сульфидных свинцово-цинковых рудах присутствуют и окисленные миралы. Так, например, потери свинца и цинка с хвостами обогащения на Мизурской фабрике связаны с несовершенствами реагентного режима и режима измельчения и классификации. Изучение вещественного состава хвостов показало наличие в рудах окисленных минералов свинца и цинка, которые в свою очередь требуют реагентный режим, отличный от флотации сульфидов [11].

Присутствие в рудах пирита и сопутствующего ему марказита влечет к затруднению процесса селекции минералов. Так, например, получение высоких показателей обогащения при флотации труднообогатимой руды Озерного месторождения по бесцианидной схеме прямой селекции невозможно ввиду наличия тонкой ассоциации галенита с пиритом. Тонкое измельчение в этом случае приведет к увеличению удельной поверхности дисульфидов железа (пирит, мельниковит, марказит), что в свою очередь будет способствовать адсорбции собирателя в ионной и молекулярной формах, что приведет к резкой флотоактивности пирита [118].

В воде пирит, другие сульфиды железа, и их модификации легче и активнее окисляются кислородом и при взаимодействии с другими сульфидными минералами и компонентами пульпы изменяют физико-химические и технологические свойства, что ведет к сближению контрастности свойств разделяемых сульфидных минералов. Кроме этого трудности при реализации селекции минералов меди, свинца, цинка связаны с тем, что бутиловый и другие высшие ксантогенаты, используемые при флотации полиметаллических руд, не выступают селективными собирателями по отношению к сульфидам железа [115].

Большое значение для технологии имеет характер вмещающих пород, оказывающих влияние на морфологию зерен и характер поверхности галенита: в легко растворимых породах (известняках) кристаллы растут свободно, при растворении легко обнажаются и окисляются, в труднорастворимых сланцах кристаллы могут быть деформированы при росте. Галенит из кремнистых пород характеризуется чистой поверхностью и хорошо флотируется. Негативно на переработке руд сказывается присутствие минералов содержащих сурьму и мышьяк, из-за влияния на экологическую обстановку и накопления в концентратах вредных примесей [17].

Помимо этого, особую значимость приобретает проблема снижения потерь целевых металлов с хвостами переработки свинцово-цинковых руд обусловленная комплексностью сырья. Как известно, значительная часть редких и благородных металлов находится в тесной ассоциации с главными рудными минералами в свинцово-цинковых месторождениях [11].

Таким образом, минералообразование является комплексом многочисленных и малоизученных сложных физических и физико-химических процессов, последовательность, природа и длительность которых определяют все наиболее существенные как объемные, так и поверхностные свойства минерала. Реальные кристаллы отличаются от идеальных рядом отклонений, которые принято называть дефектами кристаллической решетки. В решетке реального кристалла можно обнаружить незанятые места атомов, атомы, расположенные между узлами кристаллической решетки, и другие дефекты. Примеси и дефекты кристаллической решетки минерала в значительной степени определяют его электрические и адсорбционные свойства [119].

В результате анализа существующего теоретического материала, в целом, создается впечатление о недостаточном внимании к вопросу влияния морфоструктурных характеристик минерального сырья, обусловленных его уникальным генезисом, на выбор и обоснование эффективных технологических схем и режимов его переработки. Поэтому данная научно-исследовательская работа является актуальной и имеет существенное практическое значение.

Характеристика свинцово-цинковых руд Горевского месторождения

Горевское месторождение расположено на Енисейском кряже в низовьях р. Ангара. В 1985-1990 гг. изучением структуры и определением вещественного состава руд Горевского месторождения занимались В.В. Кузнецов, Т.П. Кузнецова, Е.А. Преображенская и др. под руководством Д.И. Горжевского и В.Д. Конкина. Залежи месторождения представлены двумя типами: свинцово-цинковые, содержащие 5,47 % свинца; свинцовые, в которых содержится 6,91 % свинца. Руды месторождения располагаются в вернерифейских отложениях вулканогенносланцевой карбонатной субформации, в составе которой преобладают карбонатные породы с подчиненным количеством мергелистых глинисто-терригенных и вулканогенных прослоев [120 ; 121]. Разрез рудовмещающих отложений характеризуется пестрым составом слагающих его пород: сидериты (50 %), кремнистые сидериты (30 %), силициты (5 %), доломиты, аргиллиты, алевролиты, мергели, присутствуют также карбонатные гравелиты и гравелито-брекчии [120; 122; 123;]. Рудовмещающая толща с рудными залежами имеет протяженность по простиранию 1600-1800 м, мощность 200-250 м и юго-восточное склонение под углом 75-85°. В ее составе выделены три основных линзовидных рудных тела – Главное, Западное и Северо-Западное, которые смяты в разномасштабные складки с амплитудой до 100 м. В отличие от Северо-Западной Главная и Западная рудные залежи имеют преимущественно галенитовый состав с отношением свинца к цинку

47

5:1. Они сложены сидеритами различной кремнистости, вплоть до микрокварцитов, и глинисто-карбонатными породами, среди которых картируются пластово-линзовидной формы тела полиметаллических руд. По падению и простиранию отдельные согласные тела полиметаллических руд в конторах рудного горизонта кулисообразно смещены относительно друг друга. В целом они повторяют форму складок, в которые смыты вмещающие породы, и на некоторых смещены разрывными нарушениями. Внутреннее строение участках ИХ осложняется дополнительной изоклинальной складчатостью [120; 124].

Руды Горевского месторождения на 60-80 % представлены сидероплизитом, анкеритом и кварцем, остальная часть представлена галенитом, сфалеритом, пирротином и пиритом. К главным рудным минералам Горевского месторождения относится галенит, сфалерит, пирротин, при этом отмечается преобладание галенита над сфалеритом, в соотношении 4:1. К второстепенным рудным минералам относится пирит, марказит, тетраэдрит, магнетит, бурнотит, буланжерит, джемсонит, арсенопирит, ильменит, халькопирит, гудмундит, теннантит, аргентит, пираргирит, прустит, штернбергит, арсенаргентит, дискразит, самородное серебро, ульманит, брейтгауптит, леллингит, рутил. Породная составляющая представлена кварцем и сидироплизитом. Кроме перечисленных в составе руд так же присутствует анкерит, доломит, кальцит, биотит, мусковит, хлорит, альмандин, тремолит, эпидот, альбит, апатит, турмалин [120; 124; 125; 126; 127]

Структурно-текстурные признаки руд Горевского месторождения указывают на сложный механизм формирования руд. Наиболее распространена прожилкововкрапленная текстура, образованная вкраплениями и ветвящимися прожилками сульфидов в тонкозернистой кремнисто-сидеритовой основной массе. Вторая по степени распространенности – брекчеевидная текстура: различной величины обломки сидеритовых и кремнисто-сидеритовых прослоев с вкрапленностью галенита, сфалерита и пирротина цементируются тонкозернистым агрегатом кварца, галенита и сфалерита. На третьем месте - массивная, или шариковая текстура: присутствие сгусткообразных выделений криптозернистого кварца в

48

сульфидной массе. И наконец, слоистые (полосчатые) текстуры: ритмичное чередование тонких полос агрегативной смеси рудного и нерудного материала с прослоями, сложенными преимущественно тонкозернистым агрегатов сидерита и кварца. Среди структур постоянно отмечаются аллотриоморфно-, гипидиоморфно- и идиоморфно- зернистые, тонко- и мелкозернистые. Нередки признаки замещения одних минералов другими [120; 125].

1.3 Обзор аппаратов для извлечения слабомагнитных минералов

Как отмечалось выше, изоморфная примесь железа оказывает ярко выраженное влияние на магнитные и электрические свойства сфалерита и ведет к увеличению его удельной магнитной восприимчивости, которая может достигать 25·10⁻⁶ см³/г. Кроме этого, дополнительное влияние на магнитные свойства сфалерита будет оказывать и тонкодисперсная примесь железосодержащих минералов (оксиды железа, сидерит и пирротин) [108; 110]. Таким образом, особенность железосодержащего сфалерита, выражающаяся в проявлении им слабомагнитных свойств, является предпосылкой использования методов магнитной сепарации с целью его извлечения [103].

Известен способ отделения слабомагнитных минералов от немагнитных минералов методом высокоградиентной магнитной сепарации, при котором минералов исходную измельченную пульпу пропускают через насадку ферромагнитных тел, находящихся в магнитном поле. При этом зерна слабомагнитных минералов притягиваются к осаждающим элементам, а немагнитные минералы проходят через матрицу с ферромагнитными телами за счет сил тяжести и смывной воды. Затем рабочая матрица выводится из зоны воздействия внешнего магнитного поля, и магнитная фракция смывается водой с осадительных элементов, образуя магнитный продукт [128].

Разделение минералов методом высокоградиентной сепарации осуществляется в высокоградиентных магнитных сепараторах. В рабочей зоне полиградиентного сепаратора созданы условия для обеспечения максимального значения напряженности магнитного поля (до 1600 кА/м и выше) и величины gradH

за счет формирования зон с трехмерной неоднородностью магнитного поля путем введения в зону разделения ферромагнитных тел [129; 130].

Полиградиентные сепараторы подразделяются на два типа [128]:

- сепараторы с подвижными (регенирируемыми) осадительными элементами, в качестве которых выступают шары, кубики, цильпебсы

 сепараторы с закрепленными осадительными элементами, в качестве которых выступают рифленые пластины, стержни, сетки, просеченные пластины

Отдельно выделяют сепараторы с полуподвижными осадительными элементами (стружка, стальная вата), эти элементы регенирируются за счет механической деформации при входе и выходе из магнитного поля [128].

Наиболее простую конструкцию имеют барабанные шариковые сепараторы с неподвижной магнитной системой, расположенной внутри вращающегося барабана. Ферромагнитная среда сепаратора представляет собой шарики, уложенные на поверхности барабана. Разгрузка продуктов обогащения происходит через обечайку с отверстиями, расположенной в нижней части барабана. Напряженность магнитного поля таких сепараторов достигает 320-480 кА/м. Барабанный шариковый сепаратор ЭБМШ-120/250 (рисунок 3) предназначен для обогащения окисленных железных руд и шламов на фабриках небольшой На поверхности барабана уложены ферромагнитные производительности. окатыши, которые намагничиваются под действием магнитной системы. При вращении барабана ферромагнитные тела перекатываются и движутся в одном с ним направлении. Пульпа разделяемого материала из питателя поступает на вращающийся барабан немагнитные частицы проходят сквозь слой окатышей под действием гравитационных сил и разгружаются в левой части сепаратора. Магнитные частицы притягиваются к телам-носителям и движутся в верхнюю барабана часть ферромагнитные И затем В правую часть, где тела размагничиваются и магнитные частицы смываются водой. Для лучшей очистки ферромагнитных тел от магнитных частиц и лучшего их размагничивания правая часть сепаратора снабжена неподвижными магнитными полками, по которым теланосители скатываются вниз [129; 131].



Рисунок 3 – Схема шарикового сепаратора. 1 – барабан; 2 – магнитная система, состоящая из магнитных блоков; 3, 4 – обойма; 5 – магнитопроводящие концентраторы; 6 – реборды; 7 – наклонные перфорированные поверхности.

В отличии от барабанных сепараторов высокоградиентные сепараторы с перфорированным ротором характеризуются более сложной конструкцией, имеют большую массу и размеры. Рабочим элементом данной группы аппаратов является ротор, в котором располагаются рабочие матрицы, заполненные ферромагнитными телами. Получая движение от привода ротор поочередно входит в зону действия магнитного поля и в нейтральную зону, где происходит разгрузка магнитной фракции. По направлению вектора магнитной индукции роторные высокоградиентные сепараторы подразделяются на две группы: с горизонтальным и вертикальным направлением [129].

Сепаратор Джонса фирмы «HuboldtWedag» (Германия) относится к аппаратам группы с магнитной системой, создающей горизонтальный магнитный поток. Область применения сепаратора – сепарация слабомагнитных руд. Сепаратор состоит из электромагнитной системы, двух роторов, внутри которых располагаются камеры с полиградиентной средой, представленной рифлеными пластинами, приемников для подачи исходного материла и приемников для сбора магнитной и немагнитной фракции. Смыв магнитной фракции осуществляется посредством специального устройства. Сепаратор оснащен специальным устройством для очистки зазоров между пластинами от сильномагнитных частиц, посредством периодической подачи сжатого воздуха и воды (рисунок 4). Напряженность магнитного поля таких сепараторов составляет 880 кА/м. К достоинствам сепаратора Джонса относятся: высокая механическая надежность и простота конструкции. Недостатками является: забивание рабочих зазоров между пластинами сильномагнитными частицами или крупными предметами, что ведет к затруднению прохождения пульпы через матрицы сепаратора [129].



Рисунок 4 – Сепаратор Джонса, модель ДР317

1 – рама из фасонной стали; 2 – ферромагнитнгый сердечник; 3 – магнитные катушки; 4 – вал ротора; 5 – привод; 6 – ротор; 7 – матрицы; 8 – загрузочная труба; 9 – коллекторный желоб; 10 – вывод магнитного продукта; 11 – вывод немагнитного промпродукта; 12 – вывод промпродукта; 13 – промывочное устройство; 14 – ополаскиватель.

Разработанный Гипромашуглеобогащение высокоградиентный сепаратор 6ЭРМ-35/315 (рисунок 5) по многим показателям лучше сепаратора Джонса.

Сепаратор предназначен для обогащения окисленных магнетитовых кварцитов. В сепараторе располагаются две электромагнитные системы, представляющие собой магнитопровод с катушками, между которых находится блок роторов. Полиградиентная среда в сепараторе представляет собой блоки зубчатых ферромагнитных пластин, расположенных по окружности каждого ротора. Исходная пульпа попадает на верхний ротор, проходит между ферромагитных пластин, магнитные частицы притягиваются к ним и при выводе ротора из зоны магнитного поля смываются водой в соответствующий приемник. Немагнитный продукт с первого ротора попадает на нижний ротор и процесс выделения магнитных частиц повторяется. На верхнем роторе сепаратора напряженность магнитного поля ниже, что позволяет извлекать в магнитный продукт сильномагнитные минералы [128].



Рисунок 5 – Высокоградиентный сепаратор 6ЭРМ-35/315. 1 – катушки; 2 – магнитопровод; 3 – электромагнитная система; 4 – блок роторов; 5 – дополнительный верхний полюс; 6 – рама; 7 – привод; 8 – питатель

Высокоградиентные магнитные сепараторы (HGMS) производства Metso предназначены для извлечения слабомагнитного материала из немагнитного материала и находят широкое применение при переработке железных руд, редкоземельных элементов и промышленных минералов. Сепараторы HGMS производства Metso способны извлекать даже слабые парамагнитные материалы. Особенно эффективные области применения, следующие [132]:

- извлечение гематита
- удаление пирротина
- извлечение тонких хромитовых и ильменитовых частиц
- очищение волластонита, кианита
- повышение качества апатитовых руд
- извлечение и сепарация сульфидных руд

Сепараторы HGMS (рисунок 6) имеют уникальную магнитную систему с высокопроизводительным материалом матрицы, которые совместно образуют высокий градиент магнитного поля. Удельная производительность системы HGMS производства Metso сильно зависит от обрабатываемого материала, и всегда требуется начальное испытание системы. Благодаря уникальной магнитной системе и конструкции сепаратора HGMS производства Metso, можно добиться очень высокой производительности агрегата. Конструкция магнитной системы HGMS, выбор типа матричной сетки и контроль потока пульпы обеспечивают отличную селективность магнитного и немагнитного материала. Отсюда, область применения процесса магнитной сепарации расширяется во многих сферах, в которых процесс происходит часто с помощью наиболее дорогостоящего оборудования и методик [132].



Рисунок 6 – Высокоградиентный сепаратор (HGMS) производства Metso

Наиболее экономичный высокоградиентный сепаратор соленоидный сепаратор фирмы «Крупп» (рисунок 7). В конструкции сепаратора магнитоносителями выступают расположеные друг к другу одинаковыми полюсами сердечники соленоидов. В роторе сепаратора между соленоидами находится нейтральная зона, в области которой при вращении ротора происходит смыв магнитных частиц с носителей в приемник для концентрата. Пневматический сепаратор позволяет осуществлять сухое обогащение слабомагнитной пыли, отсасываемой вентилятором. Сепараторы нашли применение для обезжелезнения сырья, содержащего небольшие примеси слабомагнитных оксидов железа [128].



Рисунок 7 – Принципиальная схема соленоидного сепаратора фирмы «Крупп»

Двухбарабанный сепаратор ВМС-100/2 (рисунок 8) разработанный Пражским институтом по исследованию руд и институтом «Механобрчермет» имеет так называемую панцирную магнитную систему, внутри которой располагаются два ротора. Особенность магнитной системы позволяет создавать магнитный поток в вертикальном направлении и имеет горизонтальную ось вращения ротора. Исходная пульпа подается в матрицы сепаратора в верхней части роторов. Разгрузка продуктов обогащения происходит следующим образом: немагнитный продукт разгружается через матрицы в верхней части роторов, а магнитный через матрицы в нижней части роторов (ротор находится в ванне). В качестве ферромагнитных тел используются стержни. Сепараторы нашли применение для обогащения окисленных железистых кварцитов [110; 129].



Рисунок 8 – Роторный высокоградиентный сепаратор ВМС-100/2

Вертикально-пульсирующий высокоградиентный магнитный сепаратор Slon (рисунок 9) использует комбинацию магнитной силы, пульсирующей жидкости и силы тяжести. Сепарация осуществляется следующим образом: пульпа вводится в матрицу, расположенную внутри вертикального отделения (кольцо), магнитные частицы притягиваются к матрице и затем переносятся в желоб для магнитного продукта, немагнитные, или менее магнитные частицы проходят сквозь матрицу и разгружаются через щели внизу в приемники для немагнитного продукта. Приводная диафрагма обеспечивает пульсацию в зоне разделения и обеспечивает эффективное разделение путем перемешивания суспензии, тем самым уменьшая захват немагнитных частиц. Сепараторы Slon оснащены нитевидной матрицей из стальных стержней. Прутки ориентированы перпендикулярно вектору магнитного поля. К достоинствам сепаратора Slon относятся: высокая производительность, высокая эффективность разделения тонких материалов, низкие затраты на эксплуатацию и техническое обслуживание [110; 133].



Рисунок 9 – Вертикально-пульсирующий высокоградиентный магнитный сепаратор Slon (VPHGMS)

Электромагнитный валковый высокоградиентный сепаратор 4ЭВМФ-45/250 10), разработанный Механобрчерметом и Гипромашобогащением (рисунок используется для обогащения окисленных железных руд. Сепаратор оснащен валками сплошными цилиндрическими решетками, стержни которых параллельны оси валков. Полюсные наконечники охватывают два верхних и два нижних валка, образуя восемь пар рабочих зон. Исходное питание подается в рабочие зоны валков сепаратора, магнитные частицы закрепляются на стержнях, в напряженности зонах максимальной магнитного поля, затем выносятся вращающимися валками из рабочей зоны и смываются водой из брызгал в соответствующие приемники. Немагнитный продукт поступает на нижние валки, где подвергается второму приему магнитного обогащения. Магнитные продукты первого и второго приема разгружаются в один приемник. Конечный немагнитный продукт разгружается в специальные люки сепаратора [128; 134].



Рисунок 10 – Электромагнитный валковый высокоградиентный сепаратор 4ЭВМФ-45/250. 1 – электромагнитная система; 2 – валки; 3 – ванна; 4 – ферромагнитные тела; 5 – питатель; 6 – система водоснабжения.

Выводы по главе 1.

1. Месторождения свинца и цинка являются основным источником сырья для цветной металлургии и химической промышленности. Свинцово-цинковые руды помимо двух главных металлов (цинка и свинца) содержат медь, кадмий, индий, золото, олово, селен, серебро, теллур, сурьму, висмут, извлечение которых в процессе переработки свинцово-цинковых руд происходит попутно.

2. Индикаторами, определяющими свинцово-цинковые руды как труднообогатимые, являются: сложность вещественного состава, неоднородность по твердости присутствующих минералов, тонкая вкрапленность сульфидов тяжелых цветных металлов между собой и с минералами пустой породы, близость технологических свойств, разделяемых в процессе обогащения, минералов.

3. Технологии переработки свинцово-цинковых руд являются сложными и осуществляются по сложным и развитым схемам с реализацией многочисленных промпродуктовых циклов и отличаются повышенными расходами реагентовсобирателей. Основным методом обогащения свинцово-цинковых руд остается метод флотации. Процессы, основанные на различиях разделяемых минералов по плотности, удельной магнитной восприимчивости, электропроводности не находят широкого применения.

4. Интенсификация процессов обогащения свинцово-цинковых руд достигается путем использования новых селективнодействующих флотореагентов и их сочетаний. Перспективным направлением интенсификации процессов обогащения труднообогатимых свинцово-цинковых руд выступают процессы предварительной обработки материалов путем энергетических воздействий с применением мощных электромагнитных импульсов, магнитно-импульсионной обработки, ультразвука, а также методы с применением различных свойств бактерий.

5. Вовлечение в переработку труднообогатимых руд предопределяет необходимость изменения существующих или создания новых более эффективных технологий переработки, приспособленных к менее богатому и более сложному минеральному сырью.

6. Решение задач по разработке новых технологических решений по переработке сырья сложного состава не представляется возможным без получения исчерпывающей информации о генезисе руд, характере ассоциаций целевых минералов между собой и вмещающими породами, технологических свойствах минералов-носителей, характере и составе присутствующих изоморфных примесей и их влияния на технологические свойства руд. Поэтому при изучении объекта исследований для получения максимально полных и достоверных результатов анализа необходимо использовать рациональное комплексирование современных методов технологической минералогии.

7. Наиболее распространенной примесью сфалерита является железо. Присутствие железа в решетке сфалерита существенно влияет на его физические свойства и технологические процессы извлечения минерала. В частности, присутствие изоморфной примеси железа в сфалерите влияет на его магнитные свойства и ведет к увеличению магнитной восприимчивости минерала. Тем самым, особенность железосодержащего сфалерита, выражающаяся в проявлении

59

минералом слабомагнитных свойств, обосновывает возможность использования метода высокоградиентной магнитной сепарации с целью его извлечения.

Глава 2. Методы исследований

В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследования. Изучение вещественного состава материалов выполнялось с применением современных методов анализа. Технологические исследования выполнялись флотационным и магнитным методами обогащения.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ – один методов рентгеноспектрального взаимодействии основанных рентгеновского анализа, на излучения С анализируемым веществом. Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Идентификация элементов основана на соответствии энергии спектральных линий характеристического излучения элемента и их с табличными относительных интенсивностей величинами [135]. В диссертационной работе рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на X. спектрометре ARL QUANT энергодисперсионном Данный рентгенофлуоресцентный спектрометр характеризуется широким спектром области применения: стали, чугуны, сплавы на основе Al, Fe, Co, Ni, Cu и др. Геологические материалы, фильтры производственных помещений, научные исследования, криминалистика и контроль продуктов питания, нефтехимия, цементное производство, полупроводники, стекло, керамика и т.д. В таблице 2 приводятся конструктивные особенности спектрометра ARL QUANT X. Спектрометр позволяет определить состав любых проб в течении нескольких минут, провести анализ в диапазоне от F до U, позволяет проводить анализ проб различной формы и размеров вплоть до особо крупных [136].

61

Таблица 2 – Конструктивные особенности спектрометра ARL QUANT X

| Анод трубки – стандартно Rh, дополнительно Ag |
|--|
| Мощность трубки – 50 Вт |
| Охлаждение – воздушное |
| Тип детектора – кремниевый дрейфовый детектор |
| Атмосфера аналитической камеры – воздух, вакуум, гелий |
| Контроль анализируемого участка с помощью ccd камеры |
| Регулируемый размер рентгеновского пучка |
| Камера ввода образцов рассчитана для анализа проб в широком диапазоне размеров |
| Автоматизированная карусель работает со стандартными кассетами для порошков и |
| жидкостей, прессованными таблетками, а также аэрозолями и фильтрами с осадком |

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ позволяет проводить точную и достоверную идентификацию минеральных фаз на основании дифракционной картины исследуемого образца, которая регистрируется в дифрактометрах с помощью различного (сцинтилляционных, типа счетчиков пропорциональных, полупроводниковых) [137]. Экспрессность метода одно из основных достоинств рентгенофазового анализа. Для рентгенофазового анализа требуется небольшое количество анализируемого вещества. Метод является прямым, непосредственно указывает на кристаллическую структуру вещества. Анализ можно проводить без нарушения образца, метод позволяет проводить оценку количества вещества в смеси [138]. Для определения фазового состава в диссертационной работе выполняли рентгенофазовый анализ образцов на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, излучение Cu-kα, с шагом сканирования 0,02 град, временем накопления в точке – 1 сек.

Мёссбауэровская спектрометрия

Мёссбауэровская спектроскопия позволяет определить фазовый состав, магнитное состояние вещества, а также относительную заселённость неэквивалентных кристаллографических и магнитных позиций железа в каждой кристаллической фазе по характерным параметрам для ядер железа: химическому сдвигу – IS, который определяется параметрами химической связи в кристалле; квадрупольному расщеплению – QS, которое является мерой локальных искажений ближайшего окружения и сверхтонким полем на ядре – Hhf, которое пропорционально магнитному моменту атома железа в соответствующей кристаллической структуре [139]. В диссертационной работе мёссбауэровские спектры исследуемых образцов получены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем в геометрии пропускания с движущимся с постоянным ускорением радиоактивным источником Co57(Rh). Обработка спектров была выполнена в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные (кристаллографические и магнитные) позиции железа в образцах с помощью расчета распределений вероятностей квадрупольного расщепления и сверхтонких полей. На основе полученных результатов формировался предварительный спектр для каждого образца, каждая спектральная компонента представлялась с лоренцевской формой линии поглощения. На втором этапе мёссбауэровские всех компонент спектра уточнялись параметры ЭТОГО при подгонке к экспериментальному спектру по методу наименьших квадратов в линейном приближении при варьировании всего набора сверхтонких параметров [103].

Растровая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия позволяет одновременно анализировать изображение и регистрировать элементный состав каждого минерального зерна, входящего в состав анализируемого образца. Использование методов СЭМ позволяет точно идентифицировать минералы, которые содержатся в исследуемом образце, а так же провести анализ расположения зерен различных минералов между собой [140]. Результаты, представленные в диссертационной работе, были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе HitachiTM-3000, Япония, с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия) и Tescan TIMA (Брно, Чехия) [103].

Tescan TIMA. ТІМА – это полностью автоматизированная, высокопроизводительная система для минералогического анализа на базе сканирующего микроскопа. Система ТІМА позволяет выполнить анализ раскрытий

и ассоциаций минералов, автоматический минералогический анализ, построить распределение зерен и частиц по морфологическим признакам [140].



Рисунок 11 – Сканирующий электронный микроскоп Tescan TIMA

Для изучения на TESCAN образцы были запрессованы в эпоксидный наполнитель, полированы и напылены токосъёмным слоем углерода толщиной 10 нм. Полировка образцов выполнена «всухую» без использования при полировке водных растворов. Анализ осуществлялся в режиме высокого вакуума при следующих параметрах сканирования: ускоряющее напряжение 25 кВ; рабочее расстояние 15 мм; шаг сканирования электронного зонда 1,5 мкм; размер единичного поля 1500 мкм; 1000 рентгеновских фотонов с одного пикселя. Частицы, на которые приходится менее 4-х пикселей, были исключены из рассмотрения. Для сбора данных использовались детектор отраженных электронов (BSE) и энергодисперсионный спектрометр (EDS).

Hitachi TM-3000. Настольный сканирующий электронный микроскоп компактных размеров, легко размещаемый в помещениях с ограниченным пространством. Режим низкого вакуума позволяет исследовать непроводящие образцы без предварительного напыления металла. Преимуществами прибора является: удобный графический интерфейс, функции автоматической настройки фокуса и контраста позволяют начать работу сразу после включения прибора, не требуется специальной подготовки помещения [141 ; 142]. Технические

характеристики сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 представлены в таблице 3.



Рисунок 12 – Сканирующий электронный микроскоп HitachiTM-3000

Таблица 3 – Технические характеристики сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000

| Размер: | 33х58х56 см | | | |
|------------------------------|--|--|--|--|
| Bec: | 63 кг | | | |
| Ускоряющее напряжение: | 5кВ, 15кВ | | | |
| Увеличение: | x15-x30 000 | | | |
| Разрешение: | 30 нм | | | |
| Глубина резкости: | 0,5 мм | | | |
| Перемещение столика: | Х=17,5 мм Y=17,5мм | | | |
| Максимальный размер образца: | 70 мм в диаметре 50 мм в высоту | | | |
| Детектор: | Высокочувствительный полупроводниковый детектор | | | |
| | обратно рассеянных электронов | | | |
| Источник электронов: | Предварительно центрированный вольфрамовый катод | | | |
| Режимы исследования: | Стандартный высоковакуумный и режим снятия зарядки с | | | |
| | образца (низковакуумный режим) | | | |
| Автоматизация: | авто старт, авто фокус, авто контраст/яркость | | | |
| Вакуумная система: | турбомолекулярный насос и насос диафрагмой | | | |
| Формат сохраняемых данных: | BMP, TIFF, JPEG | | | |

Глава 3. Изучение особенностей технологической минералогии свинцовоцинковых руд Горевского месторождения

3.1 Использованные материалы. Характеристика проб.

Объектом исследования выступали две технологические пробы свинцовоцинковой руды Горевского месторождения Главного (проба ТПГ-1) и Западного (проба ТПГ-2) рудных тел, пробы фабричных свинцового и цинкового концентратов флотации обеих технологических проб, пробы фабричных хвостов цинковой флотации обеих технологических проб [103; 143].

3.1.1 Вещественный состав проб свинцово-цинковой руды Горевского месторождения

Материал исследованных технологических проб свинцово-цинковой руды Горевского месторождения представлен обломками, неоднородными по размеру и цвету. Цвет рудных обломков варьируется от светло-серого до темно-серого. В текстурном отношении руда Горевского месторождения в большей мере является пятнистой и мелко вкрапленной, реже отмечены образцы с массивными и прожилковыми текстурами. Результаты рентгенофазового анализа, минеральный и химический состав технологических проб Главного (ТПГ-1) и Западного (ТПГ-2) рудных тел представлены в таблицах 4–6.

Таблица 4 — Результаты рентгенофазового анализа технологических проб свинцово-цинковой руды Горевского месторождения

| Название минерала | Формула | ТПГ-1 | ТПГ-2 |
|-------------------|--|-------|-------|
| Галенит | PbS | 2,27 | 1,18 |
| Сфалерит | ZnS | 3,43 | 3,05 |
| Сидерит | FeCO ₃ | 38,3 | 33,1 |
| Кальцит | CaCO ₃ | 0,63 | 0,67 |
| Кварц | SiO ₂ | 48 | 52,7 |
| Доломит | $CaMg(CO_3)_2$ | 0,64 | 0,38 |
| Пирит | FeS ₂ | 0,68 | 0 |
| Пирротин | Fe ₇ S ₈ | 1,99 | 1,28 |
| Клинохлор | (Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ | 1,99 | 3,21 |
| Мусковит | (K, Na)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si _{3.1} A _{10.9})O ₁₀ (OH) ₂ | 1,99 | 4,28 |

| | $C_{\text{O}} = 0/2$ | | | | |
|------------------|----------------------|---------------------|--|--|--|
| Минералы | ТПГ 1 | | | | |
| | 1111-1 | 1111-2 | | | |
| Галенит | 5 | 3,4 | | | |
| Сфалерит | 4,5 | 4,2 | | | |
| Пирротин | 2 | 2,4 | | | |
| Пирит, марказит | 1.0 | 2.0 | | | |
| Рутил | 0,1 | 1,0 | | | |
| Кварц | 32,5 | 30,0 | | | |
| Сидероплезит | 45 | 39 | | | |
| Кальцит | 3,4 | 8,0 | | | |
| Мусковит | 3,5 | 5,0 | | | |
| Клинохлор | 2 | 4,0 | | | |
| Доломит | 1 | 1 | | | |
| Гетит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Буланжерит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Фрейбергит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Бурнонит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Брейтгауптит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Гудмундит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Антимонит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Аргентит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Золото | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Эпидот | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Турмалин | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Апатит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Анкерит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |
| Биотит, флогопит | Единичные выделения | Единичные выделения | | | |

Таблица 5 – Минеральный состав технологических проб свинцово-цинковой руды

| Горевского | месторождения |
|------------|---------------|
|------------|---------------|

Таблица 6 – Химический состав технологических проб свинцово-цинковой руды

Горевского месторождения

| L'an manan | Ед. | Содержание | | |
|--------------------------------|------------|------------|--------|--|
| компонент | ИЗМ. | ТПΓ-1 | ТПГ-2 | |
| Ag | Γ/T | 1,63 | 1,14 | |
| Na ₂ O | % | <0,10 | 0,10 | |
| MgO | % | 2,2 | 2,44 | |
| Al ₂ O ₃ | % | 1,25 | 1,68 | |
| K ₂ O | % | 0,38 | 0,50 | |
| CaO | % | 1,9 | 3,45 | |
| MnO | % | 2,47 | 2,72 | |
| FeO | % | 29,12 | 25,59 | |
| SiO ₂ | % | 35,44 | 37,40 | |
| Pb | % | 4,33 | 2,95 | |
| Cu | % | <0,001 | <0,001 | |
| As | % | <0,001 | <0,001 | |

| Kongonant | Ед. | Содержание | | |
|--------------------|------|------------|--------|--|
| KOMIIOHEHT | ИЗМ. | ΤΠΓ-1 | ТПΓ-2 | |
| Zn | % | 3,06 | 2,80 | |
| P_2O_5 | % | <0,010 | 0,044 | |
| TiO ₂ | % | 0,063 | 0,066 | |
| S _{общая} | % | 0,077 | 0,18 | |
| Cd | % | <0,001 | <0,001 | |
| П.П.П. | % | 14,8 | 16,62 | |

Окончание таблицы 6

По результатам анализов отмечается схожесть технологических проб Главного и Западного рудных тел. По минеральному составу свинцово-цинковые Горевского месторождения более чем на 80 % представлены руды породообразующими минералами – кварцем, сидеритом, кальцитом, доломитом, слюдистыми минералами. Установлено, что в технологической пробе Западного рудного тела содержание слюдистых минералов, таких как мусковит и клинохлор несколько выше, чем в технологической пробе Главного рудного тела. Свинец в основном представлен галенитом, в единичных выделениях отмечаются такие свинецсодержащие минералы как буланжерит, бурнонит, фрейбергит. Основным носителем цинка является сфалерит. Из железосодержащих минералов отмечается пирротин, пирит, сидерит [144].

Галенит является одним из главных рудных минералов свинцово-цинковой руды Горевского месторождения. Проявляется как в сростках со сфалеритом, так и в самостоятельных выделениях. В исследуемых пробах размер зерен галенита варьируется от пылевидных (микронных) до 0,5 мм (рисунок 13–14).

Сфалерит является также одним из главных рудных минералов свинцовоцинковой руды Горевского месторождения. Наличие сфалерита отдельно от других минералов отмечается лишь единичными случаями. Обычно сфалерит находится в сложных сростках с сидеритом, галенитом, пирротином И марказитом. особенностью Отличительной обеих проб технологических является железосодержащий сфалерит. По данным микрорентгеноспектрального анализа основными компонентами минерала являются сера, цинк и железо. В пробе ТПГ-1 содержание Fe в сфалерите варьирует от 7,07 до 10,16 масс. %, в среднем составляя

8,31 масс %, в пробе ТПГ-2 содержание Fe варьирует от 6,86 до 12,85 масс. %, в среднем составляя 9,29 масс %. Так же в пробах ТПГ-1 и ТПГ-2 отмечается наличие небольшого количества второй генерации сфалерита-маложелезистого (рисунок 15) [145].



Рисунок 13 – Изображение СЭМ. 1– Рисунок 14 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – пирротин, 3 – сфалерит, 4 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – пирротин, 4 – нерудные минералы сидероплезит, 5 – кварц



Рисунок 15 – Изображение СЭМ. Глобулы пирита, обросшего сфалеритом (чистый маложелезистый сфалерит)

3.2 Изучение железосодержащих фаз в свинцово-цинковых рудах Горевского месторождения

Изучение состава и особенностей железосодержащих фаз в свинцовоцинковых рудах Горевского месторождения проводили методами рентгеновской дифрактометрии, гамма-резонансной спектрометрии (мёссбауэровская спектроскопия) и методом автоматизированного минералогического анализа (MLA TESCAN).

3.2.1 Изучение материалов методом рентгеновской дифрактометрии

Содержание изоморфного железа в сфалерите руд и продуктах магнитной сепарации, определяли по изменению параметра решетки, рассчитанному по данным рентгеновской дифракции в соответствии с известной зависимостью между параметром решетки и содержанием железа (рисунок 16) [91]. Пересчет мольной доли железа в сфалерите осуществляли по формуле (1).



Рисунок 16 – Зависимость параметра решетки от мольной доли железа в сфалерите, по данным различных исследований

$$Fe(\text{мол}\%) = \frac{5,4093 - a(\text{Å})}{0,000456},$$
 (1)

где $a(\stackrel{\circ}{A})$ – параметр решетки.

Рентгенофазовый анализ выполняли для исходной руды двух типов технологических проб Горевского месторождения - Главного (ТПГ-1) и Западного (ТПГ-2) рудных тел, фабричных свинцового и цинкового концентратов флотации обеих технологических проб, фабричных хвостов цинковой флотации обеих технологических проб, а также продуктов разделения перечисленных объектов методом высокоградиентной сепарации (ВГС) при различных условиях. Общее количество проанализированных продуктов составило 28 штук [103]. Характеристики исследованных продуктов приведены в таблице 7.

| Характеристика проб, не подвергавшихся разделению ВГС | | | | | | |
|---|--------------------------------|------------|-----------------------|---------------|-----------|--|
| Наименование пробы | Содержание, % | | | | | |
| Transienobaline npoobi | | Pb | | | Zn | |
| Исходная ТПГ-1 | | 4,57 | | 3,20 | | |
| Исходная ТПГ-2 | | 3,28 | | 2,99 | | |
| Хвосты флотации ТПГ-1 | | 0,19 | | 0,60 | | |
| Хвосты флотации ТПГ-2 | | 0,36 | | 0,6 | 0,65 | |
| Характеристика | магнитных и н | емагнитных | продуктов р | азделения ВГС | | |
| | | Содерж | кание в | Содерж | ание в | |
| Наименование пробы, | Количество магнитном продукте, | | немагнитном продукте, | | | |
| подвергавшейся ВГС | опытов | в % | | % | | |
| | | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| Свинцовый концентрат ТПГ-1 | 7 | 8,0-31,0 | 5,6-9,9 | 71,1-81,6 | 1,0-4,7 | |
| Цинковый концентрат ТПГ-1 | 7 | 2,7-4,6 | 44,0-51,3 | 4,8-9,8 | 41,9-55,7 | |
| Свинцовый концентрат ТПГ-2 | 3 | 7,1-19,9 | 7,6-8,8 | 57,2-82,9 | 4,9-1,5 | |
| Цинковый концентрат ТПГ-2 | 3 | 3,7-6,3 | 43,1-48,3 | 4,8-11,8 | 36,5-47,5 | |

Содержание изоморфного железа в сфалерите исследованных продуктов, определенное по изменению параметра решетки отражено на рисунке 17.



Рисунок 17 – Содержание Fe в сфалерите руд и продуктов Горевского месторождения. Точки на пунктирной диагонали отражают содержание железа, определенное для материалов без разделения на магнитный и немагнитный продукты (исходная руда, хвосты и флотационные концентраты). Косые крестики – характеризующие магнитный точки, И немагнитный продукты опытов высокоградиентной магнитной сепарации при различных условиях. Цветом помечены опыты на четырех различных исходных материалах, которыми являются свинцовый и цинковый концентраты флотации технологических проб ТПГ-1 и ТПΓ-2. Круглые точки соответствующего цвета среднее ПО опытам высокоградиентной сепарации магнитной каждого исходного материала, выполненной при различных условиях. Линии погрешности соответствуют доверительным интервалам 95 % надёжности.
По полученным данным установлено, что содержание изоморфного железа в сфалерите свинцово-цинковых руд Горевского месторождения с учетом доверительных интервалов совпадает практически во всех исследуемых образцах. Установлено, что отличия в содержании железа, изоморфно замещающего цинк в кристаллической решетке сфалерита, для магнитного и немагнитного продуктов сепарации любого материала Горевского месторождения составляют менее 0,5 % для средних и находятся в пределах точности определения, а значит статистически незначимы. Наблюдается, что для сфалерита из хвостов обеих технологических проб характерны более высокие значения содержания изоморфного железа по сравнению со сфалеритом из исходной руды и из свинцовых и цинковых концентратов, на 1,5-1,8 % и на 2-3 % соответственно, что выходит за пределы экспериментальной ошибки и можно считать, что при свинцовой и цинковой флотации в хвостах теряется сфалерит с повышенным содержанием железа [103].

3.2.2 Изучение материалов методом мёссбауэровской спектроскопии

Распределение железа по минеральным формам было изучено методом гамма-резонансной спектроскопии (ГРС). Исследованию подвергались фабричные свинцовый и цинковый концентраты флотации технологической пробы ТПГ-1 и продукты их магнитного разделения на высокоградиентном магнитном сепараторе (880 максимальной напряженности поля $\kappa A/M$) [103]. при магнитного Мёссбауэровские спектры образцов и распределения вероятности в них сверхтонких полей показаны на рисунках 18-19. Результаты обработки спектров представлены в таблице 8.



Рисунок 18 – Мёссбауэровские спектры образцов (а) и распределения вероятности в них сверхтонких полей (б). Образец 1802 – фабричный цинковый концентрат; 1805 – магнитный продукт, 1806 – немагнитный продукт, полученные после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе.



Рисунок 19 – Мёссбауэровские спектры образцов (а) и распределения вероятности в них сверхтонких полей (б). Образец 1801 – фабричный свинцовый концентрат;

1803 — магнитный продукт, 1804 — немагнитный продукт, полученные после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе.

| Таблица 8 – Характеристика | мёссбауэровских | спектров |
|----------------------------|-----------------|----------|
|----------------------------|-----------------|----------|

| изомерный слвиг Сверхтонкое поле на ядрах железа (Hhf), ±5 kOe Квадрупольное рясщелаение (QS), ±0.02 Шприна линии на полупысоте (W), ±0.03 Относительная заселённость позиции (A), ±0.02 o.e. Позиция S1 0.635 297 0.00 0.99 0.06 Fc1-xS D1 1.256 1.76 0.25 0.36 FcC0, D2 0.645 0.16 0.32 0.18 ZnFeS D4 0.607 1.16 0.26 0.08 ZnFeS D1 1.254 0.16 0.32 0.10 Fe1-xS D4 0.607 1.16 0.26 0.08 ZnFeS D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeC03 D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeC03 D3 0.611 0.07 0.31 0.11 Er4-xS D1 1.254 1.07 0.31 0.11 Er4-xS | | Химический | | | 111 | | |
|--|------------|------------------|------------------|---------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| слиит относительно а-Fe (IS), ±0.005 mm/s поле на ядрах железа (Hhf), ±5 kOe расщепление (QS), ±0.02 mm/s Мессовузровской линии на полувысоте (W), ±0.03 заселённость позиции (A), ±0.02 o.e. Позиция SI 0.635 297 0.00 0.99 0.06 Fe1-xS D1 1.256 1.76 0.25 0.36 FeCO; D2 0.645 0.16 0.32 0.18 ZnFeS D4 0.607 1.16 0.26 0.08 ZnFeS D1 1.254 1.16 0.26 0.45 FeCO; D1 1.254 1.16 0.26 0.45 FeCO; D2 0.631 1.76 0.26 0.45 FeCO; D2 0.631 1.07 0.31 0.11 Er-xS D4 0.615 1.07 0.31 0.11 Er-xS D4 0.633 281 0.00 0.1 0.02 FeCS; | | изомерный | Сверхтонкое | Квадрупольное | ширина | Относительная | |
| относнтельно а-Fc (IS), ±0.005 mm/s железа (Hhf), ±5 kOe (QS),±0.02 mm/s линии на полувысоте (W), ±0.03 позщин (A), ±0.02 o.e. Позщин (A), ±0.02 o.e. S1 0.635 297 0.00 0.99 0.06 Fe1-xS D1 1.256 1.76 0.25 0.36 FeC0 ₃ D2 0.645 0.16 0.32 0.18 ZnFe D4 0.607 1.16 0.26 0.08 ZnFe Marнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сспараторе S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeC0 ₃ D2 0.631 0.17 0.31 0.10 Fe1-xS D4 0.615 1.07 0.31 0.11 CP D3 0.611 0.061 0.26 0.12 Fe6C3 D4 0.615 1.07 0.31 | | сдвиг | поле на ядрах | расщепление | мессоауэровскои | заселённость | T |
| α-Fe (IS), ±0.005 mm/s ±5 kOe mm/s полуваеоге (W), ±0.03 ±0.02 o.e. S1 0.635 297 0.00 0.99 0.06 Fc1-xS D1 1.256 1.76 0.25 0.36 FeC0 ₃ D2 0.645 0.16 0.32 0.18 Z D3 0.623 0.67 0.29 0.31 ZnFeS D4 0.607 1.16 0.26 0.08 MarHurtHuil Ripozykr, nonyчenhusil nocne разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeC0 ₃ D2 0.631 0.17 0.31 0.13 ZaFeS D4 0.615 1.07 0.31 0.11 1.13 D3 0.611 0.63 0.26 0.12 FeCO ₃ D1 | | относительно | железа (Hhf), | (QS), ±0.02 | линии на | позиции (А), | Позиция |
| ±0.005 mm/s 10.03 U 0.05 mm/s 0 10.03 S1 0.635 297 0.00 0.99 0.06 Fe1-xS D1 1.256 1.76 0.25 0.36 FeCO3 D2 0.645 0.16 0.32 0.18 2 D3 0.623 0.67 0.29 0.31 2 2 D4 0.607 1.16 0.26 0.08 2 Marnurnushi npo,yxr, nony-tennushi nocae pastenetna nunkokoro kontlentrpara na bacokorpa, nuerrnok cenaparope S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D2 0.631 0.17 0.31 0.13 2 D3 0.615 1.07 0.31 0.11 2 2 D4 0.615 1.07 0.31 0.11 2 2 | | α-Fe (IS), | ±5 kOe | mm/s | полувысоте (w), | ±0.02 o.e. | |
| Фабричный цинковый концентрат S1 0.635 297 0.00 0.99 0.06 Fe1-xS D1 1.256 1.76 0.25 0.36 FeCO3 D2 0.645 0.16 0.32 0.18 ZnFeS D4 0.607 1.16 0.29 0.31 ZnFeS D4 0.607 1.16 0.26 0.08 Press Marhurthali npodykr, nonyvenhusii noc.ne pasge.nenhus цинкового концентрата на высокоградиентном cenaparope S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D2 0.631 0.17 0.31 0.13 ZnFeS D4 0.615 1.07 0.31 0.11 Hesa Press D4 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D1 1.284 1.76 < | | ±0.005 mm/s | | | ±0.03 | | |
| S1 0.635 297 0.00 0.99 0.06 Fe1-xS D1 1.256 1.76 0.25 0.36 FeC03 D2 0.645 0.16 0.32 0.18 ZnFeS D4 0.607 1.16 0.29 0.31 ZnFeS D4 0.607 1.16 0.26 0.08 Marturtnishi npogykr, nonyvetnishi nocne pasgenening unikosoro konuceripara na succikorpaquentnow cenaparope S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeC03 D2 0.631 0.17 0.31 0.13 ZnFeS D4 0.615 1.07 0.31 0.11 Hemarinerina na succikorpaquentnow cenaparope S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeC03 </td <td></td> <td></td> <td></td> <td>Фабричный цинковь</td> <td>і ій концентрат</td> <td></td> <td></td> | | | | Фабричный цинковь | і ій концентрат | | |
| D 1 1.256 1.76 0.25 0.36 FeCO3 D 2 0.645 0.16 0.32 0.18 ZnFeS D 4 0.607 1.16 0.26 0.08 ZnFeS D 4 0.607 1.16 0.26 0.08 ZnFeS Marhurmaki npodykr, nonyvennski nocze pasjezenna nukrosoro kongentpara na sucokorpadnentnow cenaparope S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D 1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D 2 0.631 0.17 0.31 0.13 ZnFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 Hemarnurmski nocze pasjeznetna unkosoro kongentprata na sucokorpadjeentrikow cenaparope S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D 1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeC03 D 2 0.594 0.61 0.32 0.41 | S 1 | 0.635 | 297 | 0.00 | 0.99 | 0.06 | Fe1-xS |
| D 2 0.645 0.16 0.32 0.18 D 3 0.623 0.67 0.29 0.31 ZnFeS D 4 0.607 1.16 0.26 0.08 ZnFeS Marhurthald продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D 1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D 2 0.631 0.17 0.31 0.13 | D 1 | 1.256 | | 1.76 | 0.25 | 0.36 | FeCO ₃ |
| D 3 0.623 0.67 0.29 0.31 ZnFeS D 4 0.607 1.16 0.26 0.08 Marhurthshi продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fel-xS D 1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D 2 0.631 0.17 0.31 0.13 D 3 0.611 0.63 0.25 0.21 ZnFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 Hewarhurthshi продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fel-xS D 1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO3 D 2 0.594 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D 4 0.574 0.674 | D 2 | 0.645 | | 0.16 | 0.32 | 0.18 | |
| D4 0.607 1.16 0.26 0.08 Матнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D2 0.631 0.17 0.31 0.13 ZnFeS D4 0.615 1.07 0.31 0.11 ZnFeS D4 0.615 1.07 0.31 0.11 ZnFeS B4 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO3 D1 1.284 0.17 0.42 0.25 2.7 D3 0.622 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D4 0.574 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 | D 3 | 0.623 | | 0.67 | 0.29 | 0.31 | ZnFeS |
| Магнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fel-xS D 1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D 2 0.631 0.17 0.31 0.13 ZnFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 Hewarnurnski npogykr, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 ZnFeS D 4 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D 1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO3 D 2 0.594 0.17 0.42 0.25 D3 0.622 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D 4 0.574 1.06 0.44 | D 4 | 0.607 | | 1.16 | 0.26 | 0.08 | |
| S1 0.691 298 0.00 0.75 0.10 Fe1-xS D 1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D 2 0.631 0.17 0.31 0.13 Image: Control or contro or control or control or control or contro or co | Магн | нитный продукт, | полученный посл | е разделения цинко | вого концентрата на вн | ысокоградиентном с | епараторе |
| D 1 1.254 1.76 0.26 0.45 FeCO3 D 2 0.631 0.17 0.31 0.13 2nFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 ZnFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 ZnFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 ZnFeS D 4 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D 1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO3 D 2 0.594 0.17 0.42 0.25 ZnFeS D 3 0.622 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D 4 0.574 1.06 0.46 0.20 ZnFeS D 2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCo3 Martнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. < | S 1 | 0.691 | 298 | 0.00 | 0.75 | 0.10 | Fe1-xS |
| D 2 0.631 0.17 0.31 0.13 D 3 0.611 0.63 0.25 0.21 ZnFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 Hemarhurthiði npodykr, nonyvehhaði nocne pasgenehus цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D 1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO ₃ D 2 0.594 0.17 0.42 0.25 D 3 0.622 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D 4 0.574 1.06 0.46 0.20 Фабричный свинцовый концентрат D 1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D 2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO ₃ Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. 1.241 | D 1 | 1.254 | | 1.76 | 0.26 | 0.45 | FeCO ₃ |
| D 3 0.611 0.63 0.25 0.21 ZnFeS D 4 0.615 1.07 0.31 0.11 | D 2 | 0.631 | | 0.17 | 0.31 | 0.13 | |
| D4 0.615 1.07 0.31 0.11 Немагнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO3 D2 0.594 0.17 0.42 0.25 ZnFeS D4 0.574 1.06 0.46 0.20 ZnFeS D1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 1.06 0.44 0.20 ZnFeS D1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 | D 3 | 0.611 | | 0.63 | 0.25 | 0.21 | ZnFeS |
| Немагнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO ₃ D2 0.594 0.17 0.42 0.25 | D 4 | 0.615 | | 1.07 | 0.31 | 0.11 | |
| S1 0.633 281 0.00 0.1 0.02 Fe1-xS D1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO3 D2 0.594 0.17 0.42 0.25 D3 0.622 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D4 0.574 1.06 0.46 0.20 ZnFeS D1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 MarHurthый продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. - - 0.616 0.502 0.54 FeS2 | Немаг | тнитный продукт | , полученный пос | ле разделения цинко | вого концентрата на в | высокоградиентном | сепараторе |
| D 1 1.284 1.76 0.26 0.12 FeCO3 D 2 0.594 0.17 0.42 0.25 | S 1 | 0.633 | 281 | 0.00 | 0.1 | 0.02 | Fe1-xS |
| D 2 0.594 0.17 0.42 0.25 ZnFeS D 3 0.622 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D 4 0.574 1.06 0.46 0.20 ZnFeS D 4 0.574 1.06 0.46 0.20 ZnFeS D 1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D 2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 Marнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D 2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. Ceпараторе. Cn 295 0.54 FeS2 | D 1 | 1.284 | | 1.76 | 0.26 | 0.12 | FeCO ₃ |
| D 3 0.622 0.61 0.32 0.41 ZnFeS D 4 0.574 1.06 0.46 0.20 D1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Heмагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. Constant FeS2 CO3 D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Heмагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. Ceпараторе. Ceпараторе. Ceпараторе. | D 2 | 0.594 | | 0.17 | 0.42 | 0.25 | |
| D 4 0.574 1.06 0.46 0.20 Фабричный свинцовый концентрат Фабричный свинцовый концентрат D1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. Constrained and an antipattern of the second and an antipattern of the second and antipattern of the second antitern of the second antipattern of the second antipattern of the | D 3 | 0.622 | | 0.61 | 0.32 | 0.41 | ZnFeS |
| Фабричный свинцовый концентрат D1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Heмагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. FeCO3 PecO3 PecO3 D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Heмагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. Ceпараторе. PeS2 D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 | D 4 | 0.574 | | 1.06 | 0.46 | 0.20 | |
| D1 0.327 0.674 0.44 0.21 FeS2 D2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. 0.637 0.408 0.145 FeS2 D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeCO3 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. ceпараторе. C D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 | | | đ | Рабричный свинцов | ый концентрат | | |
| D2 1.244 1.796 0.28 0.79 FeCO3 Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. сепараторе. D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 | D1 | 0.327 | | 0.674 | 0.44 | 0.21 | FeS ₂ |
| Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. сепараторе. D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 | D2 | 1.244 | | 1.796 | 0.28 | 0.79 | FeCO ₃ |
| D1 0.312 0.637 0.408 0.145 FeS2 D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. сепараторе. D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 | Магн | итный продукт, п | юлученный после | е разделения свинцо | вого концентрата на в | ысокоградиентном с | сепараторе. |
| D2 1.241 1.797 0.295 0.855 FeCO3 Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. сепараторе. D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 | D1 | 0.312 | | 0.637 | 0.408 | 0.145 | FeS ₂ |
| Немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном сепараторе. D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 | D2 | 1.241 | | 1.797 | 0.295 | 0.855 | FeCO ₃ |
| сепараторе. D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS2 |] | Немагнитный про | одукт, полученны | й после разделения | свинцового концентра | та на высокоградие | нтном |
| D1 0.341 0.616 0.502 0.54 FeS ₂ | | | | сепарато | pe. | | |
| | D1 | 0.341 | | 0.616 | 0.502 | 0.54 | FeS ₂ |
| D2 1.258 1.74 0.32 0.46 FeCO ₃ | D2 | 1.258 | | 1.74 | 0.32 | 0.46 | FeCO ₃ |

По полученным данным спектры цинкового концентрата и продуктов его высокоградиентной сепарации состоят из одного зеемановского секстета

(магнитная часть) и четырёх квадрупольных дублетов (парамагнитная часть). Параметры секстета соответствуют мёссбауэровскому спектру пирротина [146; 147]. Парамагнитная часть спектров представлена четырьмя дублетами, один из которых (D1) относится к сидериту $FeCO_3$ [148], а оставшиеся три (D2, D3, D4) представляют катионы железа в сфалерите ZnFeS [149 ; 150]. Величина химического сдвига дублета D1 соответствует высокоспиновому Fe2+ в октаэдрическом окружении кристаллической структуры сидерита. Что касается сфалерита, то величина химического сдвига всех дублетов соответствует катионам железа Fe2+ в тетраэдрическом окружении. Различие квадрупольных расщеплений дублетов D2-D4 связано со значительным отличием в симметрии локального окружения. Кубическая кристаллическая ячейка беспримесного сфалерита предполагает симметричную тетраэдрическую координацию атомов цинка с симметричной электронной оболочкой 3d10, что в мёссбаэуровской спектроскопии выражалось бы как дублет с нулевым значением QS, то есть как одиночная лоренцевская линия – синглет. В нашем случае двухвалентное железо имеет электронную конфигурацию 3d6, которая не имеет сферической симметрии из-за некомпенсированного шестого электрона d-оболочки, таким образом, внедрение катионов железа приведёт к сильным искажениям локального окружения. И эти искажения усиливаются с ростом концентрации железа в образце. Ранее в железосодержащем сфалерите методом мёссбауэровской спектроскопии было показано, что мёссбауэровский спектр образца содержит синглет и дублет. Более симметричные позиции железа (синглет) образованы одиночными атомами внедрения железа, а искажённые позиции (дублет) появляются из-за возникновения пар Fe-Fe, которые усиливают искажения [151]. Несколько позже был выполнен анализ концентрационной зависимости мёссбауэровских параметров [149], где авторами было продемонстрировано возникновение третьего дублета при увеличении содержания железа, что связывается с формированием в кристалле кластеров Fe, которые демонстрируют наибольшие искажения в кристаллической структуре сфалерита. Исходя из этого, в рудах Горевского месторождения можно выделить три способа размещения атомов железа в решетке сфалерита:

изолированно; с образованием пар Fe-Fe; и с образованием кластеров, включающих три и более атома. Также выявлены линии, отнесенные к атомам железа пирротина парамагнитного сидерита. В частности, показано, что одновременное И существование трех форм имеет место в ограниченном интервале замещения 9-15 % ат% FeS или, то же самое, 5.4 - 9 % мас. Fe. Таким образом, полученная оценка содержания железа в сфалерите соответствует оценке, полученной по данным рентгеновской дифракции. Распределение по трем формам железа, содержащегося в сфалерите, практически совпадает для магнитного и немагнитного продуктов (рисунок 20 а). Поскольку распределение железа по степеням замещения зависит от общего содержания железа в решетке, то, следовательно, содержание железа в сфалерите из магнитного и немагнитного продуктов совпадают, в пределах достигнутой точности, как и было показано на рисунке 17. Напротив, распределение железа по минералам в продуктах магнитной сепарации (рисунок 20 б) существенно различается: магнитный продукт обогащен пирротином и сидеритом, а немагнитный – сфалеритом. Содержание пирротина и сидерита в немагнитном продукте снижается, в сравнении с исходным концентратом, в 5 и 3,8 раз соответственно, что указывает на определяющую роль их при магнитной сепарации. При этом переход в магнитный продукт пирротина более выражен, чем сидерита, что, очевидно, определяется разницей их магнитных свойств [103].



Рисунок 20 – Распределение железа, по кластерным фазам сфалерита (а) и по минеральным фазам (б)

Кроме этого наблюдается перераспределение форм пирротина между магнитным и немагнитным продуктами, на что указывает вариация сверхтонкого поля на атомах железа (298 и 281 кЭ для магнитного и немагнитного продукта соответственно). В нашем исследовании в магнитный продукт переходит преимущественно моноклинный пирротин с повышенным значением сверхтонкого поля [103].

Мёссбауэровские спектры свинцового концентрата и продуктов его высокоградиентной сепарации состоят из нескольких квадрупольных дублетов. Дублеты, составляющие спектр, имеют параметры, которые характерны для сидерита FeCO₃ (D1) [148], а второй дублет (D2) представляет собой фазу пирита FeS₂ [152; 153]. Величина химического сдвига дублета D1 соответствует высокоспиновому Fe2+ в октаэдрическом окружении кристаллической структуры сидерита, а значение химического сдвига дублета D2 соответствует низкоспиновому состоянию Fe2+ в октаэдрическом окружении в структуре пирита. Низкоспиновое состояние предполагает полное отсутствие магнитного момента в случае двухвалентного железа, в результате чего для этого минерала отсутствует магнитное упорядочение даже при самых низких температурах [154]. Полученные данные свидетельствуют о наличии в образцах двух железосодержащих фаз – сидерита и пирита. Сфалерит и пирротин не обнаружены. Установлено, что определяющую роль при магнитной сепарации свинцового концентрата играет сидерит. Доля железа в этой форме возрастает в магнитном продукте до 85 %, при 46 % в немагнитном [103].

3.2.3 Изучение состава сфалерита из свинцово-цинковых руд Горевского месторождения микрорентгеноспектральным анализом

Содержание железа в сфалерите свинцово-цинковых руд Горевского месторождения было проконтролировано микрозондовым анализом, в методе автоматизированного минералогического анализа (MLA TIMA). Исследованию на сканирующем электронном микроскопе TESCAN TIMA подвергался фабричный цинковый концентрат флотации технологической пробы Главного рудного тела. Фазовая карта цинкового концентрата представлена на рисунке 21. Элементный

состав цинкового концентрата представлен в таблице 9. Минеральный состав цинкового концентрата представлен в таблице 10. Полученный состав сфалерита, представлен в таблице 11. Гистограмма распределения зерен сфалерита по содержанию изоморфного железа представлена на рисунке 22. Диаграмма ассоциации сфалерита с другими минералами представлена на рисунке 23. Диаграмма состава карбонатов представлена на рисунке 24. Гистограмма распределения железа по минеральным фазам в цинковом концентрате, представлена на рисунке 25.



Рисунок 21 – Цинковый концентрат. Электронное изображение (а) и фазовая карта

(б)

Таблица 9 – Элементный состав цинкового концентрата

| Элемент | Массовая доля элемента в образце, % |
|----------|-------------------------------------|
| Цинк | 49,593 |
| Сера | 33,48 |
| Железо | 8,747 |
| Свинец | 3,469 |
| Кислород | 2,726 |
| Кремний | 1,192 |
| Углерод | 0,313 |
| Кальций | 0,194 |
| Марганец | 0,127 |
| Магний | 0,067 |
| Алюминий | 0,037 |
| Калий | 0,025 |
| Мышьяк | 0,01 |

| Минерал | Содержание, % |
|-----------------|---------------|
| Сфалерит | 86,7189 |
| Галенит | 3,6719 |
| Сидерит | 2,8794 |
| Пирротин | 2,82 |
| Кварц | 2,4579 |
| Пирит | 0,8731 |
| Хлорит | 0,0892 |
| Мусковит | 0,0877 |
| Кальцит | 0,0815 |
| Сульфаты железа | 0,0804 |
| Анкерит | 0,0553 |
| Арсенопирит | 0,0525 |
| Другие минералы | 0,0419 |
| Полевые шпаты | 0,0347 |
| Биотит | 0,0218 |
| Оксиды железа | 0,0206 |
| Апатит | 0,0068 |
| Халькопирит | 0,0048 |

Таблица 10 – Минеральный состав цинкового концентрата

Таблица 11 – Состав сфалерита в цинковом концентрате

| 11 | Содержание элемента, масс.% | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|------|-------|--|--|--|
| паименование сегмента | S | Fe | Zn | | | |
| Область 7, сегмент 24636 | 36,13 | 7,34 | 56,51 | | | |
| Область 5, сегмент 38583 | 35,90 | 5,09 | 59,00 | | | |
| Область 7, сегмент 15348 | 35,65 | 7,55 | 56,78 | | | |
| Область 5,сегмент 221 | 35,94 | 7,63 | 56,41 | | | |
| Область 6, сегмент 41804 | 35,91 | 6,05 | 58,03 | | | |
| Область 7, сегмент 40242 | 35,86 | 6,61 | 57,52 | | | |
| Область 7, сегмент 40587 | 35,47 | 6,61 | 57,91 | | | |
| Область 5, сегмент 31393 | 36,06 | 5,62 | 58,31 | | | |
| Область 5,сегмент 30873 | 35,73 | 5,72 | 58,54 | | | |
| Область 6,сегмент 7717 | 35,75 | 5,41 | 58,83 | | | |
| Область 5, сегмент 42550 | 35,98 | 6,91 | 57,10 | | | |
| Область 6, сегмент 13070 | 35,88 | 6,92 | 57,19 | | | |
| Область 6, сегмент 20283 | 35,97 | 4,98 | 59,04 | | | |
| Область 6, сегмент 24292 | 36,25 | 7,75 | 55,99 | | | |
| Область 6, сегмент 20834 | 36,26 | 7,77 | 55,95 | | | |
| Область 6, сегмент 26075 | 35,79 | 7,50 | 56,70 | | | |
| Область 6, сегмент 39822 | 35,62 | 6,47 | 57,89 | | | |

Окончание таблицы 11

| 11 | Содержани | Содержание элемента, масс.% | | | | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------------|-------|--|--|--|--|
| наименование сегмента | S | Fe | Zn | | | | |
| Область 7, сегмент 40493 | 36,45 | 6,33 | 57,20 | | | | |
| Полученный спектр №1 | 37,85 | 8,48 | 53,66 | | | | |
| Полученный спектр №2 | 38,30 | 7,52 | 54,16 | | | | |
| Полученный спектр №3 | 37,51 | 5,87 | 56,60 | | | | |
| Полученный спектр №4 | 37,44 | 5,87 | 56,67 | | | | |
| Полученный спектр №6 | 35,58 | 5,85 | 58,56 | | | | |
| Полученный спектр №7 | 38,35 | 4,23 | 57,41 | | | | |
| Полученный спектр №8 | 38,50 | 4,38 | 57,10 | | | | |
| Полученный спектр №9 | 38,78 | 5,63 | 55,58 | | | | |



Рисунок 22 – Гистограмма распределения зерен сфалерита по содержанию изоморфного железа



Рисунок 23 – Диаграмма ассоциации сфалерита с другими минералами



Рисунок 24 – Диаграмма состава карбонатов



Рисунок 25 – Гистограмма распределения железа по минеральным фазам в цинковом концентрате

По полученным данным установлено, что сфалерит в рудах Горевского месторождения сильно железистый, среднее содержание железа в нем 6,63 % (мас.), в связи с чем более 64 % всего железа, содержащегося в цинковом концентрате, приходится на сфалерит. Кроме этого, сфалерит находится в тесной ассоциации с пирротином и пиритом, что дает вклад в общее содержание железа

еще 17,16 и 4,56 % соответственно. Еще одним источником железа в концентрате является сидерит, на долю которого приходится 13 % от общего железа, другие сульфиды и силикаты дают вклад в общее содержание железа менее 1 %. Данные ТІМА в части среднего содержания изоморфного железа в сфалерите соответствуют рентгенофазового анализа мёссбауэровской данным И спектроскопии. Разброс содержаний железа составляет от 4 % до 9 % (рисунок 22). Таким образом, по содержанию железа различаются не только зоны кристалла, но зерна. Следовательно, разделяются И вскрытые ЭТИ зерна не при высокоградиентной магнитной сепарации, иначе магнитный продукт имел бы большее содержание железа в решетке, чем немагнитный [103].

Результаты минералогического исследования указывают на обильное прорастание сфалерита тончайшей вкрапленностью (менее 0,005 мм) галенита, пирротина, сидерита (рисунок 26). Агрегаты сфалерита сложены гипидиоморфными зернами двойникового строения, размерами 0,01–0,5 мм. Выделения галенита, размером 0,05–3,0 мм, напротив, относительно чистые. Структурные особенности руд отражают их сложный, многофазный генезис – первичный гидротермально-осадочный с последующей трансформацией на этапах прогрессивного и регрессивного метаморфизма [103].



Рисунок 26 – Изображение СЭМ. Сфалерит (светло серый), галенит (белый), включение пирротина (темно-серый)

Установленному содержанию железа 4-9 % масс в сфалерите Горевского месторождения соответствует магнитная восприимчивость в интервале (6-9) 10-6 см³/г. Однако эта величина явно недостаточна для эффективной магнитной сепарации. Тем самым С учетом низкой магнитной восприимчивости исследованного сфалерита, определяющим фактором извлечения сфалерита в магнитном поле является наличие включений и сростков с магнитными минералами – пирротином и сидеритом, подтверждающихся минералогическим исследованием образцов свинцово-цинковой руды Горевского месторождения [103]. Экспериментально наблюдаемые в исследовании особенности минеральных ассоциаций определяются свойствами и генезисом главных рудных минералов (галенита и сфалерита). Галенит характеризуется невысоким уровнем изоморфного замещения. В наибольшей степени выражен изоморфизм серы и селена (до 2-3 % Se), но в Горевском месторождении селен проявлен незначительно. Остальные замещения обычно не превышают 0,1 %. Дисперсные включения чаще представлены сульфидами, но обычно зерна галенита достаточно чистые. Что объясняется физико-механическими свойствами минерала: в условиях катаклаза галенит податлив, пластично деформируется без разрушения кристаллов. Сфалерит, напротив, имеет повышенное количество включений, насыщенность которыми определяется его физико-механическими свойствами – повышенной хрупкостью И растрескиванием под нагрузкой, образованные дефекты залечиваются с образованием включений. В условиях Горевского месторождения роль цемента выполняют карбонаты, в том числе сидерит, обеспечивающий магнитные свойства сфалерита, в отсутствие их у галенита. Кроме фактора механических включений, еще более важное значение имеет механизм, связанный с распадом твердого раствора при перекристаллизации железистого сфалерита (рисунок 1). В зависимости от температуры и давления при рекристаллизации железоцинкового сульфида, образуются различные минеральные фазы и сфалерит с различным содержанием изоморфного железа. При относительно низкой температуре (менее 200 град.) и содержании железа в сфалерите 10-25 мол% инициированный распад твердого раствора Fe-Zn-S приводит к образованию тончайшей сыпи пирротина, пирит вновь не образуется, но в срастании со сфалеритом остается пирит, сформированный при высокой температуре. Состав пирротина при этом соответствует правилу – при низком содержании железа на уровне 15мол% образуется моноклинный пирротин, а при повышенном до 25мол% - гексагональный пирротин [103].

Выводы по главе 3.

В ходе исследований были изучены минералого-технологические особенности железистого сфалерита в свинцово-цинковых рудах Горевского месторождения применительно к его поведению в условиях высокоградиентной магнитной сепарации методами рентгеноструктурного анализа, мёссбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии И автоматизированного минералогического анализа. Полученные результаты исследований позволяют установить следующее:

- Содержание изоморфного железа в сфалерите свинцового и цинкового флотационных концентратов существенно, на 2-3 % ниже, чем в сфалерите хвостов флотации, что подтверждает влияние этого параметра на флотационную активность минерала.
- 2. Содержание изоморфного железа в сфалерите магнитных и немагнитных продуктов высокоградиентной магнитной сепарации одинаково.
- Размещение атомов железа в решетке сфалерита осуществляется тремя способами: изолированные атомы; с образованием пар; с образованием кластеров, включающих три и более атома.
- Извлечение сфалерита в рудах Горевского месторождения в магнитном поле высокой интенсивности не зависит от содержания изоморфного железа в минерале, а обусловлено ассоциацией сфалерита с магнитными минералами – пирротином и сидеритом, и отсутствием таковой у галенита.
- Связь дисперсной вкрапленности пирротина и сидерита со сфалеритом генетически обусловлена процессами распада твердого раствора и цементации дефектов.

Глава 4. Исследование возможности извлечения железосодержащего сфалерита магнитными методами

На основании полученных данных об особенностях состава сфалерита в свинцово-цинковых рудах Горевского месторождения, представленных в третьей главе, в ходе дальнейших исследований изучалась возможность извлечения сфалерита, ассоциированного с магнитоупорядоченным пирротином и парамагнитным сидеритом, при помощи метода высокоградиентной магнитной сепарации. Тем самым предполагается, что железосодержащий сфалерит будет переходить в магнитный, а галенит в немагнитные продукты обогащения. Достоинством способа будет являться более точное, чем при селекции методом флотации, выделение в отдельный продукт сфалерита и его сростков с другими минералами, что обусловлено высокой контрастностью магнитных свойств галенита и сфалерита [155].

4.1 Исследование влияния напряженности магнитного поля на технологические показатели обогащения

Исследованию подвергались пробы фабричных флотационных свинцовых Западного рудных тел текущей добычи. концентратов руд Главного и Высокоградиентную сепарацию проводили на лабораторном шариковом магнитном сепараторе согласно схеме, представленной на рисунке 27. Сепаратор относится к группе полиградиентных сепараторов с подвижными (регенирируемыми) ферромагнитными осадительными элементами и применяется для обогащения тонкоизмельченных слабомагнитных руд, шламов и других продуктов (окисленные железные руды, обезжелезивание неметаллических полезных ископаемых). Магнитная система сепаратора замкнутая, позволяет генерировать магнитное поле до 880 кА/м в рабочей зоне (ш×д×в) 50×125×120 мм. Скорость прохождения материала через матрицу не более 30 секунд. Расход смывной воды составляет 1,5 литра. В качестве носителей магнитного продукта применялась дробь крупностью 5 мм. Исходная навеска материала предварительно смачивалась водой, питание операции магнитной сепарации таким образом составляло ~50 % твердого. В качестве носителя магнитного продукта

использовалась стальная дробь крупностью 5 мм. Значения напряженности магнитного поля при проведении опытов на высокоградиентном магнитном сепараторе варьировались в интервале 120–880 кА/м. Результаты проведения опытов представлены в таблицах 12–13. Графическая интерпретация зависимости основных технологических показателей обогащения от значения напряженности магнитного поля представлены на рисунках 28–29.



Рисунок 27 – Схема обогащения фабричного свинцового концентрата свинцово-цинковой руды Главного и Западного рудных тел Горевского месторождения

Таблица 12 – Технологические показатели обогащения свинцового концентрата Главного рудного тела

| Напряженность магнитного поля, | Наименование продукта | Выход, | Содержание, % | | Извлечение, % | |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------|------------------|------|------------------|-------|
| кА/м | | % | Pb | Zn | Pb | Zn |
| | Перечищенный Рь концентрат | 76 | 71,08 | 4,7 | 96,53 | 72,75 |
| 120 | Магнитный продукт (промпродукт) | 24 | 8,09 | 5,58 | 3,47 | 27,25 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 |
| | Перечищенный Рb концентрат | 64,6 | 74,9 | 3,76 | 86,46 | 49,47 |
| 240 | Магнитный продукт (промпродукт) | 35,4 | 21,40 | 7,01 | 13,54 | 50,53 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 |
| | Перечищенный Рb концентрат | 56,8 | 75,76 | 3,56 | 76,90 | 41,18 |
| 360 | Магнитный продукт (промпродукт) | 43,2 | 29,93 | 6,69 | 23,10 | 58,82 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 |

| Напряженность магнитного поля, | Наименование продукта | Выход, | Содержание, % | | Извлечение, % | |
|--------------------------------|------------------------------------|--------|---------------|------|------------------|-------|
| кА/м | | % | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 100 | Перечищенный Рb концентрат | 52,8 | 78,57 | 3,23 | 74,13 | 34,73 |
| 480 | Магнитный продукт (промпродукт) | 47,2 | 30,67 | 6,79 | 25,87 | 65,27 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 |
| | Перечищенный Рb концентрат | 52 | 79 | 1,5 | 73,41 | 15,89 |
| 880 | Магнитный продукт (промпродукт) | 48 | 31,00 | 8,60 | 26,59 | 84,11 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 |

Окончание таблицы 12



Рисунок 28 – Зависимость основных технологических показателей обогащения свинцового концентрата Главного рудного тела от напряженности магнитного поля сепаратора

Таблица 13 – Технологические показатели обогащения свинцового концентрата Западного рудного тела

| Напряженность магнитного поля, | Наименование продукта | Выход, | Содерж % | кание, | Извлечение, % | | |
|--------------------------------|------------------------------------|--------|-------------|--------|------------------|-------|--|
| кА/м | | % | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| 100 | Перечищенный Рb концентрат | 75,3 | 57,22 | 4,85 | 95,79 | 66,04 | |
| 120 | Магнитный продукт (промпродукт) | 24,7 | 7,67 | 7,60 | 4,21 | 33,96 | |
| | Итого | 100 | 44,98 | 5,53 | 100 | 100 | |
| 2.40 | Перечищенный Рb концентрат | 56,7 | 65,45 | 3,41 | 82,50 | 34,96 | |
| 240 | Магнитный продукт (промпродукт) | 43,3 | 18,18 | 8,31 | 17,50 | 65,04 | |
| | Итого | 100 | 44,98 | 5,53 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рb концентрат | 52,1 | 71,12 | 2,56 | 82,38 | 24,12 | |
| 360 | Магнитный продукт (промпродукт) | 47,9 | 16,55 | 8,76 | 17,62 | 75,88 | |
| | Итого | 100 | 44,98 | 5,53 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рb концентрат | 44,2 | 78,68 | 1,53 | 77,32 | 12,23 | |
| 480 | Магнитный продукт (промпродукт) | 55,8 | 18,29 | 8,70 | 22,68 | 87,77 | |
| | Итого | 100 | 44,98 | 5,53 | 100 | 100 | |
| 000 | Перечищенный Рb концентрат | 39,8 | 82,91 | 1,54 | 73,36 | 11,08 | |
| 880 | Магнитный продукт (промпродукт) | 60,2 | 19,90 | 8,17 | 26,64 | 88,92 | |
| | Итого | 100 | 44,98 | 5,53 | 100 | 100 | |



Рисунок 29 – Зависимость основных технологических показателей обогащения свинцового концентрата Западного рудного тела от напряженности магнитного поля сепаратора

4.2. Интенсификация процесса высокоградиентной магнитной сепарации свинцового концентрата

Исходные свинцовые И цинковые концентраты, доставленные С Новоангарской обогатительной фабрики, были получены по флотационной технологии обогащения, при этом в качестве реагента-собирателя используют бутиловый ксантогенат калия – органическое вещество гетерополярного строения. Известно, что аполярная часть реагента представляет собой углеводородный изостроения), радикал (нормального или длина которого определяет собирательную силу коллектора. Предполагается, что наличие остаточной концентрации ксантогената на поверхности сульфидов может оказывать неблагоприятное воздействие на процесс селекции методом высокоградиентной магнитной сепарации.

Известно, что гидрофобные взаимодействия между минеральными частицами играют значимую роль в процессах обогащения минерального сырья, в

90

таких явлениях, как адгезия, смачивание, в процессе флотации, флокуляции и др. Тем не менее на сегодня нет однозначного объяснения природы сил гидрофобного взаимодействия. Использование современного атомно-силового микроскопа, с помощью которого можно измерить силы взаимодействия между объектами в водной среде при расстояниях 0,1-0,2 нм [156] позволило зарубежным исследователям определить, что силы притяжения между гидрофобными поверхностями значительно больше Ван-Дер-Ваальсовых сил, а протяженность их действия может изменяться в широких диапазонах (50-100 нм) [157]. Гидрофобные взаимодействия минеральными между частицами могут возникать из-за электростатического притяжения вследствие поляризации, за счет образования микропузырьков, вследствие изменения структуры водной прослойки за счет разрыва водородных связей [158; 159]. При этом некоторые ученые считают, что определяющую роль при сближении гидрофобных поверхностей занимает процесс коалесценции зародышей пузырьков, обнаруженный методом оптической кавитации [157; 159]. В настоящее время гидрофобная флокуляция гидрофобных частиц минералов является перспективным направлением совершенствования процесса флотации тонкоизмельченных частиц [160; 161; 162]. В этом направлении ведутся исследования как в России, так и за рубежом. Избирательная гидрофобная флокуляция гидрофобных частиц осуществляется в условиях интенсивной турбулентности В присутствии обычно применяемых собирателей И пенообразователей [163; 164]. Процесс агрегации минеральных частиц происходит из-за сил гидрофобного взаимодействия, обусловленных разностью энергий взаимодействия воды друг с другом и с поверхностью, а также энергией ассоциации углеводородных радикалов собирателя на поверхности частиц при их контакте друг с другом [165], а селективность флокуляции при этом определяется селективностью гидрофобизации их поверхности под действием реагентов [23]. Известны многочисленные исследования касающиеся изучения гидрофобной флокуляции мелких частиц в водной суспензии таких минералов как шеелит [166], апатит [167, 168], вольфрамит [169], гематит [170], кварц [171], сульфидов меди и [172], магнезита и доломита [173]. Благодаря этим исследованиям пентланлита

91

гидрофобная флокуляция нашла широкое применение в обогащении тонкоизмельченных минералов.

Так исследователями [174] было установлено, что гидрофобная флокуляция мелких частиц галенита может быть вызвана добавлением амилового ксантогената калия для повышения гидрофобных свойств. Флокуляция частиц галенита была изучена с помощью лазерной дифракции, электрофоретического рассеяния света, измерения краевого угла смачивания, проведением микрофлотации. Авторами было установлено, что гидрофобная флокуляция тесно связана с краевым углом смачивания частиц галенита, при этом чем гидрофобнее были частицы галенита, тем сильнее была гидрофобная флокуляция частиц. Кроме этого авторы отмечают, что флокуляция минеральных частиц увеличивается с уменьшением размера исходных частиц и резко возрастает с увеличением концентрации собирателя.

При флотации тонких частиц эффективность флотации существенно падает из-за снижения вероятности столкновения и прилипания твердой частички минерала к пузырьку воздуха и поэтому применение гидрофобной флокуляции может существенно улучшить эффективность флотации за счет увеличения размера флотируемых частиц [174, 175]. В исследованиях по разделению высокожелезистого сфалерита и галенита в процессе высокоградиентной магнитной сепарации было установлено [176], что явление гидрофобной флокуляции частиц галенита, обусловленное наличием на разделяемых минералах флотационного собирателя, негативно сказывается на эффективности процесса, так как общая магнитная восприимчивость любого скопления частиц (флокул) будет зависеть от внутренней восприимчивости отдельных минералов [177]. Авторы подчеркивают, что предварительная подготовка поверхности минеральных частиц (деградация собирателя поверхности минералов) с позволит улучшить диспергацию материала и повысить эффективность последующего разделения минеральной смеси на высокоградентном магнитном сепараторе [176].

Учитывая вышесказанное, в данной диссертационной работе для интенсификации процесса высокоградиентной магнитной сепарации проводили следующие виды предварительной обработки флотационного свинцового концентрата: акутистическим воздействием в ультразвуковой ванне; пропаркой в среде сернистого натрия (при варьировании расхода реагента и постоянной температуре 75°C); диспергирование материала добавлением жидкого стекла (300–700 г/т).

В качестве критерия оптимизации в экспериментах по магнитной сепарации свинцовых концентратов был принят критерий Ханкока-Люйкена (*E*) [178]:

$$E = \frac{100*(\varepsilon - \gamma)}{(100 - \frac{\alpha}{\beta \text{ reop.}})},\tag{2}$$

где *а* – содержание свинца в исходном продукте, %;

γ – выход перечищенного свинцового концентрата, %; β – содержание свинца в нем, %; β_{теор.} – теоретическое содержание свинца в галените.

Первоначально были выполнены исследования по изучению влияния предварительной ультразвуковой обработки пульпы на технологические показатели обогащения.

Обработку фабричного флотационного свинцового концентрата ультразвуком проводили в ультразвуковой ванне Sonorex super RK 1028H (BANDELIN, Германия), частота излучений составила 35 кГц, мощностью генератора излучений 300 Вт. Время обработки составляло 5, 7, 10 и 12 минут. Опыты осуществлялись согласно схеме, представленной на рисунке 30.

Исходная навеска материала предварительно смачивалась водой при соотношении Ж:T=1 и подвергалась акустическому воздействию в ультразвуковой ванне при различном времени обработки и после подвергалась разделению на высокоградиентном магнитном сепараторе при напряженности магнитного поля 880 кA/м, в качестве носителя магнитного продукта использовалась стальная дробь крупностью 5 мм.

Результаты проведения опытов представлены в таблице 14. Графическая интерпретация зависимости основных технологических показателей обогащения от времени предварительной обработки ультразвуком представлены на рисунке 31.



Рисунок 30 – Схема обогащения фабричного свинцового концентрата с предварительной обработкой ультразвуком

Таблица 14 – Технологические показатели обогащения фабричного свинцового концентрата при различном времени обработки ультразвуком

| Время обработки, мин | Наименование продукта | Выход, % Содержание, % Извлечение, % | | Содержание, % | | Критерий Хэнкока- Люйкена (E), % | | |
|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------|---------------|-------|---|-------|--|
| | | | Pb | Zn | Pb | Zn | | |
| | Перечищенный Рь концентрат | 52 | 79,00 | 1,50 | 73,41 | 15,89 | | |
| 0 | Магнитный продукт (промпродукт) | 48 | 31,00 | 8,60 | 26,59 | 84,11 | 60,51 | |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | | |
| | Перечищенный Рb концентрат | 52,76 | 79,38 | 1,46 | 74,84 | 15,70 | | |
| 5 | Магнитный продукт (промпродукт) | 47,24 | 29,80 | 8,76 | 25,16 | 84,30 | 62,41 | |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | | |
| 7 | Перечищенный Рb концентрат | 57,82 | 77,96 | 1,68 | 80,55 | 19,74 | 64,25 | |
| | Магнитный продукт (промпродукт) | 42,18 | 25,80 | 9,34 | 19,45 | 80,26 | | |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | | |
| 10 | Перечищенный Рb концентрат | 58,15 | 77,98 | 1,8 | 81,03 | 22,73 | 64.67 | |
| | Магнитный продукт (промпродукт) | 41,85 | 25,36 | 9,3 | 18,97 | 79,27 | | |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | | |
| | Перечищенный Рь концентрат | 56,83 | 78,56 | 1,76 | 79,78 | 20,38 | | |
| 12 | Магнитный продукт (промпродукт) | 43,17 | 26,21 | 9,06 | 20,22 | 79,62 | 64,87 | |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | | |



Рисунок 31 – Зависимость основных технологических показателей обогащения фабричного свинцового концентрата от времени обработки ультразвуком.

По результатам испытаний, установлено, что предварительная обработка свинцового концентрата перед высокоградиентной сепарацией ультразвуком позволяет снизить потери свинца с магнитным продуктом, извлечение свинца в магнитный продукт снижается с увеличением времени обработки с 26,59 до 20,22 %. Содержание цинка в перечищенном свинцовом концентрате с введением предварительной обработки при этом изменяется незначительно, и растет с увеличением выхода немагнитного продукта, что может свидетельствовать о том, что в немагнитный продукт переходит сфалерит, находящийся в нераскрытых богатых по галениту сростках.

Установлено, что с увеличением времени ультразвуковой обработки до 7 минут происходит увеличение критерия оптимизации, а дальнейшее озвучивание не ведет к существенному повышению технологических показателей обогащения. Учитывая большую производительность современных горно-обогатительных комбинатов, непродолжительные физико-химические воздействия легче реализовать на практике, так как процесс сопровождается меньшими затратами на образование ультразвука.

95

Следующая серия опытов была выполнена на пробе исходного свинцового концентрата с применением жидкого стекла с целью понижения вязкости пульпы и нейтрализации магнитной флокуляции [179] перед разделением высокоградиентной магнитной сепарацией. Опыты осуществлялись согласно схеме, представленной на рисунке 32.

Проба, отобранная от фабричного свинцового концентрата, предварительно смачивалась водой до содержания твердого в питании сепаратора ~50 %. Далее в пульпу подавалось жидкое стекло, расход которого варьировался в интервале 300–700 г/т. Напряженность магнитного поля при проведении опытов составляла 880 кА/м, в качестве носителя магнитного продукта использовалась стальная дробь крупностью 5 мм. Результаты проведения опытов представлены в таблице 15. Графическая интерпретация зависимости основных технологических показателей обогащения от расхода жидкого стекла представлены на рисунке 33.



Рисунок 32 – Схема обогащения фабричного свинцового концентрата с предварительным контактированием пульпы с жидким стеклом

| | | D | Содери % | Содержание, % | | Извлечение, % | |
|--|------------------------------------|-------------|-------------|------------------|-------|------------------|-------------------------------|
| Расход Na ₂ SiO ₃ , г/т | Наименование продукта | Выход, % | Pb | Zn | Pb | Zn | Хэнкока- Люйкена (E), % |
| | Перечищенный Рь концентрат | 52 | 79 | 1,50 | 73,41 | 15,89 | |
| 0 | Магнитный продукт (промпродукт) | 48 | 31 | 8,60 | 26,59 | 84,11 | 60,51 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рь концентрат | 51,79 | 79,10 | 1,49 | 73,20 | 15,70 | |
| 300 | Магнитный продукт (промпродукт) | 48,21 | 31,11 | 8,59 | 26,80 | 84,30 | 60,53 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рь концентрат | 49,87 | 79,67 | 1,56 | 71 | 15,8 | |
| 500 | Магнитный продукт (промпродукт) | 50,13 | 32,37 | 8,25 | 29 | 84,2 | 59,72 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рь концентрат | 54,76 | 76,13 | 1,52 | 74,50 | 16,95 | |
| 600 | Магнитный продукт (промпродукт) | 45,24 | 31,55 | 9,01 | 25,50 | 83,05 | 55,79 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рь концентрат | 53,36 | 76,56 | 1,45 | 73,00 | 15,76 | |
| 700 | Магнитный продукт (промпродукт) | 46,64 | 32,39 | 8,87 | 27,00 | 84,24 | 52,93 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |

Таблица 15 – Технологические показатели обогащения фабричного свинцового концентрата при различном расходе жидкого стекла.



Рисунок 33 – Зависимость основных технологических показателей обогащения фабричного свинцового концентрата от расхода жидкого стекла

По результатам опытов установлено, что добавление жидкого стекла перед высокоградиентной сепарацией до 500 г/т не дает существенных изменений в технологических показателях обогащения. Дальнейшее увеличение расхода жидкого стекла ведет к ухудшению технологических показателей.

Для снятия остаточной концентрации флотационных реагентов перед разделением высокоградиентной магнитной сепарацией проба от фабричного свинцового концентрата подвергалась также пропарке в среде сернистого натрия [25]. Опыты осуществлялись согласно схеме, представленной на рисунке 34. Проба, отобранная от фабричного свинцового концентрата, предварительно смачивалась водой до содержания твердого ~50 %. Далее пульпа подвергалась пропарке в среде сернистого натрия в течение 30 минут при температуре 75°C при различном расходе сернистого натрия. Напряженность магнитного поля при проведении опытов составляла 880 кА/м, в качестве носителя магнитного продукта использовалась стальная дробь крупностью 5 мм.

Результаты проведения опытов представлены в таблице 16. Графическая интерпретация зависимости основных технологических показателей обогащения от расхода сернистого натрия при предварительной пропарке представлены на рисунке 35.



Рисунок 34 – Схема обогащения фабричного свинцового концентрата с предварительной пропаркой пульпы в среде сернистого натрия

98

Таблица 16 – Технологические показатели обогащения фабричного свинцового концентрата в зависимости от расхода сернистого натрия при предварительной пропарке

| D | | | Содержа | ние, % | Извлеч | ение, % | Критерий Халтарий |
|----------------------------------|---------------------------------|----------|---------|--------|--------|---------|-------------------------------|
| Расход Na ₂ S, г/т | Наименование продукта | Выход, % | Pb | Zn | Pb | Zn | Хэнкока- Люйкена (Е), % |
| | Перечищенный Рьконцентрат | 52 | 79,00 | 1,50 | 73,41 | 15,89 | |
| 0 | Магнитный продукт (промпродукт) | 48 | 31,00 | 8,60 | 26,59 | 84,11 | 60,51 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рьконцентрат | 54,00 | 78,30 | 1,53 | 75,56 | 16,83 | |
| 500 | Магнитный продукт (промпродукт) | 46,00 | 29,73 | 8,88 | 24,44 | 83,17 | 60,93 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рьконцентрат | 53,59 | 78,60 | 1,47 | 75,27 | 16,04 | |
| 1000 | Магнитный продукт (промпродукт) | 46,41 | 29,82 | 8,88 | 24,73 | 83,96 | 61,28 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| | Перечищенный Рьконцентрат | 58,70 | 80,92 | 1,35 | 84,88 | 16,10 | |
| 3000 | Магнитный продукт (промпродукт) | 41,30 | 20,49 | 9,97 | 15,12 | 83,90 | 74 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |
| 4000 | Перечищенный Рьконцентрат | 55,37 | 81,60 | 0,95 | 80,74 | 10,71 | |
| | Магнитный продукт (промпродукт) | 44,63 | 24,15 | 9,82 | 19,26 | 89,29 | 71,7 |
| | Итого | 100 | 55,96 | 4,91 | 100 | 100 | |



Рисунок 35 – Зависимость основных технологических показателей обогащения фабричного свинцового концентрата от расхода сернистого натрия при предварительной пропарке

Предварительная обработка материала перед высокоградиентной сепарацией путем пропарки в среде сернистого натрия позволила улучшить технологические показатели. Наилучшие технологические показатели достигнуты при расходе сернистого натрия 4000 г/т, при этом в перечищенный свинцовый концентрат извлеклось 80,74 % свинца при его содержании 81,6 %, содержание цинка в перечищенном свинцовом концентрате составило 0,95 %.

Для уточнения данных, полученных магнитным методом обогащения, были проведены исследования методом оптической микроскопии с целью обоснования наиболее эффективных мероприятий по диспергированию свинцового концентрата перед разделением его в поле высокой интенсивности.

Оценку степени флокуляции минеральных частиц до и после обработки материала, производили на оптическом микроскопе AxioObserver A1.m (Carl Zeiss) в отраженном свете в режиме темного поля. Пробу пульпы (обводненный свинцовый концентрат) объёмом 0,1ΜЛ дополнительно разбавляли дистиллированной водой до общего объёма 10 мл, затем из полученного раствора отбирали пипеткой небольшую каплю, которую наносили на предметное стекло, сквозь стекло наблюдали расположение, ассоциацию и форму минеральных частиц. Для получения надежных результатов, опыт при каждых условиях обработки повторяли до 10 раз (с учетом вариаций расходов суммарное число экспериментов достигало ~40).

По результатам наблюдений, исходный фабричный флотационный концентрат характеризуется выраженным слипанием частичек между собой, которые образуют флокулы, состоящие из минералов различной природы (рисунок) 36). Реагентная И ультразвуковая обработка флотационного свинцового концентрата позволяет добиться диспергирования минеральных частиц. Согласно наблюдениям, минеральные частицы находятся на некотором расстоянии друг от друга и не наблюдается явного их слипания (рисунок 37).

100



Рисунок 36 — Микрофотографии исходного флотационного свинцового концентрата без предварительной обработки.



Рисунок 37 – Микрофотографии флотационного свинцового концентрата после обработки: ультразвуком (а-в), пропаркой в среде сернистого натрия (г-е), добавлением жидкого стела (ё-з)

По сравнению с исходной пробой фабричного свинцового концентрата, опыты после пропарки его в среде сернистого натрия при повышенной концентрации реагента, а также после ультразвуковой обработки показали, что частицы на микрофотографиях представлены отдельными фрагментами, при этом четко фиксируются их границы, включая мелкие фракции концентрата. Это позволяет утверждать, что флокуляция частиц минимальна.

Обработка свинцового концентрата жидким стеклом не обеспечила ожидаемых результатов: в сравнении с исходными микрофотографиями есть незначительный эффект диспергирования, однако отчетливо видны частицы, совместное нахождение которых, вероятно, обусловлено хорошей адгезией их поверхности по отношению друг к другу.

Выводы по главе 4.

По результатам испытаний установлено, ЧТО введение операции высокоградиентной магнитной сепарации в качестве перечистной операции фабричного свинцового концентрата от переработки свинцово-цинковых руд Горевского месторождения позволяет улучшить его качество. Установлено, что при увеличении напряженности магнитного поля в интервале 120-880 кА/м содержание свинца в перечищенном свинцовом концентрате увеличивается, а содержание цинка снижается. Так, ВГС при напряженности магнитного поля 880 кА/м за одну операцию высокоградиентной сепарации позволяет повысить содержание свинца в перечищенном концентрате в 1,4 и 1,84 раза для Главного и Западного рудных тел, соответственно. Кроме этого, при увеличении напряженности поля наблюдается снижение содержания цинка с 4,91 % до 1,5 % для Главного рудного тела и с 5,53 % до 1,54 % для Западного.

Предварительная реагентная обработка и диспергирование свинцовых концентратов перед высокоградиентной сепарацией позволяет улучшить технологические показатели обогащения. Максимальная эффективность сепарации достигается путем предварительной пропарки в среде сернистого натрия при расходе 4000 г/т. При этом в перечищенный свинцовый концентрат извлекается 80,74 % свинца, с содержанием 81,6 %, содержание цинка снижается до 0,95 %.

Глава 5. Разработка комбинированной схемы обогащения свинцово-цинковой руды Горевского месторождения

Для изучения процесса ВГС продуктов Горевского месторождения проведены лабораторные опыты высокоградиентной сепарации цинкового и свинцового концентратов Главного рудного тела.

Высокоградиентная сепарация цинкового концентрата осуществлялась по схеме, представленной на рисунке 38. Напряженность магнитного поля составляла 880 кА/м.



Рисунок 38 – Схема разделения фабричного цинкового концентрата на высокоградиентном магнитном сепараторе.

Результаты испытаний показали, что на первой стадии выход магнитной фракции составил 81,5 %, извлечение цинка в магнитную фракцию составило 83,39 %, при этом содержание цинка составило 51,26 %, а содержание свинца снизилось с 2,03 до 1,52 %. Доизмельчение немагнитной фракции до крупности 100 % класса -0,044 мм перед дальнейшей высокоградиентной магнитной сепарацией позволило дополнительно выделить в магнитную фракцию еще 13,33 % цинка, содержание цинка при этом составило 46,17 %. Общий выход магнитной фракции, полученной при двух стадиальном разделении фабричного цинкового концентрата на

высокоградиентном магнитном сепараторе, составил 95,96 %, при этом извлечение цинка составило 96,72 %, содержание цинка в объединенном продукте составляет 50,50 %. В конечном немагнитном продукте отмечается повышение содержания свинца в 2,1 раза.

Микрорентгеноспектральный анализ продуктов разделения фабричного цинкового концентрата показал, что в магнитный продукт 1 помимо свободных зёрен сфалерита, переходят сложные сростки сфалерита с галенитом, оксидами железа и кварцем. Размер частичек галенита в трехфазных сростках варьируется от 2 до 15 мкм. Данные микрорентгеноспектрального анализа магнитного продукта 1 представлены на рисунках 39–42. В магнитном продукте 2 отмечены зёрна минералов свободные от сростков, редко отмечаются сростки галенита со сфалеритом, где размер включений галенита составляет 5-10 мкм, так же отмечается галенит, ассоциированный с минералами железа. Присутствие свободных частичек кварца возможно из-за флокуляции слабомагнитных частиц между собой при сепарации. Данные микрорентгеноспектрального анализа магнитного продукта 2 представлены на рисунках 43–46.



Рисунок 39 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – кварц

Рисунок 40 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа



x1.8k 50 um

Рисунок 41 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа



Рисунок 42 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа



Рисунок 43 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 - кварц



Рисунок 44 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа, 4 – кварц





200 un



Рисунок 47 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – кварц Рисунок 48 – Изображение СЭМ.

1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – кварц

В конечный немагнитный продукт помимо кварца переходит галенит, как в свободном состоянии, так и в сростках с кварцем. Сфалерит отмечается в сростках с кварцем, размер включений сфалерита варьирует от 5 до 10 мкм. Отмечается наличие свободных частичек сфалерита преимущественно мелкого размера (5-15

мкм). Высокоградиентную сепарацию свинцового концентрата осуществляли по схеме, представленной на рисунке 49.



Рисунок 49 – Схема разделения фабричного свинцового концентрата на высокоградиентном магнитном сепараторе.

Проба от фабричного свинцового концентрата, крупностью 85 % класса -0.074 высокоградиентной MM, подвергалась магнитной сепарации при поля 880 кА/м с получением напряженности магнитного магнитного И немагнитного продуктов. Затем в три этапа осуществлялась перечистка магнитной фракции путем ступенчатого снижения напряженности магнитного поля. Полученные продукты обогащения подвергались исследованию рентгенофазовым И микрорентгеноспектральным анализами. Дифрактограммы продуктов обогащения 50-51. магнитного приведены рисунках Результаты на микрорентгеноспектрального анализа конечного магнитного продукта, полученного при перечистке фабричного свинцового концентрата, представлены на рисунках 52-55. Результаты микрорентгеноспектрального анализа конечного немагнитного продукта, полученного при перечистке фабричного свинцового концентрата, представлены на рисунках 56–57.



Рисунок 50 – Дифрактограмма магнитного продукта, полученного при перечистке фабричного свинцового концентрата.



Рисунок 51 — Дифрактограмма немагнитного продукта, полученного при перечистке фабричного свинцового концентрата


D7.3 x2.0k 30 um

 $\begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 4 \end{array}$

D7.3 x1.5k 50 um

Рисунок 52 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – минералы железа, 4 – кварц

Рисунок 53 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – минералы железа, 4 - кварц



A D7.3 x500 200 um

Рисунок 54 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – минералы железа, 4 – кварц



A D7.3 x1.5k 50 um

Рисунок 55 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – минералы железа, 4 – кварц





Рисунок 57 – Изображение СЭМ. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – кварц

По данным рентгенофазового анализа в магнитный продукт помимо сфалерита (ZnS, d = 3.134; 1.916; 1.636 Å JCPDS, 5-566), переходит галенит (PbS, d = 3.44; 2.98; 2.103 Å JCPDS, 5-592) и незначительное количество пирротина (Fe₇S₈, d = 2.65 Å JCPDS, 5-566). Породообразующие минералы представлены кварцем (SiO₂ d = 4.27; 3.35; 1.99 Å JCPDS, 46-1045) и сидеритом (FeCO₃, d = 3.6; 2.8; 2.35; 1.5; 1.4 Å JCPDS, 29-696). В немагнитный продукт переходит галенит (PbS, d = 3.44; 2.98; 2.103 Å JCPDS, 5-592), в небольшом количестве присутствует сфалерит (ZnS, d = 3.134; 1.916; 1.636 Å JCPDS, 5-566). Породообразующие минералы представлены кварцем (SiO₂ d = 4.27; 3.35; 1.99 Å JCPDS, 5-566). Породообразующие сфалерит (ZnS, d = 3.134; 1.916; 1.636 Å JCPDS, 5-566). Породообразующие минералы представлены кварцем (SiO₂ d = 4.27; 3.35; 1.99 Å JCPDS, 46-1045) и сидеритом (FeCO₃, d = 3.6; 2.8; 1.5 Å JCPDS, 29-696).

По результатам электронно-микроскопического анализа в магнитный продукт переходит сфалерит, ассоциированный с минералами железа, галенит в магнитном продукте находится в сложных сростках со сфалеритом и минералами железа. Присутствие в немагнитном продукте сфалерита объясняется тонким срастанием сфалерита с галенитом в богатых по галениту сростках.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что введение дополнительной операции высокоградиентной магнитной сепарации на флотационных концентратах руд Горевского месторождения позволяет повысить

их качество и исправить недостатки рудоподготовки за счет выделения загрязняющих минералов и их сростков в отдельный продукт. Так введение ВГС концентрате без дополнительного доизмельчения позволяет на цинковом перевести в магнитную фракцию (перечищенный цинковый концентрат) свободные зёрна сфалерита и его сростки с оксидами железа. В одну операцию ВГС достигается снижение содержания свинца в магнитной фракции в 1,53 раза, дополнительное снижение содержания свинца требует тонкого доизмельчения, так как размер присутствующих в сфалерите зерен галенита менее 10 мкм. Доизмельчение немагнитной фракции после первой стадии ВГС цинкового концентрата позволяет перевести в магнитный продукт зёрна сфалерита практически свободные от сростков, достигается снижение содержания свинца во второй магнитной фракции в 1,43 раза. Нет полного отсутствия свинцовых минералов в магнитном продукте даже после доизмельчения, что связано с очень тонкой ассоциацией зерен галенита с оксидами железа (даже тех зерен, которые меньше 10 мкм). В конечный немагнитный продукт ВГС цинкового концентрата переходит преимущественно галенит и кварц, при этом степень концентрации свинца в немагнитном продукте за одну операцию ВГС составляет 2,1.

Введение операции ВГС на свинцовом концентрате без дополнительного доизмельчения позволяет перевести в магнитную фракцию сростки минералов пустой породы и сфалерита, ассоциированные оксидами железа, а также свободные зёрна сфалерита, снижающие качество флотационного концентрата. Потери свинца с магнитным продуктом обусловлены наличием мелких (10-15 мкм) включений в сложных железосодержащих сростках.

На основании проведенных исследований предлагается схема технологического решения повышения сортности свинцовых концентратов Горевского месторождения (рисунок 58). Результаты опытов по усовершенствованной схеме приведены в таблице 17.



Рисунок 58 – Технологическое решение

Таблица 17 – Результаты усовершенствованной флотационно-магнитной схемы обогащения свинцово-цинковой руды Горевского месторождения

| Наименование продукта | Выход, % | Содержание, % | | Извлеч | ение, % |
|-----------------------|----------|---------------|-------|--------|---------|
| | | Pb | Zn | Pb | Zn |
| свинцовый концентрат | 5,62 | 73,77 | 1,37 | 83,14 | 5,51 |
| цинковый концентрат | 1,60 | 5,10 | 56,48 | 1,63 | 64,47 |
| ХВОСТЫ | 92,78 | 0,82 | 0,45 | 15,22 | 30,02 |
| Итого | 100 | 4,99 | 1,4 | 100 | 100 |

Усовершенствованная схема обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения при сопоставимом уровне извлечения позволяет получать более качественный свинцовый концентрат: содержание свинца увеличивается в 1,39 раза. При этом содержание цинка снижается: 1,37 % против 3,23 %. Достигается снижение потерь цинка со свинцовым концентратом в 3,3 раза. Увеличивается содержание (на 6,38 %) и извлечение (на 8,47 %) цинка в цинковый концентрат. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования комбинированной флотационно-магнитной схемы обогащения для переработки текущих руд Горевского месторождения.

Выводы по главе 5.

Экспериментально доказан комплекс технологических решений, обеспечивающих повышение качества свинцового и цинкового концентратов, получаемых при обогащении сульфидных свинцово-цинковых руд Горевского месторождения. Изучение вещественного состава продуктов высокоградиентной магнитной сепарации показало, что эта операция эффективно удаляет из свинцового концентрата свободные зерна железосодержащих минералов – сфалерита, сидерита, пирротина – а также их сростки с галенитом. Таким образом, введение магнитной сепарации как доводочной операции позволяет исправить недостатки рудоподготовки, выделив в отдельный продукт нераскрытые сростки.

Предложена усовершенствованная схема обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения, которая позволяет получать более качественный свинцовый концентрат: содержание свинца увеличивается в 1,39 раза. При этом содержание цинка снижается: 1,37 % против 3,23 %. Достигается снижение потерь цинка со свинцовым концентратом в 3,3 раза. Увеличивается содержание (на 6,38 %) и извлечение (на 8,47 %) цинка в цинковый концентрат. Глава 6. Изучение возможности селекции коллективного свинцовоцинкового концентрата методом высокоградиентной сепарации

На основании ранее проведенных исследований, подтвердивших возможность выделения сфалерита, ассоциированного с минералами железа, методом высокоградиентной магнитной сепарации, на последующем этапе исследований были проведены опыты по селекции коллективного свинцовоцинкового концентрата методом ВГС. При этом железосодержащий сфалерит будет переходить в магнитный, а галенит в немагнитные продукты обогащения.

6.1 Разработка реагентного режима коллективной свинцово-цинковой флотации руд Горевского месторождения

В ходе флотационных исследований были проведены серии опытов для получения наилучших технологических показателей коллективной Pb-Zn флотации сульфидной свинцово-цинковой руды Горевкого месторождения. Для флотационных опытов представительную пробу руды в классе -20+0 мм дробили на лабораторной щековой дробилке, додрабливали до крупности -3 мм на лабораторной валковой дробилке, готовили навески для флотации, которые в дальнейшем измельчали в лабораторной шаровой мельнице с поворотной осью объемом 7 л, в соотношении Т:Ж:Ш=1:0,5:20. Флотацию осуществляли в лабораторных флотомашинах – 240 ФЛ, 237 ФЛ-А, 189 ФЛ со съемными камерами объемом 1,5 л; 0,5 л; 0,1 л.

Кинетика измельчения исходной руды

Для изучения кинетики измельчения свинцово-цинковой руды Горевского месторождения проводили измельчение проб в лабораторной шаровой мельнице с поворотной осью объемом 7 л, в соотношении Т:Ж:Ш=1:0,5:20. Время измельчения при прочих равных условиях варьировали от 0 до 20 минут. Результаты изучения кинетики измельчения представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Кинетика измельчения

| Время измельчения, мин | Выход класса -0,074 мм, % |
|------------------------|---------------------------|
| 0 | 12,16 |
| 5 | 41,6 |

Окончание таблицы 18

| Время измельчения, мин | Выход класса -0,074 мм, % |
|------------------------|---------------------------|
| 10 | 73,6 |
| 15 | 84 |
| 20 | 88,4 |

Исследование влияния расхода бутилового ксантогената на технологические показатели флотации

Первая серия опытов коллективной флотации осуществлялась для подбора оптимального расхода собирателя – бутилового ксантогената. Для этого проводились опыты коллективной флотации в одну операцию при содержании класса -0,074 мм в исходном питании 65 %. В измельчение в качестве регулятора среды подавалась кальцинированная сода (1000 г/т), сульфидизатор сернистый натрий (100 г/т). Для активации сфалерита использовали медный купорос (300 г/т), время агитации с медным купоросом составляло 5 минут. В коллективную флотацию подавали: бутиловый ксантогенат, расход которого варьировали в интервале 20–60 г/т; пенообразователь оксаль марки Т-80 (30 г/т). Схема проведения опытов представлена на рисунке 59. Результаты проведения опытов представлена на рисунке бо.



Рисунок 59 – Схема флотации свинцово-цинковой руды

| Опыт №1. Условия опь | ата: расход бути | лового кса | нтогената | 20 г/т | | | |
|---|------------------|------------|-----------|---------------|-------|--|--|
| Προπνκτ | BUXOI % | Содерж | ание, % | Извлечение, % | | | |
| продукт | Быход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | | |
| коллективный концентрат | 14,95 | 13,08 | 11,94 | 47,13 | 61,2 | | |
| ХВОСТЫ | 85,05 | 2,58 | 1,33 | 52,87 | 38,8 | | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | | |
| Опыт №2. Условия опыта: расход бутилового ксантогената 45 г/т | | | | | | | |
| Пролукт | Выход, % | Содерж | ание, % | Извлечение, % | | | |
| продукт | | Pb | Zn | Pb | Zn | | |
| коллективный концентрат | 12,78 | 18,20 | 15,06 | 56,06 | 65,97 | | |
| ХВОСТЫ | 87,22 | 2,09 | 1,14 | 43,94 | 34,03 | | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | | |
| Опыт №3. Условия опь | лта: расход бути | лового кса | нтогената | 60 г/т | | | |
| Пролукт | Выхол % | Содерж | ание, % | Извлечение, % | | | |
| продукт | рыход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | | |
| коллективный концентрат | 13,37 | 18,11 | 15,70 | 58,36 | 71,96 | | |
| ХВОСТЫ | 86,63 | 1,99 | 0,95 | 41,64 | 28,04 | | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | | |

Таблица 19 – Технологические показатели коллективной флотации свинцовоцинковой руды при различном расходе бутилового ксантогената.

Результаты испытаний показывают, что при коллективной флотации при крупности питания 65 % класса -0,074 мм полученные хвосты коллективной флотации характеризуются высокими потерями металлов.



Рисунок 60 – Зависимость критерия Ханкока-Люйкена от расхода ксантогената

Увеличение расхода ксантогената ведет к росту критерия эффективности. При этом наилучшие технологические показатели в ходе проведения опытов были достигнуты при расходе бутилового ксантогената 60 г/т, при этом в коллективный концентрат переходит 58,36 % свинца с содержанием 18,11 % и 71,96 % цинка с содержанием 15,7 %.

Исследование влияния тонины помола на технологические показатели флотации

Следующая серия опытов осуществлялась с целью подбора оптимального содержания класса -0,074 мм в питании коллективной флотации. Измельчение осуществлялось до 70, 80, 90 и 100 % класса -0,074 мм. В измельчение в качестве регулятора среды подавалась кальцинированная сода (1000 г/т), сульфидизатор сернистый натрий (100 г/т). Для активации сфалерита использовался медный купорос (300 г/т), время агитации с медным купоросом составляло 5 минут. В коллективную флотацию подавали: бутиловый ксантогенат (60 г/т), пенообразователь оксаль марки Т-80 (30 г/т). Схема проведения опытов представлена на рисунке 59. Результаты проведения опытов представлены в таблице 20. Для оценки результатов флотации использовали критерий Ханкока-Люйкена (Е), зависимость критерия от условий проведения опытов представлена на рисунке 61.

Таблица 20 – Технологические показатели коллективной флотации свинцовоцинковой руды при различном содержании класса – 0,074 мм в питании флотации

0.054

30 4 37

| Опыт №4. Условия опыта: содержание класса - 0,0/4 мм в питании флотации /0 % | | | | | | |
|--|-----------------|---------------|------------|---------------|---------|--|
| Пролукт | Выхол. % | Содерж | ание, % | Извлечение, % | | |
| | 22mrc, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| коллективный концентрат | 32,95 | 9,21 | 6,99 | 73,14 | 78,93 | |
| хвосты | 67,05 | 1,66 | 0,92 | 26,86 | 21,07 | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | |
| Опыт №5. Условия опыт | а: содержание к | ласса - 0,0 | 74 мм в пи | тании флотаці | ии 80 % | |
| Пролукт | Выхол. % | Содержание, % | | Извлечение, % | | |
| продукі | Быход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| коллективный концентрат | 21,89 | 12,05 | 8,19 | 63,57 | 61,48 | |

Окончание таблицы 20

| Пролукт | Выхол % | Содерж | ание, % | Извлечение, % | | | | |
|--|-----------------|---------------|-------------|---------------|---------|--|--|--|
| продукі | Быход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | | | |
| ХВОСТЫ | 78,11 | 1,94 | 1,44 | 36,43 | 38,52 | | | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | | | |
| Опыт №6. Условия опыта: содержание класса - 0,074 мм в питании флотации 90 % | | | | | | | | |
| Пролукт | Выхол % | Содерж | ание, % | Извлече | ение, % | | | |
| продукт | Быход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | | | |
| коллективный концентрат | 28,84 | 10,27 | 7,39 | 71,40 | 73,07 | | | |
| ХВОСТЫ | 71,16 | 1,67 | 1,10 | 28,60 | 26,93 | | | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | | | |
| Опыт №7. Условия опыта | а: содержание к | ласса - 0,07 | 74 мм в пит | гании флотаци | и 100 % | | | |
| Пролукт | Выхол % | Содержание, % | | Извлече | ение, % | | | |
| продукт | Быход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | | | |
| коллективный концентрат | 38,57 | 8,32 | 5,65 | 77,34 | 74,66 | | | |
| ХВОСТЫ | 61,43 | 1,53 | 1,20 | 22,66 | 25,34 | | | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | | | |



Рисунок 61 – Зависимость критерия Ханкока-Люйкена от содержания класса -0,074 мм в питании флотации

По результатам испытаний установлено, что оптимальным содержанием класса -0,074 мм в питании коллективной флотации является 90 %.

Исследование влияния расхода медного купороса на технологические показатели флотации

Следующая серия опытов осуществлялась с целью сравнения влияния на технологические показатели коллективной флотации расхода медного купороса. Расход активатора варьировался в интервале 200–500 г/т. В измельчение до 90% класса -0,074 мм в качестве регулятора среды подавалась кальцинированная сода (1000 г/т), сульфидизатор сернистый натрий (100 г/т). Для активации сфалерита использовали медный купорос (200–500 г/т), время активации с медным купоросом составляло 5 минут. В коллективную флотацию подавали: бутиловый ксантогенат (60 г/т), пенообразователь оксаль марки T-80 (30 г/т). Схема проведения опытов представлены в таблице 21. Для оценки результатов флотации использовали критерий Ханкока-Люйкена (E), зависимость критерия от условий проведения опытов представлена на рисунке 62.

Таблица 21 – Технологические показатели коллективной флотации свинцовоцинковой руды при различном расходе активатора

| Опыт № 8. У | словия опыта | : расход ме, | дного купор | ооса 200 г/т | | |
|-------------------------|------------------|---------------|-------------|---------------|---------|--|
| Продикт | DINOT 0/ | Содерж | ание, % | Извлечение, % | | |
| продукт | Быход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| коллективный концентрат | 29,24 | 11,71 | 7,60 | 82,53 | 76,15 | |
| ХВОСТЫ | 70,76 | 1,02 | 0,98 | 17,47 | 23,85 | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | |
| Опыт №9. У | словия опыта | : расход мед | цного купор | оса 300 г/т | | |
| Продукт | BUNOT % | Содержание, % | | Извлеч | ение, % | |
| продукт | ДЫЛОД, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| коллективный концентрат | 28,84 | 10,27 | 7,39 | 71,40 | 73,07 | |
| ХВОСТЫ | 71,16 | 1,67 | 1,10 | 28,60 | 26,93 | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | |
| Опыт № 10. У | словия опыта | а: расход ме | едного купо | роса 500 г/т | | |
| Προπνκτ | Выхол % | Содерж | ание, % | Извлечение, % | | |
| продукт | Быход, 70 | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| коллективный концентрат | 15,81 | 19,47 | 13,93 | 74,18 | 75,50 | |
| ХВОСТЫ | 84,19 | 1,27 | 0,85 | 25,82 | 24,50 | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | |



Рисунок 62 – Зависимость критерия Ханкока-Люйкена от расхода CuSO₄

По результатам опытов флотации видно, что лучшие технологические показатели были достигнуты при подаче медного купороса в количестве 500 г/т.

По результатам флотационных исследований установлено, что коллективную флотацию свинцово-цинковых руд Горевского месторождения следует проводить при содержании 90 % класса -0,074 мм в исходном питании. В измельчение в качестве регулятора среды подавать кальцинированную соду (1000 г/т), сульфидизатор сернистый натрий (100 г/т). Активацию сфалерита проводить агитацией пульпы с медным купоросом в течении 5 минут при его расходе 500 г/т. В коллективную флотацию подавать: бутиловый ксантогенат (60 г/т), пенообразователь оксаль марки Т-80 (30 г/т). По данному реагентному режиму осуществляли опыты по замкнутому циклу, согласно схеме, представленной на рисунке 63. Результаты проведения опытов представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты коллективной флотации свинцово-цинковой руды в замкнутом цикле

| | Выход | Содержание, % | | Извлеч | ение, % | |
|-------------------------|-------|---------------|-------|--------|---------|--|
| Продукт | % | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| коллективный концентрат | 10,65 | 32,93 | 23,76 | 84,54 | 86,69 | |
| ХВОСТЫ | 89,35 | 0,72 | 0,43 | 15,46 | 13,31 | |
| ИТОГО | 100 | 4,15 | 2,92 | 100 | 100 | |

120



Рисунок 63 – Схема коллективной флотации свинцово-цинковой руды в замкнутом цикле

По результатам испытаний получили, что в коллективный концентрат переходит 84,54 % свинца и 86,7 % цинка, содержание свинца и цинка при этом 32,93 % и 23,76 % соответственно. В хвосты коллективной флотации переходит 15,46 % свинца с содержанием 0,72 % и 13,31 % цинка с содержанием 0,43 %.

Наработанный коллективный свинцово-цинковый концентрат флотации подвергался исследованию методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 64. Результаты электронной микроскопии представлены на рисунках 65–66.

121



Рисунок 64 – Дифрактограмма концентрата коллективной флотации свинцовоцинковой руды.



x1.0k 100 um

1.0k 100 um

Рисунок 65 – Изображение СЭМ. Рисунок 66 – Изображение СЭМ. Коллективный концентрат. 1 – галенит, Коллективный концентрат. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа, 4 – 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа, 4 – кварц кварц

По данным рентгенофазового анализа в коллективном концентрате флотации свинцово-цинковой руды Горевского месторождения присутствует галенит (PbS, d=3,44; 2,97; 2,103; 1,794 Å JCPDS, 5-592), сфалерит (ZnS, d=3,136; 2,715; 1,918 Å JCPDS, 5-566), пирит (FeS₂, d=2,43; 2,213 Å JCPDS, 71-53). Из породообразующих минералов отмечается кварц (SiO₂, d=4,27; 3,36 Å JCPDS, 46-1045) и сидерит (FeCO₃, d=2,803; 2,136; 1,971 Å JCPDS, 29-696).

По результатам микрорентгеноспектрального анализа коллективного свинцово-цинкового концентрата видно, что галенит присутствует как в свободном виде, так и в сростках со сфалеритом. Отмечаются тонкие вкрапленности галенита в сложных железосодержащих сростках. Крупность частичек галенита изменяется от 5-10 до 50 мкм, сфалерита от 10 до 50 мкм.

6.2 Изучение параметров селекции флотационного коллективного свинцовоцинкового концентрата высокоградиентной магнитной сепарацией

Влияние крупности коллективного концентрата на технологические показатели селекции высокоградиентной магнитной сепарацией

Для определения влияния крупности коллективного концентрата в питании высокоградиентной сепарации были проведены лабораторные опыты селекции свинцово-цинкового концентрата при естественной крупности (75 % класса -0,044 мм) и предварительно доизмельченного до 100 % класса -0,044 мм. Разделение коллективного концентрата осуществлялось при напряженности магнитного поля 880 кА/м. Результаты селекции коллективного концентрата ВГС при крупности питания 75 % класса -0,044 мм представлены в таблице 23. Результаты селекции коллективного концентрата ВГС при крупности питания 100 % класса -0,044 мм представлены в таблице 24.

Таблица 23 – Результаты селекции коллективного свинцового концентрата высокоградиентной магнитной сепарацией

| Опыт ВГС №1 | | | | | | | |
|-------------------------|----------|---------|---------|---------------|-------|--|--|
| Наименование продукта | Выход, % | Содержа | ание, % | Извлечение, % | | | |
| | | Pb | Zn | Pb | Zn | | |
| цинковый концентрат | 40,43 | 14,15 | 32,03 | 17,37 | 54,51 | | |
| свинцовый концентрат | 59,57 | 45,68 | 18,14 | 82,63 | 45,49 | | |
| коллективный концентрат | 100 | 32,93 | 23,76 | 100 | 100 | | |

Полученные после селекции цинковый и свинцовый концентраты были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты исследований цинкового концентрата представлены на рисунке 67 (а-г). Результаты исследований свинцового концентрата представлены на рисунке 68 (а-

г).



г)

Рисунок 67 – Изображение СЭМ (а-г). Цинковый концентрат. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа, 4 – кварц, 5 – сульфид железа



Рисунок 68 – Изображение СЭМ (а-г). Свинцовый концентрат. 1 – галенит, 2 – сфалерит, 3 – оксиды железа, 4 – кварц, 5 – сульфид железа

Результаты электронной микроскопии показали, что в цинковом концентрате сфалерит находится как в свободном виде, так и в сложных сростках с галенитом и оксидами железа, отмечаются сростки сульфидов железа с оксидами железа. Крупность зерен сфалерита колеблется от 10 до 50 мкм. В свинцовом концентрате крупность частичек галенита в концентрате изменяется от 10 до 50 мкм, сфалерит присутствует в основном в сростках с галенитом и кварцем. Породообразующая составляющая представлена кварцем. По результатам испытаний отмечается

недораскрытие сростков сфалерита с галенитом и галенита с минералами железа, что при дальнейшей селекции приводит к тому, что галенит, находящийся в сростках с оксидами железа переходит в цинковый концентрат, а сфалерит в богатых по галениту сростках теряется со свинцовым концентратом. На основании чего в дальнейших исследованиях селекция коллективного концентрата высокоградиентной магнитной сепарацией осуществлялась после доизмельчения коллективного концентрата до крупности 100 % класса -0,044 мм.

Таблица 24 – Результаты селекции доизмельченного коллективного свинцового концентрата высокоградиентной магнитной сепарацией

| Опыт ВГС №2 | | | | | | |
|-------------------------|----------|---------|--------|---------------|-----|--|
| Наименование продукта | Выход, % | Содержа | ние, % | Извлечение, % | | |
| | | Pb | Zn | Pb | Zn | |
| цинковый концентрат | 52 | 17,73 | 31,07 | 28 | 68 | |
| свинцовый концентрат | 48 | 49,4 | 15,84 | 72 | 32 | |
| коллективный концентрат | 100 | 32,93 | 23,76 | 100 | 100 | |

По результатам опытов, установлено, что доизмельчение коллективного концентрата перед селекцией высокоградиентной магнитной сепарацией при напряженности магнитного поля 880 кА/м позволяет наиболее полно раскрыть сростки галенита со сфалеритом и повысить извлечение цинка в цинковый концентрат.

Влияние напряженности магнитного поля на технологические показатели селекции свинцово-цинкового концентрата высокоградиентной магнитной сепарацией

B ходе дальнейших исследований изучалось влияние значения напряженности высокоградиентной магнитного поля сепарации на технологические показатели селекции коллективного свинцово-цинкового концентрата. Коллективный свинцово-цинковый концентрат, доизмельченный до крупности 100 % класса -0,044 мм, подвергался высокоградиентной сепарации при [155]. различной напряженности магнитного поля Результаты опытов представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Влияние напряженности магнитного поля на технологические показатели селекции высокоградиентной магнитной сепарацией

| Значение | Наименование продукта | Buyor | | | Извлечение, | |
|---------------|-------------------------|---------|---------|----------|-------------|--------|
| напряженности | | од | Содержа | анис, 70 | % | |
| поля, кА/м | | 70 | Pb | Zn | Pb | Zn |
| | Опыт ВГ | °C №3 | 1 | I | | |
| | цинковый концентрат | 36,96 | 13,07 | 25,35 | 14,67 | 39,43 |
| 360 | свинцовый концентрат | 63,04 | 44,57 | 22,83 | 85,33 | 60,57 |
| | коллективный концентрат | 100 | 32,93 | 23,76 | 100 | 100 |
| | Опыт ВГ | °C №4 | | | | 1 |
| | цинковый концентрат | 47,52 | 15,53 | 30,11 | 22,41 | 60,22 |
| 480 | свинцовый концентрат | 52,48 | 48,69 | 18,01 | 77,59 | 39,78 |
| | коллективный концентрат | 100 | 32,93 | 23,76 | 100 | 100 |
| | Опыт ВГ | °C №5 | | • | | |
| | цинковый концентрат | 52 | 17,73 | 31,07 | 28,00 | 68,00 |
| 880 | свинцовый концентрат | 48 | 49,4 | 15,84 | 72,00 | 32,00 |
| | коллективный концентрат | 100 | 32,93 | 23,76 | 100 | 100 |
| По резул | ьтатам опытов устан | овлено, | что уг | зеличен | ие зн | ачений |

напряженности магнитного поля позволяет увеличить извлечение цинка в цинковый концентрат и снизить содержание цинка в свинцовом концентрате.

Влияние расхода жидкого стекла на технологические показатели селекции свинцово-цинкового концентрата высокоградиентной магнитной сепарацией

Следующую серию опытов высокоградиентной сепарации коллективного концентрата проводили на доизмельченном до 100 % класса -0,044 мм концентрате с предварительным диспергированием пульпы добавкой жидкого стекла, для понижения вязкости и нейтрализации магнитной флокуляции. Напряженность магнитного поля при проведении опытов составляла 880 кА/м. Результаты опытов представлены в таблице 26.

| | | 1 | a | | 1 | |
|--------------|-------------------------|------------|--------|--------|-------|---------|
| Dacyon where | | BUYOT | Содери | кание, | Извле | ечение, |
| | Наименование продукта | об 06 | % | ,) | % | |
| erekita, 171 | | 70 | Pb | Zn | Pb | Zn |
| | Опыт ВГС | Nº6 | I | | | I |
| | цинковый концентрат | 52 | 17,73 | 31,07 | 28 | 68 |
| 0 | свинцовый концентрат | 48 | 49,4 | 15,84 | 72 | 32 |
| | коллективный концентрат | 100 | 32,93 | 23,76 | 100 | 100 |
| | Опыт ВГС | № 7 | 1 | | | 1 |
| | цинковый концентрат | 50,5 | 17,15 | 33,12 | 26,3 | 69 |
| 300 | свинцовый концентрат | 49,5 | 49,03 | 14,88 | 73,7 | 31 |
| | коллективный концентрат | 100 | 32,93 | 23,76 | 100 | 100 |
| | Опыт ВГС | Nº8 | | | | 1 |
| | цинковый концентрат | 49,9 | 15,97 | 31,54 | 24,2 | 66,24 |

свинцовый концентрат

коллективный концентрат

цинковый концентрат

свинцовый концентрат

коллективный концентрат

600

700

48,82

32,93

17,4

47,53

32,93

50,1

100

48,45

51,55

100

16,01

23,76

31,85

16,16

23,76

75,8

100

25,6

74,4

100

33,76

100

64,94

35,06

100

По результатам опытов установлено, что добавление жидкого стекла в качестве диспергатора перед высокоградиентной сепарацией позволяет снизить потери свинца с цинковым концентратом.

Опыт ВГС №9

Оценка результатов опытов высокоградиентной сепарации коллективного свинцово-цинкового концентрата проводилась по индексу селективности разделения (*Ic*). Расчет индекса осуществляли по формуле:

$$Ic = \frac{\varepsilon Pb}{\varepsilon Zn},$$

Где ε Рb и ε Zn – извлечение в свинцовый концентрат соответственно Pb и Zn, %.

Таблица 26 – Влияние расхода жидкого стекла на технологические показатели

Результаты расчета индекса селективности по опытам ВГС представлены на рисунке 69.



Индекс селективности, ед.

Рисунок 69 – Сравнительная гистограмма индекса селективности по опытам высокоградиентной сепарации коллективного концентрата.

Таким образом, по результатам испытаний установлено, что максимальная эффективность разделения коллективного свинцово-цинкового концентрата методом высокоградиентной сепарации достигается при напряженности магнитного поля 880 кА/м, с предварительным доизмельчением до 100 % класса - 0,044 мм и диспергированием пульпы добавкой жидкого стекла при расходе 300 г/т. При этом в свинцовый концентрат переходит 73,7 % свинца, содержание свинца и цинка при этом 49,03 % и 14,58 % соответственно. В цинковый концентрат переходит 69 % цинка с содержанием цинка и свинца 33,12 % и 17,15 % соответственно.

Выводы по главе 6.

Реализация коллективной флотации свинцово-цинковой руды Горевского месторождения позволяет получить свинцово-цинковый концентрат с содержанием свинца 32,93 % и цинка 23,76 %, извлечение металлов при этом составляет 84,54 % и 86,7 % соответственно. В хвосты коллективной флотации переходит 15,46 % свинца с содержанием 0,72 % и 13,31 % цинка с содержанием 0,43 %. Получаемый коллективный свинцово-цинковый концентрат представлен в основном галенитом и сфалеритом, в незначительных количествах присутствует

пирит, кварц, сидерит. Галенит присутствует как в свободном виде, так и в сростках со сфалеритом. Отмечаются тонкие вкрапленности галенита в сложных железосодержащих сростках. Крупность частичек галенита изменяется от 5-10 до 50 мкм, сфалерита от 10 до 50 мкм.

Подтверждена возможность использования метода высокоградиентной сепарации для разделения коллективного свинцово-цинкового концентрата, обусловленная генезисом минералов, слагающих руды Горевского месторождения.

Предварительное доизмельчение коллективного концентрата перед селекцией ВГС позволяет повысить извлечение цинка в цинковый концентрат. Содержание свинца и цинка в соответствующих концентратах увеличивается по сравнению с исходными показателями в 1,5 и 1,3 раза.

Максимальная эффективность разделения коллективного свинцовоцинкового концентрата методом высокоградиентной сепарации достигается при напряженности магнитного поля 880 кА/м, с предварительным доизмельчением до 100 % класса -0,044 мм и диспергированием пульпы добавкой жидкого стекла при расходе 300 г/т. При этом в свинцовый концентрат переходит 73,7 % свинца, содержание свинца и цинка при этом 49,03 % и 14,58 % соответственно. В цинковый концентрат переходит 69 % цинка с содержанием цинка и свинца 33,12 % и 17,15 % соответственно.

Экономическая оценка предлагаемых технологических решений

Для экономической целесообразности предлагаемых оценки технологических решений было принято рассчитать экономический эффект, который будет получен за счет изменения существующей флотационной схемы обогащения свинцово-цинковых Горевского месторождения руд на комбинированную флотационно-магнитную с применением метода высокоградиентной магнитной сепарации (рисунок 58). Для расчета использовались данные исследований, представленные в таблице 17.

Для реализации усовершенствованной схемы обогащения свинцовоцинковых руд Горевского месторождения с учетом производительности фабрики (1,1 млн. т. в год) необходимы дополнительные капитальные вложения. Капитальные вложения в рабочее оборудование и расчет амортизационных отчислений представлены в таблице 27.

| Наименование оборудования | Кол- во, шт. | Цена, тыс. руб. | Стоимость, тыс. руб. | Норма амортизации, % | Сумма амортизационных отчислений, тыс. руб. |
|--|-----------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|--|
| Мельница МШЦ-2100x2200 | 1 | 20000 | 20000,0 | 8,3 | 1660,00 |
| Гидроциклон ГЦ-150 | 1 | 36,3 | 36,30 | 33,3 | 12,09 |
| Магнитный сепаратор SSSI-1200 | 1 | 29843,33 | 29843,33 | 8,1 | 2417,31 |
| Контактный чан КЧ-25 | 1 | 250 | 250,0 | 8,3 | 20,75 |
| Прочее оборудование (40 % от стоимости оборудования) | | | 20051,85 | | 1644,06 |
| Итого | 4 | | 70181,48 | | 5754,21 |

Таблица 27 – Капитальные вложения в рабочее оборудование

Увеличение стоимости переработки по флотационно-магнитной технологии за счет рекомендуемых мероприятий составило 70181,48 тыс. руб. Годовая сумма дополнительных амортизационных отчислений – 5754,21 тыс. руб.

С учетом бригадного метода организации труда для обслуживания дополнительно введенного оборудования понадобится 8 человек. При

среднемесячной заработной плате в размере 55 тыс. руб. дополнительные затраты на заработную плату составят 5280 тыс. руб.

В таблице 28 представлены потребители электроэнергии, где под прочее приняты расходы электроэнергии на контрольно-измерительные приборы, автоматические дозаторы и насосы. Сумма затрат на дополнительные вспомогательные материалы и энергию определена на основе норм расхода материалов. Расчет затрат на вспомогательные материалы приведен в таблице 29.

Таблица 28 – Потребители электроэнергии

| Потребители электроэнергии | Общая потребляемая | | |
|---|--------------------|--|--|
| | мощность, кВт·ч | | |
| 1. Оборудование: | | | |
| Мельница МШЦ-2100х2200 | 160 | | |
| Высокоградиентный магнитный сепаратор SSSI-1200 | 8,4 | | |
| Контактный чан КЧ-25 | 15 | | |
| Итого | 328,4 | | |
| 2. Прочее (15 % от оборудования) | 49,26 | | |
| Всего | 377,66 | | |

Таблица 29 – Расчет затрат на материальные ресурсы

| | | Затраты на 1 тонну | | Затраты на весь объем | |
|-------------------------------|-------|--------------------|--------|-----------------------|-----------|
| | | руды | | руды | |
| | Цена, | | Сумма, | | Сумма, |
| Статьи затрат | руб. | Кол-во | руб. | Кол-во | тыс. руб. |
| 1. Вспомогательные материалы: | | | | | |
| сернистый натрий, кг | 45 | 0,406 | 18,29 | 447040 | 20116,80 |
| Итого по статье | | | 18,29 | | 20116,80 |
| 2. Энергия на технологические | | | | | |
| цели | | | | | |
| Электроэнергия на | | | | | |
| оборудование, кВт·ч | 3 | 1,43 | 4,28 | 1568331,11 | 4704,99 |
| Электроэнергия на нагрев | | | | | |
| пульпы, кВт·ч | 3 | 2,54 | 7,62 | 2794000 | 8382,00 |
| Вода, м ³ | 5 | 0,095 | 0,48 | 104506,80 | 522,53 |
| Итого по статье | | | 12,37 | | 13609,53 |
| Всего | | | 30,66 | | 33726,33 |

Величина затрат на дополнительные реагенты и энергию на технологические цели составит 33726,33 тыс. руб.

Смета расходов на содержание и эксплуатацию дополнительно введенного оборудования представлена в таблице 30.

| Статьи расходов | Сумма расходов, тыс. руб. | Примечание |
|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1.Эксплуатация оборудования | | • |
| -стоимость смазочных, обтирочных | | 1% от стоимости группы |
| материалов | 701,81 | машин и оборудования |
| 2. Текущий ремонт оборудования | | |
| | | 10% от стоимости группы |
| -стоимость запасных частей | 7018,15 | машин и оборудования |
| | | 30 % от текущего ремонта |
| 3. Внутризаводское перемещение грузов | 2105,44 | оборудования |
| | | 2 % от суммы всех |
| 4. Прочие расходы | 196,51 | предыдущих расходов |
| Итого | 10 021,92 | |

Таблица 30 – Смета расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

Дополнительные затраты на тонну руды и весь объём представлены в таблице 31.

| Таблица 31 – | Дополнительные | затраты на і | переработку | 1 тонны руды |
|--------------|----------------|--------------|-------------|--------------|
| 1 | A | | | |

| Статьи затрат | | Себестоимость переработки | | | |
|---|-------|------------------------------|--|--|--|
| | 1т | Всего объема | | | |
| 1. Расходы на вспомогательные материалы на технологические цели, руб. | 18,29 | 20116800,00 | | | |
| 2. Энергия на технологические цели, руб. | 12,37 | 13609527,32 | | | |
| 3. Зарплата рабочих, руб. | 4,80 | 5280000 | | | |
| 4. Отчисления на единый социальный налог, тыс. руб. | 1,44 | 1584000,00 | | | |
| 5. Амортизация, руб. | 5,23 | 5754206,68 | | | |
| 6. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, руб. | 9,11 | 10021915,63 | | | |
| Итого затраты по переделу, руб. | 51,24 | 56366449,63 | | | |

Реализация схемы требует дополнительных капитальных вложений в размере 56366449,63 руб., что приводит к увеличению себестоимости переработки 1 тонны руды на 51,24 руб.

В таблице 32 приводятся данные по натуральным и стоимостным показателям до и после модернизации технологической схемы обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения.

Таблица 32 – Натуральные и стоимостные показатели до и после модернизации технологической схемы обогащения

| | До вне | дрения | После внедрения | | Отклонение | |
|--|--------------|------------|-----------------|------------|--------------|-----------|
| Показатели | Виды металла | | Виды металла | | Виды металла | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| Годовой объем переработки руды, т | 1100000 | | 1100000 | | 0 | |
| Содержание металла в руде, % | 4,99 | 1,40 | 4,99 | 1,40 | 0 | 0 |
| Содержание металла в концентрате, % | 52,90 | 50,10 | 73,77 | 56,48 | 20,87 | 6,38 |
| Извлечение металла в концентрат, % | 83,50 | 56,00 | 83,14 | 64,47 | -0,36 | 8,47 |
| Количество металла в руде, т | 54890 | 15400 | 54890 | 15400 | 0,00 | 0,00 |
| Количество концентрата | 86641,12 | 17213,57 | 61862,96 | 17580,25 | -24778,15 | 366,68 |
| Количество металла в концентрате, т | 45833,15 | 8624,00 | 45637,07 | 9928,91 | -196,08 | 1304,91 |
| Цена 1 т. металла в концентрате, тыс. руб. | 115,97 | 139,66 | 115,97 | 139,66 | 0,00 | 0,00 |
| Стоимость металла в концентрате, тыс. руб. | 5315270,44 | 1204427,84 | 5292530,62 | 1386671,45 | -22739,82 | 182243,61 |
| Стоимость товарной продукции, тыс. руб. | 5315270,44 | 1204427,84 | 5292530,62 | 1386671,45 | -22739,82 | 182243,61 |
| Стоимость товарной продукции, тыс. руб. | 6519698,28 | | 6679202,07 | | 159503,79 | |
| Себестоимость переработки всего объема руды, тыс. руб. | 2343000,00 | | 2399366,45 | | 56366,45 | |
| Прибыль, тыс. руб. | 4176698,3 | | 4279835,6 | | 103137,34 | |
| Срок окупаемости капитальных вложений, лет | 0,68 | | | | | |
| Экономический эффект, тыс. руб. | 103137,34 | | | | | |

По данным расчета экономический эффект от использования разработанных технологических решений заключается в приросте готовой продукции и составляет 103137,34 тыс. руб. в год. Срок окупаемости капитальных вложений в рабочее оборудование составит меньше года, что подтверждает экономическую эффективность проекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой научно обоснована и решена актуальная задача повышения качества конечных флотационных концентратов за счет разработки способа выделения загрязняющих минералов и их сростков в отдельный продукт.

Основные результаты выполненных исследований:

1. Установлено, что сфалерит в рудах Горевского месторождения представлен двумя генерациями – чистым маложелезистым и сильножелезистым. Среднее содержание железа в железистом сфалерите составляет 6,63 масс. %, минерал находится в тесной ассоциации с галенитом, пиритом, пирротином, кварцем и сидеритом. Распространение низко железистого сфалерита незначительно, встречается в виде кайм обрастания вокруг фрамбоидальных выделений пирита.

2. Установлено, что распределение по трем формам (изолированно; с образованием пар Fe-Fe; с образованием кластеров, включающих 3 и более атома) железа, содержащегося в сфалерите, совпадает для магнитного и немагнитного продуктов ВГС. Это свидетельствует о том, что магнитная сепарация не разделяет зёрна сфалерита по содержанию изоморфного железа, и их магнитные свойства определяются другими факторами, а именно ассоциацией зёрен сфалерита с магнитными минералами.

3. Установлено, что полнота извлечения сфалерита в магнитную фракцию определяется его ассоциацией с магнитоупорядоченным пирротином и парамагнитным сидеритом, обусловленной генезисом свинцово-цинковых руд Горевского месторождения. Содержание пирротина и сидерита в немагнитном продукте снижается в сравнении с исходным концентратом в 5 и 3,8 раз соответственно.

4. Экспериментально доказано, что введение операции высокоградиентной магнитной сепарации в качестве перечистной позволяет улучшить качество флотационного свинцового концентрата свинцово-цинковых руд Горевского месторождения. Высокоградиентная сепарация свинцового концентрата при

напряженности магнитного поля 880 кА/м позволяет повысить содержание свинца в перечищенном концентрате в 1,4 и 1,84 раза для Главного и Западного рудных тел, соответственно, а также снизить содержание цинка с 4,91 % до 1,5 % для Главного рудного тела и с 5,53 % до 1,54 % для Западного рудного тела.

5. Экспериментально доказано, что предварительная реагентная обработка и диспергирование свинцовых концентратов перед ВГС позволяет улучшить технологические показатели обогащения. Максимальная эффективность сепарации достигается путем предварительной пропарки в среде сернистого натрия при расходе 4000 г/т. При этом в перечищенный свинцовый концентрат извлекается 80,74 % свинца, с содержанием 81,6 %, содержание цинка снижается до 0,95 %.

6. На основе современных методов исследования научно обоснован и экспериментально доказан комплекс технологических решений, обеспечивающих повышение качества свинцового и цинкового концентратов, получаемых при обогащении сульфидных свинцово-цинковых руд Горевского месторождения, что достигается за счет выделения загрязняющих минералов и их сростков в отдельный продукт.

7. Предложена усовершенствованная схема обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения, которая позволяет получать более качественный свинцовый концентрат: содержание свинца увеличивается в 1,39 раза. При этом снижается содержание цинка на 1,86 %. Достигается снижение потерь цинка со свинцовым концентратом в 3,3 раза. Увеличивается содержание (на 6,38 %) и извлечение (на 8,47 %) цинка в цинковый концентрат.

Список использованной литературы

1. Юркова Т.И. Экономика цветной металлургии: Состояние минерально-сырьевой базы цветной металлургии: учебное пособие / Т.И. Юркова. – Красноярск: Государственный университет цветных металлов и золота, 2004. – 114 с.

2. Плотникова А.А. Связь железосодержащих фаз с технологическими свойствами свинцово-цинковых руд Горевского месторождения/ А.А. Плотникова, В.И. Брагин// Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017): материалы международной научной конференции. – 2017. – С. 37-40

3. Цветные металлы: Свинец и цинк. [Электронный ресурс] // Месторождения полезных ископаемых. – Режим доступа: http://www.ukb4sa4.ru/svinec.html

4. Lobanov K.V. SEDEX Deposits are the Most World Important Source of Zn, Pb and Ag. Brief World Review. The Main Geological Features. Prospects of Russia and Krasnoyarsk Region / K.V. Lobanov, V.V. Nekosb// Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2017. – Vol. 10(7). – P. 881-907

5. Конев В. А. Флотация сульфидов / В.А. Конев. – М.: Недра, 1985. – 317 с.

6. Srdjan M. Bulatovic Handbook of Flotation Reagents / Srdjan M. Bulatovic. –Elsevier Science, 2007. – P. 458.

7. Morandy S. Mixed sulphide-oxide lead and zinc ores Problems and solutions / S. Morandy, A. J. Monhemius // Minerals Engineering. – 2011. – No.10. – V. 24. – P. 1062–1076.

8 . Кондратьева А. А. Совершенствование технологии обогащения полиметаллических руд на основе применения сочетаний реагентов-собирателей/
А. А. Кондратьева, В. И. Брагин, Е. А. Бурдакова, И. И. Бакшеева, А. А. Глумова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – №8. – С. 34 - 39.

9. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых: учебное пособие для вузов. Т. II / А.А. Абрамов. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2004. – 510 с.

10. Чупенова Р. Т. Особености извлечения цинка при флотации полиметаллической руды Риддер-Сокольного месторождения [Электронный pecypc] // Publishing house Education and Science s.r.o. – Режим доступа: http://www.rusnauka.com/pdf/239514.pdf

11. Купеева Р. Д. Состояние и перспективы переработки свинцово-цинковых руд/
Р. Д. Купеева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – С. 456
-460.

12. Авдонин В. В. Месторождения металлических полезных ископаемых / В. В. Авдонин, В. Е. Бойцов, В. М. Григорьев. – М.: Академический проект, Трикста, 2005. – 720 с.

 Байбатша А. Б. Модели месторождений цветных металлов / А. Б. Байбатша. – Алматы, КазНТУ, 2012. – 448 с.

14. Zavadskas Edmundas Kazimieras Selection of lead-zinc flotation circuit design by applying WASPAS method with single-valued neutrosophic set / Edmundas Kazimieras Zavadskas, Romualdas Bausys, Dragisa Stanujkic, Marija Magdalinovic-Kalinovic // Acta Montanistica Slovaca. – 2016. – No.2. – V. 21. – P. 85–92.

15. Абрамов А. А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов: учебное пособие для вузов. Кн. 2 / А. А. Абрамов. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. – 470 с.

16. Абрамов А. А. Обогащение руд цветных и редких металлов в странах Азии, Африки и Латинской Америки: учебное пособие для вузов / А. А. Абрамов, С. И. Горловский, В. В. Рыбаков. – М.: Недра, 1991. – 312 с.

17. Изоитко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд. – Санкт-Петербург «Наука». –1997. –582 с.

18. Изучение обогатимости свинцово-цинковых руд Озерного месторождения [Электронный ресурс] // Портал науки: Национальный исследовательский технологический университет МИСиС. – Режим доступа: http://science.misis.ru/ru/istoriy-uspeha/?ELEMENT_ID=3432

19. Алгебраистова Н. К. К проблеме подготовки коллективных концентратов к циклу селекции / Н. К. Алгебраистова, А. С. Маркова, И. В. Прокопьев, А. В.

Развязная // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – №1. – С. 187–194.

20. Полькин С. И. Технология обогащения руд цветных металлов / С. И. Полькин,
Э. В. Адамов, К. П. Ковачев, Н. И. Семков. – М: Недра, 1979. – 271с.

21. Шубов Л. Я. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья 2 т / Л. Я. Шубов, Н. С. Михайлова, Н. К. Щеглова. – М.: Недра, 1990. – 263 с.

22. Полькин С. И. Обогащение руд цветных и редких металлов / С. И. Полькин, Э.
В. Адамов. – М.: Недра, 1975. – 461 с.

23. Абрамов А. А. Технология обогащения руд цветных металлов / А.А. Абрамов.
М.: Недра, 1983. – 359 с.

24. Абрамов А. А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов / А. А. Абрамов. – М.: Недра, 1986. – 302 с.

25. Абрамов А. А. Собрание сочинений: Т. 8: Флотация. Сульфидные минералы: учебное пособие. Т. 8 / А. А. Абрамов. – М.: Издательство «Горная книга», 2013. – 704 с.

26. Gaudin A. M. Flotation / A.M. Gaudin. – Gosgortekhizdat, 1959. – P. 655.

27. Богданов О. С. Теория и технология флотации руд / О. С. Богданов. – М.: Недра, 1990. – 363 с.

28. Сорокин М. М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации / М. М. Сорокин. – М.: МИСиС, 2011. – 411 с.

29. Глембоцкий В. А. Флотационные методы обогащения: учебное пособие / В. А. Глембоцкий. – М: Недра, 1981. – 304 с.

30. Тихонов О. Н. Теория и практика комплексной переработки полезных ископаемых в странах Азии, Африки и Латинской Америки: учебное пособие / О. Н. Тихонов. – М.: Недра, 1989. – 303 с.

31. Бочаров В. А. Исследование применения ионогенных и неионогенных собирателей для повышения селективности флотации сульфидных руд / В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, Б.Т. Пунцукова // Горный информационноаналитический бюллетень. – 2009. – № 14. – С. 457–471. 32. Бочаров В. А. Исследование собирателей для флотации минералов золотосодержащих руд / В. А. Бочаров, В. А. Игнаткина, Г. А. Лапшина, М. Г. Видуецкий, Л. М. Полтавская // Цветные металлы. – 2005. – №1. – С. 12–15.

33. Каковский И. А. Сульфгидрильные реагенты. В кн.: Физико-химические основы теории флотации / И. А. Каковский. – М.: Наука, 1983. – С. 102–135.

34. Матвеева Т. Н. Перспективность применения модифицированного ксантогената / Т.Н. Матвеева, Т.А. Иванова, Н.К. Громова, Л.Б. Ланцова // Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения 2006): материалы международного совещания. –2006. – С. 70–79.

35. Юшина Т. В. Совершенствование технологии селективной флотации полиметаллических руд с применением азотсодержащего органического депрессора / Т.В. Юшина, А.А. Абрамов, В.Е. Видергауз // Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения 2006): материалы международного совещания. –2006. – С. 84–87.

36. Бочаров В. А. Повышение эффективности действия флотационных реагентов путем их модифицирования / В.А. Бочаров, Г.С. Агафонова, М.Я. Рыскин // Цветные Металлы. – 1986. – №9. – С. 108–111.

37. Турысбеков Д. К. Селективный собиратель типа М-ДЭДК для флотации полиметаллических руд / Д.К. Турысбеков // Металлургия XXI века - состояние и стратегия развития: материалы международной конференции. – Алматы. – 2006. 38. Турысбеков Д. К. Особенности флотации полиметаллических руд в присутствии смеси собирателей / Д.К. Турысбеков, Н.С. Бектурганов, Н.К. Тусупбаев, М.Д. Амирова, А.А. Муханова, Л.В. Семушкина, М.Б. Барменшинова // Сборник материалов VI Конгресса обогатителей стран СНГ. – 2007. – II т. – С. 175– 177.

39. Тусупбаев Н. К. Усовершенствование технологии флотационного обогащения тонковкрапленных полиметаллических руд с применением модифицированных реагентов / Н.К. Тусупбаев, Н.С. Бектурганов, Л.В. Семушкина, Д.К. Турысбеков,

С.Н. Калугин, Н.Н. Рулев, А.М. Мухамедилова, М.М. Мусина //Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2014): материалы международного совещания. – 2014. – С. 242–244.

40. Игнаткина В. А. К поиску режимов селективной флотации сульфидных руд на основе сочетания собирателей различных классов соединений / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Б.Т. Тубденова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 1. – С. 97–103.

41. Самойлов В. Г. Новые, высокоэффективные флотореагенты [Электронный pecypc] / В. Г. Самойлов, Л.И. Тимошенко, З.П. Кузина, С.А. Анциферова, В. П. Жереб, С.М. Маркосян // Презентация на тему: «Новые, высокоэффективные флотореагенты». – Режим доступа: http://www.myshared.ru/slide/205918/

42. Тусупбаев Н. К. Применение экологически безопасного наноразмерного активатора сфалерита при флотации полиметаллической руды / Н.К. Тусупбаев, Л.В. Семушкина, Р.С. Калиева, Н.С. Кайржанова, У.Я. Сулейменова // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – №6. – С. 46–48.

43. Тусупбаев Н. К. Изучение флотируемости сфалерита с применением нового наноактиватора на основе природных минералов меди / Н.К. Тусупбаев, Д.К. Турысбеков, Л.В. Семушкина, Ж.А. Ержанова, С.Б. Сатылганова, С.М. Билялова, Н.С. Бектурганов // Сборник материалов IX Конгресса обогатителей стран СНГ. – 2013. – С. 599–600.

44. Тусупбаев Н. К. Изучение флотируемости сфалерита с применением нового наноактиватора на основе природных минералов меди / Н.К. Тусупбаев, Д.К. Турысбеков, Л.В. Семушкина, Ж.А. Ержанова, С.Б. Сатылганова, С.М. Билялова, Н.С. Бектурганов // Сборник материалов IX Конгресса обогатителей стран СНГ. – 2013. – С. 599–600.

45. Тусупбаев Н. К. Флотация полиметаллической руды с применением экологически безопасныхнаноразмерных депрессора и активатора сфалерита / Н.К. Тусупбаев, Н.С. Бектурганов, Л.В. Семушкина // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного

минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Материалы международного совещания. – 2011. – С. 210–213.

46. Елисеев Н. И. Селективная флотация с использованием механоактивированных продуктов в качестве флотореагентов / Н.И. Елисеев // Цветная Металлургия. – 2006. – № 4. – С. 19–21.

47. Бунин И. Ж. Импульсные технологии в процессах переработки Минерального сырья: основные результаты и перспективы/ И.Ж. Бунин// Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Материалы международного совещания. – Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог-Исеть». – 2011. – С. 92–94.

48. Волобаев И. И. Магнитные нанобиофлокулянты на основе клеток микроводорослей для извлечения дисперсного золота / И.И. Волобаев, Е.Н. Лавриненко, И.В. Волобаев, З.Р. Ульберг // Сборник материалов IX Конгресса обогатителей стран СНГ. Том I. – 2013. – С. 138–141.

49. Чантурия В. А. Влияние мощных наносекундных импульсов на технологические свойства упорных золотосодержащих продуктов и железистых кварцитов / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.В. Зубенко // Горный информационноаналитический бюллетень. – 2006. – № 8. – С. 365–373.

50. Ростовцев В. И. Теоретические основы и практика использования электрохимических и радиационных (ускоренных электронов) воздействий в процессах рудоподготовки и обогащения минерального сырья/ В.И. Ростовцев // Вестник ЧитГУ. – 2010. – № 8 (65). – 91–99.

51. Ростовцев В. И. О технологической и экономической эффективности использования немеханических энергетических воздействий при переработке труднообогатимого минерального сырья / В.И. Ростовцев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. – №4. – 145–155.

52. Бочкарев Г. Р. Совершенствование технологии обогащения руд сложного вещественного состава / Г.Р. Бочкарев, Ю.П. Вейгельт, В.И. Ростовцев // Физикотехнические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1999. – № 5. – 97–102. 53. Чантурия В. А. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанообразований, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – № 4. – С. 155–164.

54. Бунин И. Ж. Повышение эффективности флотации сульфидных минералов и труднообогатимых руд цветных и благородных металлов воздействием наносекундных электромагнитных импульсов / И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова, М.В. Рязанцева // Сборник материалов IX Конгресса обогатителей стран СНГ. – 2013. – С.127–128.

55. Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2010): материалы международного совещания. – 2010. – 556 с.

56. Алгебраистова Н. К. Использование ультразвуковой обработки для повышения качества сульфидных концентратов / Н.К. Алгебраистова, А.С. Маркова, Е.А. Бурдакова, Е.В. Мазурова // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения-2013): материалы Международного совещания. – 2013. – С. 129–130.

57. Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов, том II. – М.: МИСиС, 2011. – 138–141 с.

58. Развязная А. В. Изучение влияния микроорганизмов на поверхность минералов
/ А.В. Развязная, Н.К. Алгебраистова, Ю.Л. Гуревич, М.И. Теремова, Ю.Л. Михлин
// Журнал СФУ. Техника и технология. –2012. – № 6. – Т. 5. – С. 668–672.

59. Johnson D.B. Biomining-biotechnologies for exstracting and recovering metals from ores and waste materials / Johnson D.B. // CurrOpinBiotechnol. – 2014. – P. 24–31.

60. Surajit Das Microbian Biodegradation and Biomedediation / Surajit Das. – Elsevier, 2014. – P. 642.

61. Алгебраистова Н. К. Технологические исследования в области деградации аполярного собирателя микроорганизмами / Н.К. Алгебраистова, Ю.Л. Гуревич, И.В. Прокопьев, М.И. Теремова // Прогрессивные методы обогащения и

комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2014): материалы Международного совещания. – 2014. – С. 219–221.

62. Чантурия В. А. Современные проблемы и приоритетные направления научных исследований в области переработки минерального сырья/ В.А. Чантурия, А.П. Козлов// Материалы Российского совещания с международным участием «Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании». – М.: ВИМС. – 2018. – С. 11–15.

63. Чантурия Е. Л. Развитие теории и методов модификации технологических свойств минералов в разделительных процессах обогащения труднообогатимых руд цветных и редких металлов: автореф. дис. ... доктора технически наук: 25.00.13. – Москва, 2006. – 48 с.

64. Брагина В. И. О влиянии кристаллохимических и структурных особенностей минералов на выбор флотационных реагентов/ В.И. Брагина, Н.И. Коннова, Л.П. Пехова// Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – С. №5. – С.123-126.

65. Филиппов Л. О. Оптимизации и выбора реагентов для флотационного разделения кальциевых минералов/ Л.О. Филиппов, И.В. Филиппова, Я. Фуко, М. Бадави// «Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке» (Плаксинские чтения – 2019): материалы Международного совещания. – 2019. – С. 127–130.

66. Горбатова Е. А. Особенности оценки магнитных свойств титаномагнетитов вкрапленных руд медведевского месторождения/ Е.А. Горбатова, Б.И. Пирогов, Л.Т. Раков, М.С. Колкова// «Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке» (Плаксинские чтения – 2019): материалы Международного совещания. – 2019. – С. 64–67.

67. Chanturiyaa V. The effect of crystallochemical peculiarities of nickel sulphide minerals on flotation of copper–nickel ore// V. Chanturiya, V. Makarov, W. Forsling, D. Makarov, T. Vasil'evab, T. Trofimenkod, V. Kuznetsovc// International Journal of Mineral Processing. –2004. –V. 74. – P. 289-301
68. Глембоцкий В. А., Классен В.И.Флотационные методы обогащения [Текст]: учебник для ВУЗов / В.А. Глембоцкий, В.И. Классен. М.: Недра, 1981. С. 36 – 47. 69. Ожогина Е. Г. Роль технологической минералогии в прогнозной оценке качества минерального сырья и его глубокой и комплексной переработке/ Е.Г. Ожогина, О.Б. Котова, Е.Л. Чантурия // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. – М.: Издательский дом "Руда и Металлы", 2008. – С.35-52.

70. Котова О. Б. Междисциплинарность технологической минералогии как основа инноваций в освоении труднообогатимого минерального сырья / О.Б. Котова, Е.Г. Ожогина, А.А. Рогожин// Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2013): Материалы Международного совещания. – 2013. – С. 12-15

71. Козлов А. П. Современные методы минералого-технологических исследований – основа прогнозирования и разработки высокоэффективных технологий обогащения нетрадиционного минерального сырья/ А.П. Козлов// Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья. Материалы Международного совещания «Плаксинские чтения-2012». – 2012. – С.16–18

72. Ожогина Е. Г. Технологическая минералогия в решении проблем

Комплексного освоения полезных ископаемых/ Е.Г. Ожогина, А.А. Рогожин// Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов -на ранних стадиях геологоразведочных работ. – Петрозаводск. – 2006. – С. 17-21

73 . Xing-Wu Liu Mossbauer spectroscopy of iron carbides: from prediction to experimental confirmation/ Xing-Wu Liu, Shu Zhao, Yu Meng, Qing Peng, Albert K. Dearden, Chun-Fang Huo, Yong Yang, Yong-Wang Li & Xiao-Dong Wen // Scientific Reports. -2016. - Vol. -6. - P. 1-10

74. Королёв Н. А. Использование технологической минералогии при разработке схем обогащения руд / Н.А. Королёв, М.К. Венгер, И.А. Королёв, А.А. Возная//

Вестник Сибирского государственного индустриального университета № 1 (23). – 2018. – С. 27–31

75. Уткин Н. И. Производство цветных металлов / Н.И. Уткин. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 442 с.

76. Червоный И. Ф. Цветная металлургия Украины. Том 1. Ч.1. Металлы и их классификация, обогащение руд цветных металлов, легкие цветные металлы / И.Ф. Червоный, В.Н. Бредихин, В.П. Грицай. – Запорожье: ЗГИА, 2014. – 380 с.

77. Ставский А. П. Минеральное сырье: от недр до рынка: в 3-х т. – Т.2 Цветные металлы: алюминий, медь, никель, олово, свинец, цинк / А.П. Ставский. – М.: Научный мир, 2011. – 496 с.

78. Добровольская М. Г. Свинцово-цинковое оруденение/ М.Г. Добровольская. – М.: Наука. – 1989

79. Годовиков А.А. О примесях серебра, висмута и сурьмы в галените // Геология рудных месторождений. – 1966. – Т. 8. – № 2. – С. 59–66.

80. Мозгова Н. Н. Об отражательной способности, микротвердости и термоЭДС галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута / Н.Н. Мозгова// Геология рудных месторождений. – 1966. – № 3. – С. 63–71

81. Ненашева С. Н. Экспериментальное исследование природы примесей серебра,
сурьмы и висмута в галените/ С.Н. Ненашева. – Издательство Наука. – 1975. – 123
с.

82. Ескенази Г. Геохимия галлия в некоторых месторождениях Маданского рудного поля/ Г. Ескенази, Ю. Христова // Геохимия, минералогия и петрология. – 1975. – Т. 3. – С. 3–15

83. Еникеев М. Р. Минералого-геохимические особенности генезиса свинцовоцинкового оруденения Алтын-Топканского рудного поля/ М.Р. Еникеев // Узб. геол. журнал. – 1975. – № 3. – С. 29-35

84. Hook H.J. Van The ternary system AgSbS2-PbS-Bi2S3 // Economic Geology. – 1960.– Vol.75. – P. 759–788

85. Bethke P. M. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals/ P.M. Bethke, P.B. Barton // Economic Geology. – 1971.– Vol. 66.– P. 140–163

86. Dangic Adam Minor element distribution between galena and sphalerite as a geothermometer - application to two lead-zinc ares in Jugoslavia // Economic Geology. – 1985.– Vol. 80.–P. 180–183

87. Hall W. E. Fractionation of minor elements between galena and sphalerite, Darwin lead - silver-zine mine Inyo Country, California, and its significance in geothermometry/
W.E. Hall, H.J. Rose, F. Simon// Economic Geology. – 1971.– Vol. 66.– P. 602–606

88 . Fryklund V. C. Geochemistry of sphalerite from the star mine, coeur d'alene district, Idaho/ Fryklund, V.C., Fletcher, J.D.// Economic Geology. – 1956.– V.51 (3). – P. 223– 247

89. Buzatu A. The determination of the Fe content in natural sphalerites by means of Raman spectroscopy/ A. Buzatua, N. Buzgara, G. Damiana, V.Vasilachec, A. Apopeia// Vibrational Spectroscopy. – 2013. – V. 68. – P. 220–224

90. Bocharov V. A. The role of iron and its compounds in processes of enrichment of sulfide ores of non-ferrous and noble metals/ V.A. Bocharov, V.A. Ignatkina// Russian Journal of Non-Ferrous Metals. $-2007. - N_{\odot} 5. - P. 313-321.$

91 . Chareev D. A. Single-crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness/ Dmitriy A. Chareev, Valentin O. Osadchii, Andrey A. Shiryaev, Alexey N. Nekrasov, Anatolii V. Koshelev, Evgeniy G. Osadchii // Phys Chem Minerals. – 2017. – P. 287–296

92. Solecki J. Copper ion activation of synthetic sphalerites with various iron contents/
J. Solecki, A. Komosa, J. Szczypa// International Journal of Mineral Processing. – 1979.–
Vol.6 (3). – P. 221–228.

93. Chen Ye The influence of the impurities on the flotation behaviors of synthetic ZnS/
Ye Chen, Jianhua Chen, Lihong Lan, Meijing Yang// Minerals Engineering. – 2012.–
Vol. 27–28.– P. 65–71

94 . Boulton A. Effect of iron content in sphalerite on floatation/ A. Boulton, D. Fornasier,
J. Ralston // Minerals Engineering. 2005. – V. 18. – P. 1120–1122

95 . Xie K. Q. Kinetic studyon pressure leaching of high iron sphalerite concentrate/ K.Q. Xie, X.W. Yang, J.K. Wang, J.F. Yan, Q.F. Shen // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2007.– Vol. 17.– P.187–194

96 . Elgersma F. Simultaneous dissolution of zincferrite and precipitation of ammonium jarosite/ F. Elgersma, G.J. Witkamp, G.J.V. Rosmalen// Hydrometallurgy. –1993.–№1.– P. 23–47.

97 . Leclerc N. Hydrometallurgical extraction of zinc fromzinc ferrites/ N. Leclerc, E. Meux, J.M. Lecuire// Hydrometallurgy. – 2003.– № 70.– P. 175–183.

98. Бетехтин А. Г. Минералогия/ А.Г. Бетехтин. – М.: Государственное издательство геологической литературы. –1950. –956 с.

99. Нестерова Ю. С. О химическом составе сфалеритов/ Ю.С. Нестерова// Труды минералогического музея. – Выпуск 11. – 65–102

100. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. – Москва Издательство Иностранной Литературы. – 1962. – 1142 с.

101 . Scott S. D. Sphalerite Geothermometry and Geobarometry/ S. D. Scott, H.L. Barnes// Economic Geology. – 1971. –Vol. 66. – P. 653–669

102 . Barton P. B. Jr. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system/ P.B.Jr. Barton, P. Toulmin, III. – Economic Geology. – 1966. –Vol. 61. – P. 815–849.

103. Плотникова А. А. Структурно-технологические характеристики сфалерита в свинцово-цинковых рудах Горевского месторождения / В.И. Брагин, Ю.В. Князев// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2019. – №6. С. – 152–164.

104. Рябой В. И. Применение селективного собирателя при флотации медноцинковых руд/ В.И. Рябой, К.М. Асончик, В.Н. Полькин, Л.М. Полтавская// Обогащение руд. – 2008. – №3. – С. 20–22.

105 . Szczypa J. Effect of surface oxidation and iron contents on xanthate ions adsorption of synthetic sphalerites/ J. Szczypa, J. Solecki, A. Komosa // International Journal of Mineral Processing. – 1980.– V.7 (2). – P. 151–157.

106. Со Ту Повышение эффективности флотации сфалерита из медно-цинковых руд тиольными собирателями на основе анализа кинетики и фракционной селективности минерализации воздушно-дисперсной фазы: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 25.00.13/ Со Ту. – Москва, 2016. –111 с.

107 . Zielinski P.A. Preferential deportment at low-iron sphalerite to lead concentrates/
P.A. Zielinski, K.A. Larson, A.W. Stradling// Minerals Engineering. – 2000. – Vol.13. –
P. 357–363

108. Carolyn I. Pearce Electrical and Magnetic Properties of Sulfides/ Carolyn I. Pearce, Richard A.D. Pattrick, David J. Vaughan // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2006. – Vol. 61. – P. 127–180

109. Keys J. D. Iron-Iron Interaction in Iron-Containing Zinc Sulfide/ J. D. Keys, J. L.
Horwood, T. M. Baleshta, L. J. Cabri, D. C. Harris// Can.Mineral. – 1968. – Vol. 9. – P.
453

110. Jan Sloboda Magnetic Techniques for the Treatment of Material / Jan Sloboda// Springer Science, 2004

111. Gaudin, A. Magnetic separation of sulphide minerals/ A. Gaudin, H. Spedden// Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. – 1943. – Vol. 153. – P. 563–575

112. Gunter, C.G. Electro-magnetic ore separation. – Hill publishing company, New York. – 1909. – P. 193

113 . Jirestigand J. Magnetic separation of sulphide/ J. Jirestigand, E. Forssberg // Miner.
Metall. Proc. – 1993. – № 11. – P. 176

114 . Soobok Jeong Pre-Concentration of Iron-Rich Sphalerite by Magnetic Separation/ Soobok Jeong, Kwanho Kim// Minerals. – 2018. – №8. – Р. 1–13

115. Бочаров В. А. Технологическая оценка основных направлений комплексной переработки упорных полиметаллических руд и продуктов/ В.А. Бочаров, Т.И. Юшина, В.А. Игнаткина, Л.С. Хачатрян, Е.Л. Чантурия, А.А. Вишкова. – Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014 Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014 Горный информационно-аналитический бюллетень. – №12. – С. 81–91

116. M.F. Young Developments in Milling Practice at the Lead/Zinc Concentrator of Mount Isa Mines Limited from 1990// M.F. Young, J.D. Pease, N.W. Johnson, P.D. Munro// Developments in Milling Practice etc. – 1997. – 20 p.

117 . Enderle U. Stirred Mill Technology for Regrinding McArthur River and Mount Isa Zinc/Lead Ores / U. Enderle, P. Woodall, M. Duffy, N.W. Johnson// XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany. – 1997.– Vol. 2.– P. 71–78

118. Изучение обогатимости свинцово-цинковых руд Озерного месторождения [Электронный ресурс] // Дискуссионный научный клуб Наука НИТУ «МИСиС»: Портал науки – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – Режим доступа: <u>http://science.misis.ru/ru/istoriy-uspeha/7117/</u>

119. Брагина В. И. Флотационные методы обогащения: учебное пособие по циклу лабораторных работ для студентов специальности 130405.65 «Обогащение полезных ископаемых» / сост. В.И. Брагина, В.И. Брагин, Л.П. Пехова. – Красноярск: ИПК СФУ,2010. – 78 с.

120. Ручкин Г. В. Свинцово-цинковые месторождения Востока России/ Г.В. Ручкин, В.Д. Конкин// Руды и металлы. – 2010. – №1. – С. 82–91

121. Акимова А. В. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 г.»/ А.В. Акимова, Н.А. Василькова, Л.А. Дорожкина, И.В. Егорова и др.// Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – Москва. – 2016. –341 с.

122. Кузнецов В. В. Горевское цинково-свинцовое месторождение/ В.В. Кузнецов,
В.Г. Пономарев, В.А. Акимцев// Геология рудных месторождений. – 1990. – Т.32.
– №5. – С 3–28

123. Ручкин Г. В. Минерагения пассивных окраин и шельфов окраинных морей / Г.В. Ручкин, В. Д. Конкин// Минерагения осадочных бассейнов континентов и периконтинентальных областей. – М.: МПР, Геокарт. – 1998. –С. 314–424

124. Макаров И. В. Опыт использования горно-геологической системы Micromine при оценке экономической эффективности отработки Горевского свинцовоцинкового месторождения/ И.В. Макаров, В.А. Пронский// Journal of Siberian Federal University. Engineering&Technologies. – 2013. – №4. – С. 374–386

125. Кузнецов В. А. Генетическая минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири/ В.А. Кузнецов. – Новосибирск: Наука. – 1984. –194 с.

126. Шерман М. Л. Горевское свинцово цинковое месторождение/ М.Л. Шерман// Геологические исследования в Красноярском крае и Тувинской АССР. –Кызыл: Тувин. Кн. Изд-во. –1968. –С.32–38

127. Кузнецова Т. Минеральные типы руд месторождений колчеданного семейства/Т. Кузнецова. – Москва. – 9 с.

128. Кармазин В. В. Магнитные, электрическиеиспециальные методы обогащения полезных ископаемых: учебник для вузов. Т.1. Магнитные и электрические методы обогащения полезных ископаемых / В.В. Кармазин, В. И. Кармазин. – М.: Издательство Московского государственного горного университета. – 2005. – 669 с.

129 . Пелевин А. Е. Магнитные и электрические методы обогащения. – Екатеренбург: Издательство УГГГА. – 2004. – 157 с.

130. Загирняк М. В. Магнитные сепараторы. Проблемы проектирования: моногр. / М.В. Загирняк, Ю. А. Бранспиз, И.А. Шведчикова. – К.: Техніка. – 2011. – 224 с. 131. Тагунов Е. Я. Расчет магнитного поля в рабочей области высокоградиентного барабанного шарикового сепаратора на постоянных магнитах / Е.Я. Тагунов, П.Е. Тагунов, В.В. Кармазин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – №2. – С. 106–111.

132. High gradient magnetic separators Continuous HGMS [Электронныйресурс] // Brochure No. 2578-12-10-ESBL/ Sala-English Metso. – 2015. – Режим доступа: https://www.metso.com/globalassets/saleshub/documents---episerver/hgms_continuousbrochure_en_lr.pdf

133. SLon vertically pulsating highgradient magnetic separator [Электронныйресурс] //www.outotec.com.–Режимдоступа:

https://www.outotec.com/globalassets/products/physical

separation/ote_slon_vertically_pulsating_high-gradient_magnet_separator_eng.pdf

134. Богданов О. С. Справочник по обогащению руд. Том 2. Основные процессы /
О.С. Богданов. – М.: Недра. – 1983. – 382 с.

135. Соболев В. И. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические

методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.И. Соболев Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – 18 с.

136. ARL QUANT'X [Электронный ресурс] // Каталог ГК "Термо Техно". – Режим доступа:https://thermotechno.ru/catalog/327/394/

137. Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В. К. Трунов. – Издательство Московского университета. – 1976. – 18 с.

138. Хабас Т. А. Рентгенофазовый анализ Методические указания к выполнению лабораторных и самостоятельных работ по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» «Физика и химия твердого тела», «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллическая технология тугоплавких неметаллическая технология тугоплавких неметаллическая технология тугоплавких неметаллическая технология и силикатных материалов» и магистрантов направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» / Т.А. Хабас, Т.В. Вакалова, А.А. Громов, Е.А. Кулинич. – Томск, изд. ТПУ. – 2007. – 40 с.

139 . Мастеров В. Ф. Мёссбауэровская спектроскопия/ В.Ф. Мастеров// Соросовский образовательный журнал. – 1998. –№8. – С. 82–87

140 . Лукашова M. B. **TESCAN** TIMA система автоматического минералогического анализа [Электронный ресурс] / М.В. Лукашова // Годичное собрание PMO Федоровская сессия. 2014. Режим И доступа: http://www.minsoc.ru/FilesBase/2014-1-13-0.pdf.

141. ТМ 3000 Tabletop Microscope [Электронный ресурс] // Промкаталог. – Режим доступа: http: // xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/ Public Documents/ 1101454.pdf

142. Hitachi Tabletop Microscope 3000 [Электронныйресурс] // Brochure HTD. –Режимдоступа:https://www.hitachi-hightech.com/file/us/pdf/library/literature/TM3000-TableTopSEM-BrochureHTD-E188Q.pdf

143 . Плотникова А. А. Повышение сортности свинцовых концентратов магнитными методами / В.И. Брагин // Цветные металлы. – 2018. – №12. – С. 21-26.

144 . Глумова А. А. Совершенствование технологии обогащения полиметаллических руд на основе применения сочетаний реагентов-собирателей / В.И. Брагин, Е.А. Бурдакова, И.И. Бакшеева, А.А. Кондратьева// Горный Информационно аналитический бюллетень. – 2013. – №8. – С. 34–39.

145. Глумова А. А. О возможности селекции свинцово-цинкового концентрата магнитным методом / А.А. Глумова, И.А. Сятойкина // Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска [Электронный ресурс] № заказа 2394/отв. ред. О.А.Краев - Красноярск: Сибирский федеральный университет. – 2013.

146. Morice J.A. Mössbauer studies of iron sulphides / J.A. Morice, L.V.C. Rees and D.T. Rickard// Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. –1969. –Vol. 31. –P. 3797-3802 147. Kondoro J.W.A. Mössbauer study of vacancies in natural pyrrhotite // Journal of Alloys and Compounds 289. – 1999. – P. 36–41

148. Gil P.P. X-ray diffraction, infrared and Mössbauer studies of Fe-rich carbonates/
P.P. Gil, A. Pesquera, F. Velas// Eur. J. Mineral. – 1992. –Vol. 4. – P. 521–526

149. F. Di Benedetto Short-range order of Fe2+ in sphalerite by Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility/ F. Di Benedetto, G.B. Andreozzi, G.P. Bernardini, M. Borgheresi, A. Caneschi, C. Cipriani, D. Gatteschi, M. Romanelli // Phys. Chem. Minerals 32. – 2005. – P. 339–348

150. Xiao Chen Mössbauer spectroscopic characterization of ferrites as adsorbents for reactive adsorption desulfurization/ Xiao Chen, Kaixin Zhu, M.A. Ahmed, Junhu Wang, Changhai Liang// Chinese Journal of Catalysis. –2016. –Vol. 37. –P. 727–734

151. Gerard A. Fe2+ impurities, isolated and in Pairs, in ZnS and CdS studied by the Mössbauer effect/ A. Gerard, P. Imbert, H. Prange, F. Varret, M.Wintenberger// Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. –Vol. 32. – P. 2091–2100

152. Kjekshs A. The Significance of pi Back-bonding in Compounds with Pyrite, Marcasite, and Arsenopyrite Type Structures/ A. Kjekshs, D. G. Nicholson //Acta Chemica Scandinavica. – 1971. – Vol. 25. – P.866–876 153. Schmid-Beurmann P. 57Fe-Moessbauer spectra, electronic and crystal structure of members of the CuS2-FeS2 solid solution series/ Peter Schmid-Beurmann, Werner Lottermoser// Physics and Chemistry of Minerals. – 1993. – Vol.19. – P. 571–577

154. Miyahara S. Magnetic properties of FeS2 and CoS2/ Syôhei Miyahara, Teruo Teranishi// Journal of Applied Physics. – 1968. – Vol.39. – P. 896–897

155 . Патент РФ № 2702309. Способ флотационно-магнитного обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд/ А.А. Плотникова, В.И. Брагин/ Опубликовано 07.10.2019. Бюллетень № 28.

156 . Israelachvili J. N. Measurement of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solution in the Range 0-100 nm. / Israelachvili J.N., Adams G.E. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1978. – 74. – P. 975–1001.

157. Wood J. How Long Is the Long-Range Hydrophobic Attraction / Wood J., Sharma R. // Langmuir. – 1995. – 11. – P. 4797–4802

158. Vinogradova O. I. Slippage of Water over Hydrophobic Surfaces. // Int. J. Miner. Process. – 1999. – 56. – P.31–60

159. Иевлева В. В. Гидрофобные взаимодействия в водных суспензиях электропроводящих частиц/ Иевлева В.В., Пчелин В.А., Ямпольский Б.Я. // Коллоидный журнал. - 1975. – 37. – № 5. – С. 866–870

160. Вигдергауз В. Е. Флокуляция шламов сульфидных минералов гидрофобным полимером/ Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Степанов С.А. и др. // Физикотехнические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2000. – №5. – С. 103– 108.

161. Вигдергауз В. Е. Роль гидрофобных взаимодействий при сульфидной флотации// Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – №9. – С. 382–387

162. Rubio J., Kitchener J.A. New Basis for Selective Flocculation of Mineral Slimes // Trans. Inst. Min. and Met. Sec. C. – 1977. – V.86. – Sept. – P. C97–C100.

163. Bulatovic and Wyslouzil, 1993

164. Lane G.S., Richmond G.D. Improving fine particle flotation selectivity at Hellyer. Proceed XVIII International Mineral Processing Congress. –1993. –P. 897–904 165. Lu et all., 1994

166. Koh P. T. L., Andrews J. R. G., Uhlherr P.H. T. Floc-size distribution of scheelite treated by shear-flocculation// International Journal of Mineral Processing. – 1986. –V. 17. – P. 45–65.

167. Wang Q., Heiskanen K. Dispersion selectivity and heterocoagulation in apatitehematite-phlogopite fine particle suspensions I. Dispersion of single minerals// International Journal of Mineral Processing. – 1992. –V. 35. – P. 121–131.

168. Hu Y., Yu M. Production and Processing of Fine Particles// Can. Inst. Min. Metall. –1988. – P. 353–362.

169. Wei D., Wei K., Qiu J. Hydrophobic agglomeration and spherical agglomeration of wolframite fines // International Journal of Mineral Processing. – 1986. – V. 17. – P. – 261–271.

170. Song S., Lu S. Hydrophobic flocculation of fine hematite, siderite, and rhodochrosite particles in aqueous solution// Journal of Colloid and Interface Science. -.1994. - V. 66. - 35-42.

171. Lu S., Ding Y., Guo J. Kinetics of free particle aggregation in turbulence //Adv. Colloid Interface Science. – 1998. – V. –78, 197–235

172. Bulatovic and Selter, 1989

173. Skvarla J., Kmet S. Influence of wettability on the aggregation of fine minerals// International Journal of Mineral Processing. – 1991. – V. 32– P. 111–131

174. Shaoxian Song Hydrophobic Flocculation of Galena Fines in Aqueous Suspensions/ Shaoxian Song, Alejandro Lopez-Valdivieso, Juan Luis Reyes-Bahena, Hugo Israel Bermejo-Perez, Trassy Olev// Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V. 227. – P. 272–281

175. Song S. Floc flotation of galena and sphalerite fines/ S. Song, A. Lopez-valdivieso,

J. L. Reyes-Bahena I, C. Lara-Valenzuela//Minerals Engineering. – 2001. – V. 14. – №1. – P. 87–98

176. Jirestig J. A. Dispersion of flotation concentrates before magnetic separation/ J.A. Jirestig, K.S.E. Forssberg Minerals Engineering. – 1995. – V. 7. – № 12. – P.1505-1516

177. Деркач В. Г. Специальные методы обогащения полезных ископаемых/ В.Г. Деркач, П.А. Копычев. – М.: Недра, 1966. – 338 с.

178. Барский Л. А. Критерии оптимизации разделительных процессов/ Л.А. Барский, И.Н. Плаксин. – М.: Наука, 1967 – 215 с.

179. Соколова В. П. Использование дефлокуляции и предварительной гидрофобной флокуляции для повышения эффективности магнитного обогащения тонковкрапленных магнетитовых кварцитов / В.П. Соколова // Збагачення Корисних Копалин. – 2014. – Вип. 56 (97). – С. 1– 9.



Приложение Б

«УТВЕРЖДАЮ» Заместитель исполнительного директора по вопросам качества и сбыта ООО «Неровигарский обогатительный комбинат» Т.В. Скоторенко AKT

о проведении испытаний на руде Горевского месторождения

Настоящим актом подтверждается, что в период 11.05.2012-05.09.2013 гг. аспирантом Института Цветных Металлов и Материаловедения Сибирского Федерального Университета на кафедре обогащения полезных ископаемых были выполнены исследования в рамках договора №30550 по теме «Исследование возможности повышения технологических показателей обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения».

В частности, проводились исследования магнитным методом обогащенияна концентратах и хвостах текущей переработки, а также на коллективных концентратах, выделенных из руды в ходе выполнения исследований. Испытания высокоградиентной магнитной сепарацией (ВГС) показали эффективность ее использования с целью селекции галенита от сфалерита и сидерита. Было установлено, что при ВГС фабричных свинцовых концентратов в немагнитную фракцию удается сконцентрировать богатый свинцовый продукт с содержанием свинца до 78 %, что позволяет рассматривать этот процесс как возможный способ доводки свинцовых концентратов до высоких кондиций. ВГС фабричных концентратов позволяет незначительно поднять качество цинкового концентрата в магнитном продукте, в основном за счет удаления сростков сфалерита и галенита. ВГС коллективных концентратов при напряженности поля 880 кА/м с предварительной пропаркой материала с сернистым натрием при температуре 75° С в течении 30 минут показала, что магнитный метод обогащения можно использовать для селекции свинцового концентрата. При этом в немагнитном продукте содержание свинца по сравнению с исходным увеличивается в 1,86 раз.

Полученные результаты были рассмотрены на научно-техническом совете в рамках обсуждения результатов работ по указанному договору № 30550. достигнутых на Новоангарском обогатительном комбинате результатов. Полученные показатели при выполнении лабораторных исследований являются основанием для проведения

159

дальнейших работ с целью развития производства обогатительной фабрики Новоангарского обогатительного комбината.

Исполнители:

Руководитель научной работы

Брес В. И. Брагин Fruced А.А. Плотникова

Аспирант кафедры ОПИ ИЦМиМ СФУ

ПРИЛОЖЕНИЕ В



А К Т ВНЕДРЕНИЯ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС

Настоящим актом подтверждается, что материалы диссертационной работы А.А. Плотниковой по теме: «Разработка комбинированной флотационно-магнитной схемы обогащения свинцово-цинковой руды» внедрены в учебный процесс института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» по дисциплинам «Технологическая минералогия», «Магнитные, электрические и специальные методы обогащения», «Лабораторный практикум».

Директор Института цветных металлов

и материаловедения

Заведующий кафедрой «Обогащение полезных ископаемых»

В.Н. Баранов

В.И. Брагин

Исполнитель: Плотникова А.А. Тел.+ 7 913 580 26 07 e-mail: alena_plotnikova_0909@inbox.ru