

УДК 622.7

**ФЛОТИРУЕМОСТЬ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ СУЛЬФИДОВ
МОЛИБДЕНА И СУРЬМЫ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

В. А. Игнаткина, А. А. Каюмов, Н. Д. Ергешева, П. А. Чернова

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: woda@mail.ru, Ленинский проспект, 4, стр. 1, 119049, г. Москва, Россия*

Изучены мономинеральные выделения молибденита и стибнита методами беспенной флотации, адсорбции, ИК-спектроскопии, включая метод МНПВО и потенциометрии. Исследованы ионогенные сульфгидрильные собиратели при концентрации 10^{-4} моль/л в диапазоне pH 2–12 — бутиловый ксантогенат, диизобутиловый дитиофосфат, диизобутиловый дитиофосфинат, диэтилдитиокарбамат натрия. Среди неионогенных соединений — дизельное топливо и О-изопропил N-метилтиокарбамат. Молибденит имеет более высокую флотоактивность, чем стибнит, при индивидуальном применении собирателей в диапазоне pH 4.5–8.0. Стибнит активнее флотируется диизобутиловым дитиофосфатом, молибденит — дизельным топливом. Установлена общая критическая концентрация модификаторов H_2O_2 и $Na_2S_2O_3$, равная $4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при которой флотоактивность молибденита и стибнита минимальная. Различные формы сорбции ионогенных сульфгидрильных собирателей подтверждены ИК МНПВО-спектроскопией. Экспериментально продемонстрирована анизотропность минеральных электродов Sb_2S_3 и MoS_2 , изготовленных по спайности и перпендикулярно спайности слоев кристаллической решетки. Соотношение зерен трудноокисляемых сульфидов, разрушенных по спайности либо в ином направлении к спайности, изменяет технологические свойства молибденита и стибнита.

Молибденит, стибнит, флотирруемость, сульфгидрильные собиратели, неионогенные собиратели, тиосульфат натрия, пероксид водорода, окислительно-восстановительные условия, смачиваемость, поверхностные соединения

DOI: 10.15372/FTPRPI20230114

Сурьма и молибден входят в перечень основных видов стратегического минерального сырья России [1], к критическим металлам в Европейском сообществе и в США. Россия в достаточной мере обеспечена молибденовыми и сурьмяными месторождениями, но руды труднообогатимые, металлургическая переработка низкорентабельная, поэтому потребности в молибдене и сурьме компенсируются за счет экспорта [2, 3]. Флотация — основной процесс промышленной переработки молибденосодержащих и золотосурьмяных сульфидных руд.

Молибден используется в черной металлургии в качестве легирующей добавки при выплавке стали. Основной промышленный сульфидный минерал молибденит (MoS_2) достаточно часто содержит рений, селен в виде изоморфной примеси, которые востребованы высокотехнологичными производствами. Основные производители молибдена по убыванию: Китай, страны Латинской Америки, США. Молибденит, имея отличные флотационные свойства от других сульфидов, может экономически выгодно извлекаться из медно-порфировых руд аполярными соединениями при исходной массовой доле молибдена в руде от 0.01 % [4, 5].

Молибденит относится к природногидрофобным минералам, поскольку в кристаллической решетке присутствуют ковалентные связи между атомами Mo и S и вандер-ваальсовыи связи между слоями. При измельчении основная его доля расщепляется по слоям, связанным молекулярными силами, в виде чешуек или листовидных частиц. Преимущественный разрыв связей S–S способствует образованию гидрофобных граней (плоскостей) зерен минерала. Подчиненно разрыв прочных ковалентных связей Mo–S приводит к окислению и гидрофиллизации ребер (торцов) частиц молибденита. Его флотоактивность определяется соотношением гидрофобных граней к гидрофильным ребрам при механическом разрушении минеральных ассоциаций руд [4–6]. Так создаются предпосылки для выбора собирателя флотации молибденита на качественном уровне. В основном используются неионогенные углеводородные масла (аполярные соединения), закрепляемые на гранях минерала. Образование активных центров на поверхности молибденита с избыточной поверхностной энергией способствует взаимодействию с неионогенными сульфгидрильными собирателями, содержащими в молекуле полярные атомы S, O, N и двойные связи, а также с ионогенными сульфгидрильными собирателями.

Свежеизмельченный молибденит в слабощелочной среде не флотируется ионогенными сульфгидрильными собирателями, а молибденит, находящийся на воздухе некоторый период, может быть сфлотирован ионогенными сульфгидрильными собирателями и продуктами их окисления [5, 7]. Появление окисленных центров (MoO_3) на ребрах минерала ухудшает его природную флотоактивность за счет коадсорбции окисленных соединений из пульпы, которые повышают смачиваемость поверхности и приводят к структурированию гидратного слоя воды. На поверхности молибденита в воде за счет окисления и гидролиза образуются ионные формы $\text{HMoO}_4^- / \text{MoO}_4^{2-}$, снижающие его природную флотоактивность. Именно наличием окисленных анионов молибдена объясняется отрицательный электродный потенциал минерального электрода в большинстве научных публикаций (–17...–121 мВ при pH 4–12). В то же время молибденитовый электрод, изготовленный на основе грани {0001}, демонстрирует положительные значения электродного потенциала в кислой среде до pH 10, затем отрицательные [5, 8].

Поверхность молибденита достаточно чувствительна к примесному составу жидкой фазы, а также к коллоидным частицам силикатов. Наибольшее депрессирующее действие на его флотоактивность оказывают соли жесткости, образующие в щелочной среде гидрофильные гидроксиды магния и кальция. Кальций способствует образованию на поверхности повелита, который не флотируется аполярными или сульфгидрильными собирателями. Наличие в морской воде значительных концентраций магния (1300 мг/л), даже в большей степени, чем кальция (400 мг/л), вызывает депрессию молибденита в области pH > 9.5, нивелируя положительное влияние электролита NaCl (0.6 моль/л). В [2, 5–11] отмечается ухудшение результатов флота-

ции медных минералов и особенно молибденита из медно-порфировых руд в морской воде, по сравнению с пресной. Молибденит депрессируется гидроксидами поливалентных металлов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др. Анионный состав жидкой фазы от использованных в исследованиях солей намного слабее влияет по сравнению с катионами.

Наличие окисленных центров на поверхности молибденита обеспечивает закрепление производных углеводов (КМЦ, крахмал, гуаровые кислоты, вытяжки из растительного сырья) и жидкого стекла, приводя к значительному снижению природной гидрофобности молибденита либо гидрофобизирующего действия собирателя [4, 7].

Визуализация поверхности молибденита с применением туннельной микроскопии показала крайнюю неоднородность размеров его плоскостей вплоть до наноразмерных структур при их срастании, что образует уступы слоев граней и натечные структуры на поверхности минерала [6].

На флотоактивность молибденита существенно влияет размер частиц. В [4, 5, 12–14] показано, что частицы молибденита < 15 мкм резко снижают свою флотоактивность. Кроме того, тонкий и тонкоизмельченный молибденит, обладающий адгезионными свойствами, “обмазывает” поверхность других минералов, снижая контрастность при флотационном разделении от сульфидов меди и железа. Ультратонкие частицы (< 10 мкм) гидрофобных минералов могут быть селективно сфокусированы оксиэтилированными полимерами $(-CH_2CH_2O)_n$. Лабораторными тестами выявлено, что при пенной флотации оксиэтилированные полимеры при расходе 5–10 г/т в присутствии электролита 0.01 моль/л NaCl повышают извлечение ультратонких частиц молибденита на 30 % (условия флотации: pH 9, дизельное топливо 50 г/т, пенообразователь МИБК 25 г/т) [12, 13].

В [14] предлагается повысить извлечение ультратонких зерен молибденита за счет применения нанопузырьков кавитации, достигаемое в установке с газонасыщением жидкой фазы под давлением, последовательное смешение газовой смеси с частью суспензии узких классов молибденита в трубке Вентури, затем в смесителе всей минеральной суспензии с последующей подачей в камеру механической флотомашин. Отмечено агрегирование ультратонких частиц молибденита при более значительных концентрациях керосина 100 мг/л и МИБК 60 мг/л, чем при стандартном реагентном режиме. В [14] отсутствует сравнение ультратонких частиц молибденита с поведением ультратонких частиц сульфидов меди, талька, от которых требуется селективное отделение.

В [5] при измерении краевого угла смачивания отмечена анизотропность плоскостей и ребер к смачиванию водой. Предполагается, что анизотропность плоскостей молибденита к смачиванию затрудняет получение корректных результатов измерения электрокинетического потенциала, как правило, получают значения, лежащие в отрицательной области при pH 2–12.

Применение в цикле селекции коллективного Cu–Mo-концентрата реагента Фентона в щелочной среде (pH 9) для подавления сульфидов меди рассмотрено в [15]. На результаты разделения влияют продолжительность контакта, концентрации пероксида и сульфата железа. При одинаковых условиях эксперимента (концентрация пероксида 10^{-3} моль/л, кондиционирование в течение 4.5 ч) халькопирит ожидаемо подавляется пероксидом значительно больше молибденита. При использовании 2 % пероксида извлечение молибденита выше, чем с 0.5 % H_2O_2 . Реагент Фентона, получаемый при добавке сульфата железа (концентрация 10^{-4} моль/л) к пероксиду (концентрация 10^{-3} моль/л), позволяет селективно достичь более существенного снижения

извлечения халькопирита. Добавка железа уменьшает продолжительность обработки с 4.5 ч до 5 мин; избыточная продолжительность до 1 ч снижает извлечение молибдена в молибденовый концентрат. Экономическая целесообразность использования реагента Фентона в щелочной среде обоснована меньшей продолжительностью процесса подавления сульфидов меди, отсутствием тепловой обработки. В сравнительных опытах при использовании восстановителя NaHS в селективной коллективной Cu–Mo-концентрата извлечение молибденита выше на 10–20 % по сравнению с пероксидом.

Опыт масштабирования применения отработанного в лабораторных условиях режима H_2O_2 для разделения коллективного медно-пиритного концентрата на одной из обогатительной фабрик Урала не был успешным вследствие изменчивости минеральных фаз меди (прежде всего теннантита и халькопирита) и невозможности поддержания требуемой концентрации пероксида из-за разной устойчивости к окислению сульфидов меди и побочных химических реакций в жидкой фазе пульпы [16].

Стехиометрическая массовая доля (Mo) в молибдените 59.94 %, в кондиционных флотационных молибденовых концентратах массовая доля молибдена меняется от 45 (КФМ 4) до 51 % (КФМ 1), нормируются примеси SiO_2 (12–5 %), As (0.07–0.04 %), Sn (0.07–0.03 %), P (0.05–0.03 %) и Cu (2.5–0.4 %) [17]. Для достижения требуемого качества молибденового концентрата необходимое число перечистных операций флотации составляет 7–14.

Стибнит, или антимонит (Sb_2S_3), также относится к группе природногидрофобных минералов и веществ (графит, сера, тальк, молибденит, уголь и др.). Сурьма имеет широкий спектр применения от огнеупорных изделий до косметологии. Главный производитель сурьмы — Китай, производится в Боливии, России, Австралии и в других странах. Достаточно часто стибнит в месторождениях ассоциирован с золотом.

Кристаллохимическая структура стибнита ленточная, состоит из двух связанных цепочек, в которых атомы сурьмы, располагаясь в узлах ромбической структуры, связаны с серой $Sb-S-Sb-S$ ковалентными связями. Спайность плоскости $\{010\}$ существует благодаря слабым вандер-ваальсовым связям между цепочками S–S. При механическом разрушении по спайности образуются гидрофобные участки поверхности, при разрыве ковалентной связи $Sb-S$ — окисленные центры, проявляющие гидрофильные свойства. Флотационное поведение стибнита более сложное, чем молибденита. Антимонит может быть сфлотирован аполярными соединениями, неионогенными и ионогенными сульфгидрильными собирателями или одним пенообразователем. Флотоактивность стибнита ионогенными сульфгидрильными собирателями повышается после предварительной активации нитратом свинца [18–20].

В [18] проанализированы результаты флотации мономинеральных фракций стибнита ксантогенатами с разной длиной и строением углеводородного радикала, пенообразователем в ряде опытов активатора (нитрата свинца) и выявлена следующая закономерность: стибнит слабо флотируется в кислой области при pH менее 3; наилучшая флотация отмечена при pH 3.0–5.5; стибнит может быть сфлотирован при добавке активатора при pH 6.5–10.0; флотоактивность прекращается при pH > 10. Естественный краевой угол смачивания достаточно стабилен при pH до 6 и составляет 30–44°. Обработка активатором, затем собирателем повышает краевой угол смачивания до 86°. Электрокинетический потенциал на всем диапазоне pH располагается в отрицательной области. Стибнит в щелочной среде практически не флотируется ионогенными сульфгидрильными собирателями без активирования солями свинца или меди.

Эффективность солей свинца связывают с его хемосорбционным взаимодействием с активными центрами серы, в то время как сульфат меди образует только поверхностные пленки. Анализ влияния тонины помола в технологии флотационного обогащения показал применение достаточно грубого помола, но системные результаты влияния крупности фракций стибнита на результаты флотации в научной литературе отсутствуют в отличие от молибденита.

В стибните стехиометрическая массовая доля сурьмы 71.38 %. Согласно ГОСТ Р 59117-2020, флотационный сурьмяной концентрат содержит сурьмы от 30 (КСуФ4) до 60 % (КСуФ1), в котором нормируется содержание мышьяка от 0.25 (КСуФ4) до 0.50 % (КСуФ1) [21].

Общее отличное технологическое свойство молибденита и стибнита от сульфидов железа и меди — их природная гидрофобность, так как оба минерала относятся к трудноокисляемым минералам по сравнению с сульфидами железа и сульфидами меди.

Цель настоящей работы — сравнение флотуемости молибденита и стибнита ионогенными сульфгидрильными и неионогенными собирателями; изучение влияния модификаторов (тиосульфата натрия и пероксида) на извлечение молибденита и стибнита; установление взаимосвязи флотуемости с адсорбцией, поверхностными соединениями, краевым углом смачивания, значением электродного потенциала при контроле окислительно-восстановительных показателей флотации.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для экспериментальных исследований применялись узкие мономинеральные фракции молибденита и стибнита, отобранные на месторождениях Российской Федерации. Из мономинералов изготавливались шлифы и минеральные электроды по спайности и торцам. Образцы мономинеральных выделений изучались с помощью оптической микроскопии, затем СЭМ Quanta 650 с энергодисперсионной приставкой EDS (МЛА 650). Выявлено, что в точках замеров 1–3 элементный состав соответствует стехиометрии (рис. 1). При всей внешней однородности мономинеральных препаратов образцы MoS_2 и Sb_2S_3 включают кварц (темные полосы).

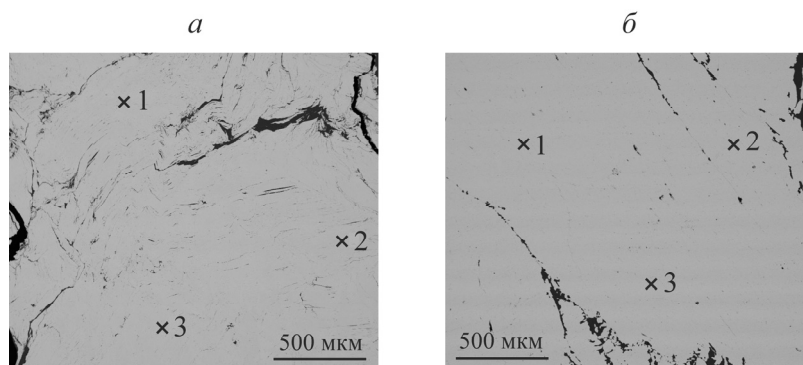


Рис. 1. Шлифы образцов молибденита (а) и стибнита (б); цифрами обозначены точки замеров

Рентгенодифракционный анализ порошков сульфидов (порошковый дифрактометр D2 Phaser, Bruker), на котором реализована классическая схема Брегга – Брентано ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) показал, что образец молибденита на 95 % представлен двумя модификациями MoS_2 (гексагональная и ромбоэдрическая) и на 5 % SiO_2 (альфа-кварц). Образец стибнита содержит 72 ± 0.2 % фазы Sb_2S_3 и 28 ± 0.2 % фазы SiO_2 (альфа-кварц). Удельная поверхность фракции – $44 + 10$ мкм измерялась методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Nova с программным обеспечением Quantachrome Instruments и составила для молибденита $1.982 \text{ м}^2/\text{г}$, для стибнита — 0.450 .

В качестве сульфгидрильных ионогенных собирателей использовались бутиловый ксантогенат (бутКх, акт. 92 % ХЧ), диизобутиловый дитиофосфат (ДТФ, акт. 56 %, ХЧ), диизобутиловый дитиофосфинат (ДИФ, Aerophine3418A, акт. 51 % Solvey), диэтилдитиокарбамат (ДЭДК, акт. 100 %, ЧДА), в качестве неионогенного сульфгидрильного собирателя — О-изопропилметил-N-тионокарбамат (ИТК, акт. 98 %, ХЧ), в качестве аполярного — дизельное топливо; рН растворов корректировалось H_2SO_4 , NaOH. Окислителем служил пероксид (H_2O_2), восстановителем — тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Беспенная флотация выполнялась в трубке Халлимонда емкостью 50 мл, в которой система стеклянных капилляров позволяет получать отдельные пузырьки воздуха диаметром 1–2 мм, вытесняемого водой из склянки Дрекселя. Объем вытесненного воздуха контролировался бюреткой, установленной цилиндрической частью в стакан с водой. В нее подведена трубка с пробкой, закрывающая верхнюю часть трубки Халлимонда, через которую поступает воздух. В [22] установлено оптимальное время перемешивания для трудноокисляемых сульфидов. При применении модификаторов навеска минерала фракции –44 + 10 мкм сначала контактировала в нижнем стакане с раствором модификатора в течение 5 мин, затем жидкая фаза отбиралась, трубка Халлимонда собиралась, заливался раствор собирателя и минерал перемешивался с собирателем 15 мин, после чего подавался воздух. В верхнем стакане концентрировались гидрофобные частицы, в нижнем — хвосты. В жидкой фазе хвостов контролировались рН и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП, или Eh), остаточная концентрация сульфгидрильных собирателей определялась УФ-спектроскопией. Доверительный интервал в опытах беспенной флотации ± 2.4 %.

Исходные значения рН и Eh (ОВП) в растворах реагентов и в жидкой фазе после опыта в трубке Халлимонда контролировались потенциометрическим методом с применением иономеров И-160МИ (рН) и И-160М (Eh). Измерительным электродом выступал стеклянный ЭС-10603 и платиновый ЭПВ-1, электродом сравнения — Ag/AgCl ЭСр-10103.

УФ-спектроскопия (спектрофотометр UV-VID-NIR Cary 6000i) применялась для контроля за исходной и остаточной концентрациями сульфгидрильных собирателей при флотации в трубке Халлимонда. Бутиловый ксантогенат (301 нм, растворитель вода), ДТФ в вытяжке гексана (224 нм, растворитель гексан), ДИФ (225 нм, растворитель вода), ИТК (241 нм, растворитель вода).

Адсорбция количественно определялась на основе контроля за изменением концентрации сульфгидрильного собирателя в жидкой фазе в опыте беспенной флотации ($C_{исх} - C_{ост}$), г/л. Из экспериментальных данных рассчитывалась относительная адсорбция (L , %) и абсолютная (A , моль/м²) с учетом массы навески минерала m , объема жидкой фазы в трубке Халлимонда (V , л), удельной площади поверхности фракции сульфида (S , м²/г) и молярной массы собирателя (M , г/моль) во флотации:

$$L = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad A = \frac{(C_{исх} - C_{ост})V}{mSM}.$$

Методами инфракрасной спектроскопии (ИКС) и инфракрасной спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО) изучены поверхностные соединения на молибдените и стибните. Съемка осуществлялась на ИК-спектрофотометре Specord M-80 с программным обеспечением Soft spectra. Порошок минерала или продукты флотации после перемешивания с бутанолом наносились пленкой на пластины KBr или KRS-5 с углом 55°.

Краевой угол смачивания капли дистиллированной воды на шлифе минерала измерялся на установке CAM 101 KSV Instruments (Финляндия) с цифровой видеокамерой Fire Wire IEEE 1394 и программным обеспечением C200SW. Шлифы минералов между сериями экспериментов шлифовались. Поверхность минерала между опытами серии очищалась, осушалась, на очищенную поверхность шлифа для контроля сажалась капля дистиллированной воды. Шлиф помещался в фарфоровую чашку с неорганическим модификатором заданной концентрации в течение 5 мин, поверхность осушалась пористой фильтровальной бумагой, затем шлиф контактировал с раствором сульфгидрильного собирателя концентрацией 10^{-4} моль/л либо с раствором дизельного топлива 20 мг/л в течение 15 мин. Шлиф, обработанный и осушенный фильтровальной бумагой, размещался на столике установки, далее наносилась капля дистиллированной воды. Процесс смачивания фиксировался в течение 3 мин. На рис. 2 показано измерение краевого угла смачивания капли воды на шлифе минерала.

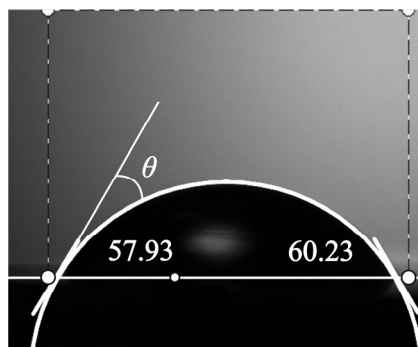


Рис. 2. Значение краевого угла смачивания капли воды на шлифе минерала

Для сравнения краевых углов смачивания между опытами использовалась одинаковая продолжительность контакта (3 мин) и средний краевой угол смачивания между углами оттекания и натекания. Измерены краевые углы смачивания трех капель воды на обработанном шлифе сульфида. Доверительный интервал определения краевого угла смачивания после обработки ионногенными собирателями составил $\pm 0.7^\circ$ (коэффициент Стьюдента на 5 %-м уровне значимости и с двумя степенями свободы), неионогенного соединения — $\pm 4.1^\circ$.

Кинетика потенциалов минеральных электродов в различных условиях изучалась на автоматизированной потенциометрической установке [23]. На рис. 3 приведена кинетика электродных потенциалов молибденового электрода, приготовленного по спайности, при разных рН раствора в электрохимической ячейке.

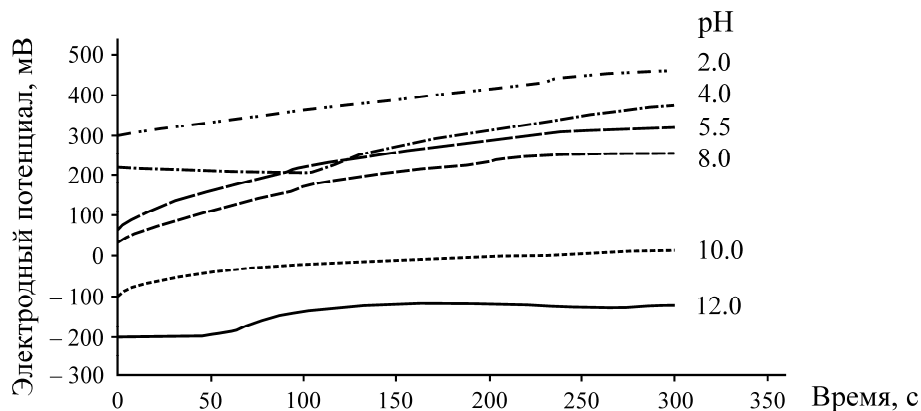


Рис. 3. Кинетика изменения электродного потенциала MoS₂ при разных рН

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Беспенная флотация весьма чувствительна к изменению гидрофобности поверхности флотуемых минералов, так как проводится отдельными пузырьками воздуха в отсутствие пенообразователя. В [22] показано, что сульфидные минералы, относимые к трудноокисляемым, нуждаются в более продолжительном перемешивании с сульфгидрильными собирателями по сравнению с сульфидами меди и железа.

На рис. 4 представлены результаты флотации молибденита и стибнита с естественной окисленностью без предварительного замачивания в щелочи для выравнивания окисленности поверхности [24]. Видно, что оба трудноокисляемых минерала могут быть сфлотированы ионогенными сульфгидрильными собирателями при pH 4.5–8.0. Молибденит имеет более высокую природную флотоактивность, чем стибнит, что определяется кристаллохимическим строением, большей площадью гидрофобных граней. Оба сульфида демонстрируют снижение извлечения в щелочной среде при использовании любого из исследованных собирателей. Бутиловый ксантогенат обеспечивает достаточно стабильное их извлечение при pH 4–10. ДИФ демонстрирует наиболее высокое извлечение молибденита в широком диапазоне pH и самое низкое извлечение стибнита. ДТФ показывает лучшее извлечение обоих минералов в кислой среде, что согласуется с данными [1, 15]. ДЭДК показал более низкое извлечение стибнита, чем бутиловый ксантогенат, но которое сопоставимо с ДИФ.

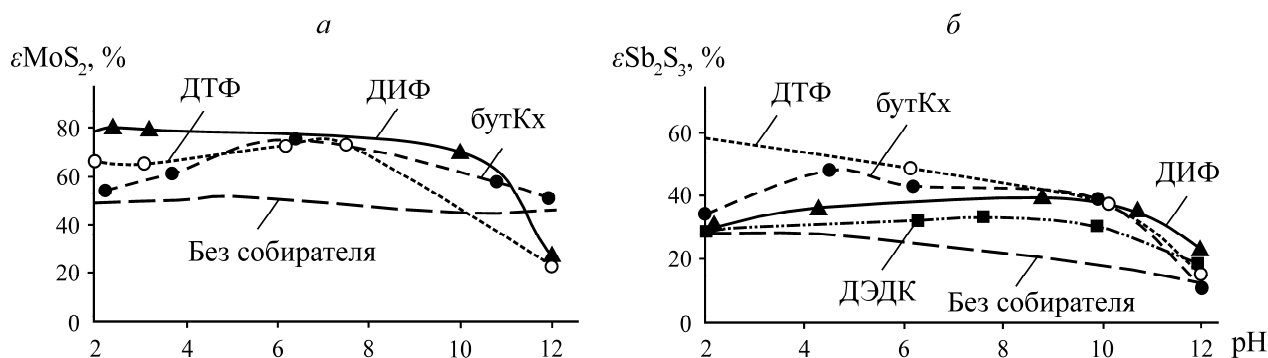


Рис. 4. Зависимость флотуемости молибденита (а) и стибнита (б) ионогенными сульфгидрильными собирателями от pH. $C_{исх}$ собирателя 10^{-4} моль/л, $-44 + 10$ мкм

Предварительная щелочная обработка поверхности трудноокисляемых сульфидов [24] приводит к снижению извлечения ионогенными сульфгидрильными собирателями в 2–4 раза по сравнению с минералами с естественной окисленностью поверхности. Применение свежемельченных фракций минералов в опытах беспенной флотации способствует значительному снижению извлечения, но установленные закономерности сохраняются.

Данные контроля pH и ОВП в исходном растворе и в жидкой фазе после беспенной флотации молибденита показали общую закономерность, pH в конце опыта незначительно снижается в кислую область, соответственно ОВП смещается к более положительным значениям. Результаты контроля pH и ОВП при флотации стибнита дали противоположный результат, pH в конце опыта флотации незначительно повышается в щелочную область, ОВП смещается к более отрицательным значениям.

Влияние предварительной обработки модификаторами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2O_2 на флотуемость MoS_2 и Sb_2S_3 бутиловым ксантогенатом, ДИФ, ДТФ представлено на рис. 5.

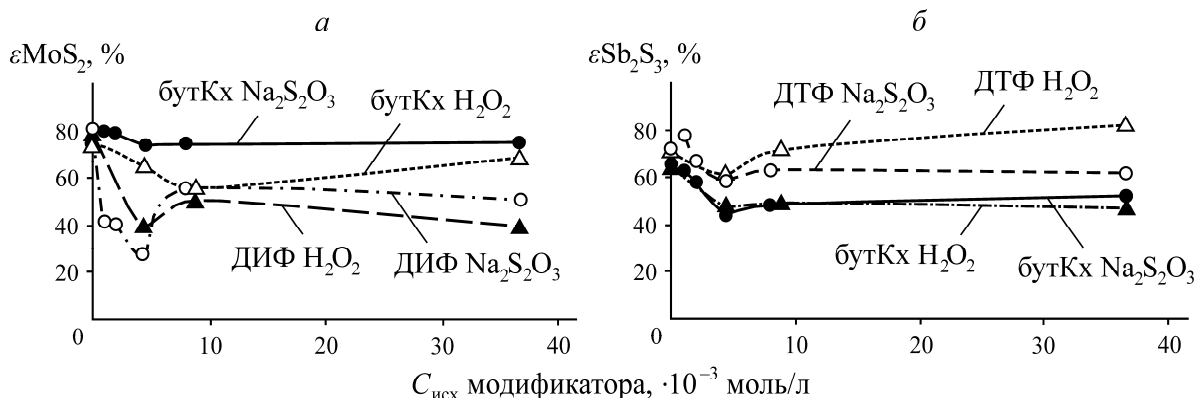


Рис. 5. Влияние концентрации модификаторов на флотуемость: *a* — MoS_2 бутиловым ксантогенатом и ДИФ; *б* — Sb_2S_3 бутиловым ксантогенатом и ДТФ. $C_{\text{исх}}$ собирателя 10^{-4} моль/л, $\text{pH}_{\text{исх}} \sim 6$

Тиосульфат натрия — продукт окисления сульфидов [25]. Он накапливается в жидкой фазе пульпы и оборотной воде обогатительных фабрик, отрицательно влияет на флотоактивность сульфидов меди. Окислительные условия в селекции коллективных сульфидных концентратов применяются в лабораторных испытаниях (озон, пероксид водорода, реагент Фентона, электрохимическая обработка) и на практике (кислород воздуха в известковой среде, пероксид водорода) [4, 5, 15, 16, 26–28].

Молибденит более устойчив к действию модификаторов при использовании бутКх, чем ДИФ, как в окислительных (H_2O_2), так и восстановительных ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) условиях (рис. 5*a*). При концентрации модификаторов $4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (700 мг/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или 150 мг/л H_2O_2) извлечение MoS_2 в концентрат беспенной флотации снижается. При дальнейшем росте концентрации модификатора флотуемость молибденита восстанавливается, что согласуется с данными [15]. Аналогичное действие концентрации модификаторов $4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л отмечено для стибнита, но флотуемость Sb_2S_3 ДТФ более устойчива к действию модификаторов (рис. 5*б*). При высоких концентрациях модификаторов отмечен тренд на восстановление флотуемости сульфидов.

Результаты контроля pH и ОВП в серии с модификаторами при флотации молибденита показали, что pH жидкой фазы практически не меняется, а положительные значения ОВП снижаются, но остаются в окислительной области, включая тиосульфат. Для стибнита pH смещается в щелочную область, значение ОВП сдвигается в восстановительную область, при тиосульфате получены отрицательные ОВП.

В качестве неионогенного собирателя исследовались ИТК и дизельное топливо (ДТ). На рис. 6 показано, что ДТ извлекает в большей степени сульфиды в концентрат беспенной флотации при низких концентрациях; ИТК, напротив, большей концентрации соответствует большее извлечение. Предварительное кондиционирование с модификаторами незначительно изменяет флотоактивность сульфидов.

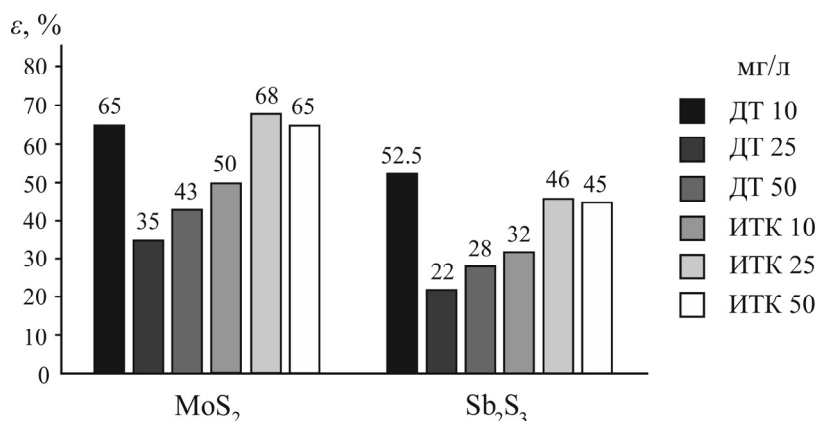


Рис. 6. Диаграмма флотоактивности молибденита и стибнита от концентрации неионогенных соединений

В табл. 1 приведены результаты адсорбции ионогенных сульфгидрильных собирателей при флотации в присутствии модификаторов с исходной концентрацией сульфгидрильного собирателя 10^{-4} моль/л, флотореагенты приготовлены на дистиллированной воде. Относительная адсорбция L отражает экспериментально определенную долю остаточной концентрации собирателя от исходной.

ТАБЛИЦА 1. Влияние модификаторов на абсолютную адсорбцию A (относительную адсорбцию L , %) сульфгидрильного собирателя в жидкой фазе в трубке Халлимонда

Концентрация модификатора, моль/л	Адсорбция собирателя после кондиционирования с модификаторами в условиях беспенной флотации, 10^{-6} моль/м ² /A _{теор}			
	MoS ₂		Sb ₂ S ₃	
	H ₂ O ₂	Na ₂ SO ₃	H ₂ O ₂	Na ₂ SO ₃
	Бутиловый ксантогенат			
0	2.9 ($L = 67.5\%$) / 5.0		3.3 ($L = 15.0\%$) / 22.2	
$4.4 \cdot 10^{-3}$	2.4 (50%)	2.4 (53%)	3.9 (14.8%)	4.3 (18.9%)
$36.5 \cdot 10^{-3}$	2.1 (43%)	1.8 (38%)	4.5 (20.2%)	5.0 (22.0%)
	Диизобутиловый дитиофосфинат			
0	3.5 ($L = 68.0\%$) / 5.0		10.2 ($L = 46.0\%$) / 22.2	
$4.4 \cdot 10^{-3}$	1.5 (29.3%)	1.9 (29.3%)	7.6 (52.9%)	12.6 (51.2%)
$36.5 \cdot 10^{-3}$	1.1 (22.0%)	0.9 (18.4%)	13.3 (71.2%)	16.0 (73.1%)

Абсолютная адсорбция бутилового ксантогената несколько выше на поверхности стибнита ($3.3 \cdot 10^{-6}$ моль/м²), чем на молибдените ($2.9 \cdot 10^{-6}$ моль/м²), но относительная адсорбция на стибните ниже (всего 15 против 58%), что косвенно указывает на меньшее количество активных центров сорбции бутилового ксантогената на стибните. На молибдените абсолютная адсорбция ДИФ выше в 1.2 раза, чем абсолютная адсорбция бутКх, при этом относительные адсорбции ДИФ и бутКх сопоставимы. На стибните абсолютная адсорбция ДТФ ($10.2 \cdot 10^{-6}$ моль/м²) выше в 3 раза, чем абсолютная адсорбция бутКх ($3.3 \cdot 10^{-6}$ моль/м²), так же как выше и относительная адсорбция. На молибдените использование модификаторов снижает абсолютную адсорбцию собирателей, для ДИФ данное действие более значительно. На стибните предварительное кондиционирование с пероксидом водорода и особенно тиосульфатом натрия повышает абсолютную адсорбцию ДТФ.

Полученные количественные данные адсорбции согласуются со снижением флотуемости молибденита ДТФ после предварительного кондиционирования с модификаторами, бутКх более устойчиво к действию модификаторов.

Флотуемость стибнита в присутствии модификаторов снижается (рис. 5б). При этом ДТФ на Sb_2S_3 более устойчив к действию модификаторов, чем бутКх. Количество адсорбированного ДТФ и бутКх не уменьшается при снижении флотуемости.

Поскольку возникло противоречие между флотуемостью и абсолютной адсорбцией собирателя, применен прямой способ измерения смачивания поверхности, т. е. измерен краевой угол смачивания (табл. 2). Краевые углы капли дистиллированной воды на поверхности шлифа по спайности выдержанного в чашке с дистиллированной водой (1 мин) молибденита и стибнита сопоставимы между собой (77 и 76°). Контакт с ионогенными сульфгидрильными собирателями (15 мин) снижает смачиваемость поверхности сульфидов. Предварительная обработка поверхности сульфидов модификаторами (5 мин), затем собирателем (15 мин), напротив, уменьшает гидрофобизирующее действие собирателя. К действию модификаторов по снижению гидрофобизирующего действия собирателя более устойчив бутКх для молибденита и ДТФ для стибнита. Краевой угол воды капли на поверхности молибденита, обработанного аполярным собирателем, выше, чем на поверхности стибнита; влияние модификаторов находится в доверительном интервале, поэтому незначимо.

ТАБЛИЦА 2. Краевой угол смачивания, град

Концентрация модификатора, моль/л	Молибденит (77°)		Стибнит (76°)	
	H ₂ O ₂	Na ₂ SO ₃	H ₂ O ₂	Na ₂ SO ₃
Бутиловый ксантогенат				
0		85		77
4.4·10 ⁻³	72	66	67	63
36.5·10 ⁻³	80	70	74	60
Дизельное топливо				
0		86		78
4.4·10 ⁻³	81	83	70	64
36.5·10 ⁻³	84	85	73	67
Диизобутиловый дитиофосфинат				
0		83		82
4.4·10 ⁻³	67	60	79	78
36.5·10 ⁻³	75	67	80	81
Диизобутиловый дитиофосфат				

Закономерности изменения краевых углов смачивания в бóльшей степени согласуются с данными флотуемости, чем с данными адсорбции собирателей в условиях беспенной флотации (табл. 2). Данная закономерность может быть следствием различия в формах закрепления ионогенных собирателей на поверхности сульфидов. Аполярный собиратель наиболее устойчив к действию модификаторов.

На ИК-спектрах природных образцов молибденита и стибнита выявлено, что молибденит имеет поглощение в области волновых чисел 1100–900 см⁻¹, которое относится к характеристической области колебаний сульфоксидных соединений, в отличие от поверхности стибнита в данной области ИК-спектра. ИК-спектры пропускания образцов молибденита с других месторождений демонстрируют колебания переменной интенсивности. На ИК-спектрах пропускания стибнита характеристические колебания сульфоксидных соединений отсутствуют (рис. 7).

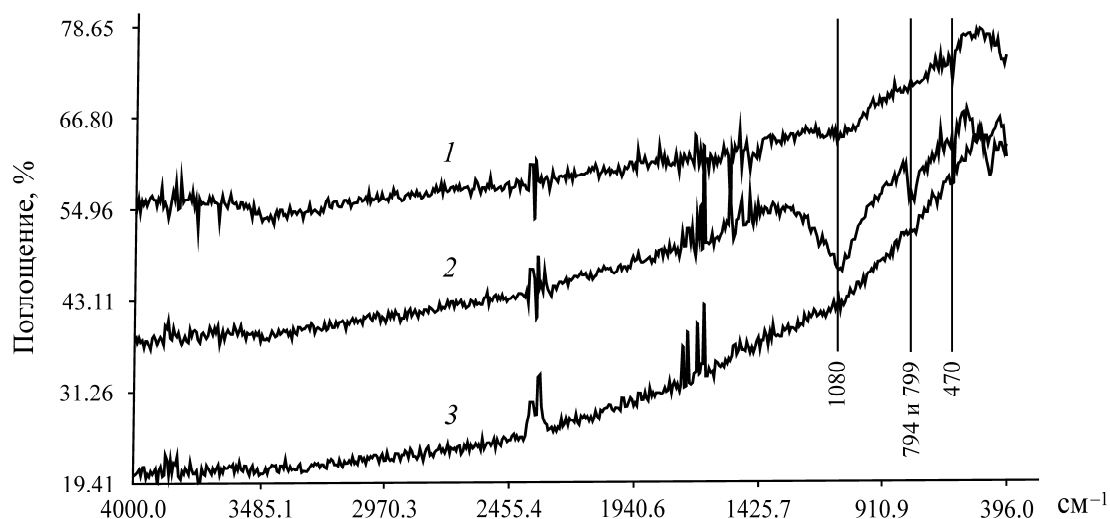


Рис. 7. ИК-спектры: 1 — молибденит Сорского месторождения; 2 — молибденит Михеевского месторождения; 3 — стибнит

Минимумы поглощения при 1080, 794 и 779 (дуплет), 621 (рис. 7, ИК-спектр 2) относятся к колебаниям связи S–O, а полоса при волновом числе 470 см^{-1} — к колебаниям связи S–S. Наличие окисленных центров MoO_3 ($\sim 236, 532\text{ эВ}$) на поверхности исходного молибденита отмечено на РФЭ-спектрах, после обработки окислителями интенсивность данных полос увеличивается [8, 26, 27]. Наблюдаемые на ИК-спектрах характеристические полосы сульфоксидных соединений косвенно подтверждают большую реакционную способность молибденита по сравнению со стибнитом [22].

ИК-спектры отражения концентратов беспенной флотации молибденита приведены на рис. 8.

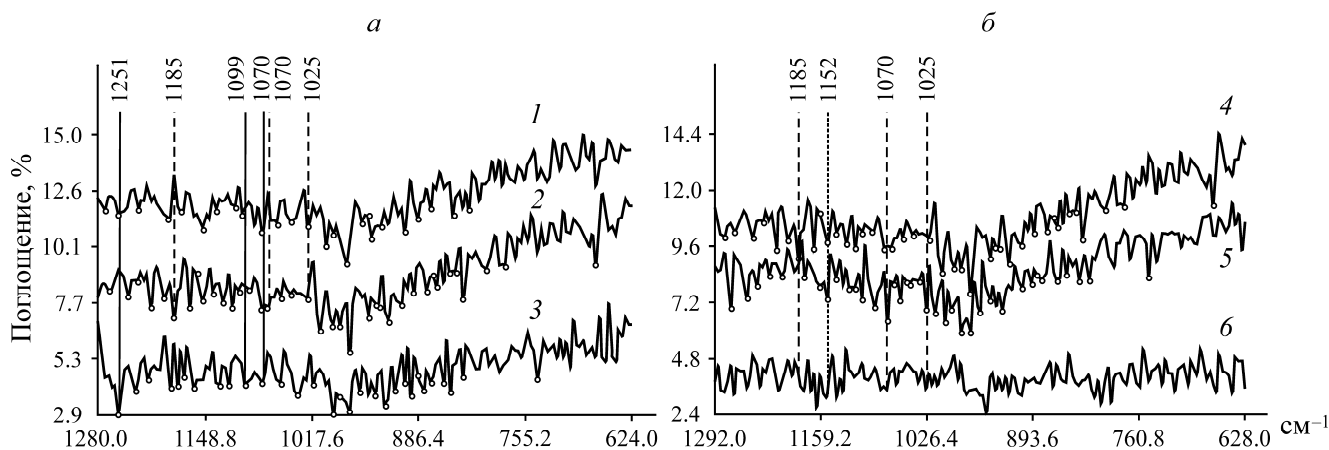


Рис. 8. ИК-спектры отражения МНПВО концентратов флотации молибденита при разных реагентных режимах: 1 — MoS_2 исх.; 2, 4 — MoS_2 бутКх; 3 — MoS_2 ДИФ; 5 — $\text{MoS}_2 + 36.5 \cdot 10^{-3}\text{ М H}_2\text{O}_2 +$ бутКх; 6 — $\text{MoS}_2 + 36.5 \cdot 10^{-3}\text{ М Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 +$ бутКх; а — бутКх; б — ДИФ

На ИК-спектре отражения молибденита выявлены сдвиги характеристических полос связей O–C–S в бутКх ($1142, 1075, 1003\text{ см}^{-1}$) в длинноволновую область — полоса 1142 см^{-1} сдвинута до 1185 см^{-1} (41 см^{-1}) и с 1003 до 1025 см^{-1} (22 см^{-1}); присутствует полоса 1079 см^{-1} , что свидетельствует о координации через серу солидофильной группы бутКх, подтверждает воз-

возможность хемосорбции бутКх на активных центрах молибденита с естественной окисленностью поверхности. Согласно ИКС-отражению, ДИФ закрепляется на молибдените, координируя через Р–S полосы при волновых числах 1251, полосы с двумя минимумами 1099 и 1070 см^{-1} сдвинуты от 1130, 992 см^{-1} в исходном ИК-спектре ДИФ, что косвенно указывает на монодентатную координацию собирателя. На примере бутКх показано (рис. 8б), что предварительное кондиционирование с пероксидом водорода уменьшает сдвиг характеристических полос в длинноволновую область с 1185 до 1152 см^{-1} (в бутКх 1142 см^{-1}) и отсутствуют полосы при 1070 и 1025 см^{-1} . При кондиционировании с тиосульфатом не наблюдаются полосы в области 1190–1150 см^{-1} , но присутствуют полосы при 1070 и 1025 см^{-1} . Подобное изменение волновых чисел характеристических полос указывает на изменение типа координации ксантатной группы с поверхностью молибденита.

На ИК-спектрах отражения стибнита концентратов беспенной флотации отмечен существенный сдвиг характеристических колебаний в солидофильной группы ДТФ связи О–Р–S (1024, 992, 952 см^{-1}) в длинноволновую область на 150–180 см^{-1} (1180, 1080 см^{-1}), колебаний связи Р=S (дуплет 840, 812 см^{-1}) на 16–14 см^{-1} (дуплет 856, 826 см^{-1}), что свидетельствует о хемосорбции (бидентатная координация через серу солидофильной группы ДТФ) и указывает на образование сложных по составу поверхностных соединений.

На стибните сдвиг характеристических полос связей О–С–S в бутКх (1142, 1075, 1003 см^{-1}) меньше, присутствуют полосы 1152, 1052, 1070 см^{-1} , свидетельствуя о монодентатной координации либо физической адсорбции в плотном слое ДЭС. На ИК-спектре отражения присутствует полоса при 1227 см^{-1} , относящаяся к диксантогениду.

Установлены разные формы закрепления ионогенных сульфгидрильных собирателей на трудноокисляемых сульфидах с естественной окисленностью, что является причиной разной флотуемости сульфидов. Предварительная обработка модификаторами изменяет тип координации солидофильной группы с поверхностью молибденита.

Потенциометрические исследования показали, что минеральные электроды, изготовленные по спайности стибнита и молибденита, имели положительные электродные потенциалы в диапазоне рН 2–8, электроды, “отрезанные” перпендикулярно спайности, — отрицательные на всем диапазоне рН. Результаты исследований минеральных электродов в дистиллированной воде (рН_{исх} 5.5) при дозировании в реактор окислителя (H_2O_2), восстановителя ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) представлены на рис. 9. Впервые экспериментально продемонстрирована анизотропность минеральных электродов Sb_2S_3 и MoS_2 , изготовленных по спайности и перпендикулярно спайности. В дистиллированной воде электродные потенциалы минеральных электродов, “отрезанных” по спайности Sb_2S_3 {010} и MoS_2 {0001}, имеют положительные значения (177.76 и 149.50 мВ), а электродные потенциалы минеральных электродов Sb_2S_3 {101} и MoS_2 {1010} (–898.27 и –375.42 мВ), “отрезанных” перпендикулярно спайности, — отрицательные значения. При введении в ячейку окислителя пероксида водорода значение электродного потенциала электрода Sb_2S_3 {010} ожидаемо повышается в окислительную область (со 149.5 до 250 мВ), а значение электродного потенциала MoS_2 {0001} практически не изменяется, колеблясь в диапазоне 120–150 мВ; значение электродного потенциала электрода Sb_2S_3 {101} изменяется с –898.27 до –860 мВ, а MoS_2 {1010} сдвигается от –375.42 мВ в окислительную область до –260 мВ пропорционально концентрации пероксида водорода.

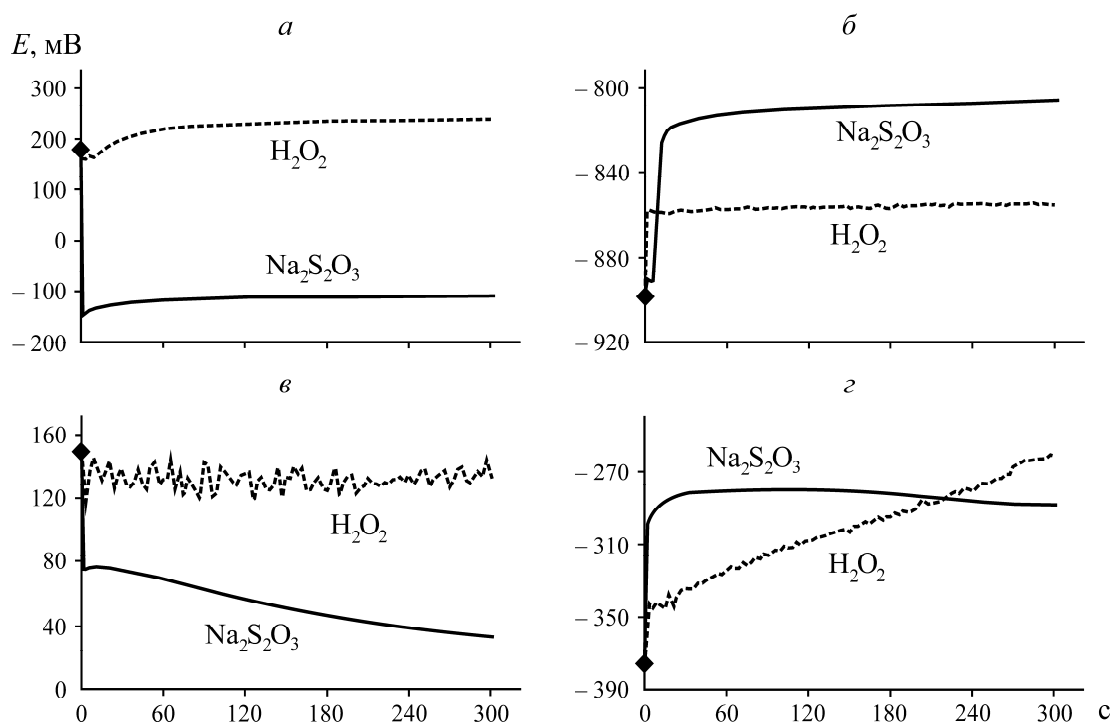


Рис. 9. Кинетические зависимости электродного потенциала минеральных электродов стибнита и молибденита от концентрации H_2O_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в дистиллированной воде ($\text{pH}_{\text{исх}} 5.5$): *a* — Sb_2S_3 спайность, $\{010\}$, $\Delta t = 165.80 \pm 6.05$ мВ (H_2O_2), $\Delta t = -135.82 \pm 5.40$ мВ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); *б* — Sb_2S_3 $\{101\}$, $\Delta t = -857.94 \pm 1.00$ мВ (H_2O_2), $\Delta t = -890.66 \pm 1.00$ мВ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); *в* — MoS_2 спайность $\{0001\}$, $\Delta t = -134.41 \pm 8.51$ мВ (H_2O_2), $\Delta t = 76.15 \pm 0.44$ мВ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); *г* — MoS_2 $\{1010\}$, $\Delta t = -342.47 \pm 2.46$ мВ (H_2O_2), $\Delta t = -291.35 \pm 4.29$ мВ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); \blacklozenge — дистиллированная вода

В присутствии восстановителя тиосульфата натрия электродный потенциал электрода Sb_2S_3 $\{010\}$ с 177.76 мВ сдвигается в восстановительную область, достигнув плато в диапазоне $-145 \dots -108$ мВ, электродный потенциал электрода MoS_2 $\{0001\}$ снижается с 149.5 до 75 мВ, затем плавно изменяется в восстановительную область пропорционально повышению концентрации тиосульфата. В присутствии тиосульфата значение электродного потенциала электрода Sb_2S_3 $\{101\}$ сдвинулось в окислительную область с -889 до -805 мВ, а у электрода MoS_2 $\{101\}$ — в окислительную область с -375.42 мВ, достигнув плато около -290 мВ. Электронные потенциалы минеральных электродов, “отрезанных” перпендикулярно спайности обоих сульфидов, сдвигаются в окислительную область в присутствии избытка тиосульфата натрия, что является следствием интенсивных поверхностных окислительно-восстановительных реакций с участием серы.

Выполненные потенциометрические исследования позволяют заключить, что условия разрушения минеральных зерен трудноокисляемых сульфидов по спайности либо в ином направлении к спайности изменяют технологические свойства молибденита и стибнита.

ВЫВОДЫ

Молибденит и стибнит с естественной окисленностью могут быть извлечены ионогенными сульфгидрильными собирателями в области pH 4.5–8.0. Молибденит имеет более высокую природную флотоактивность, чем стибнит, что определяется кристаллохимическим строением, большей площадью гидрофобных граней. Стибнит из исследованных собирателей

активнее флотируется ДТФ, молибденит — дизельным топливом. Оба сульфида демонстрируют снижение извлечения в щелочной среде при использовании любого из исследованных собирателей. Установлена общая критическая концентрация модификаторов (H_2O_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), равная $4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при которой флотоактивность MoS_2 и Sb_2S_3 минимальная.

Контролем адсорбции ионогенных сульфгидрильных собирателей, измерением краевых углов смачивания, ИК-спектроскопией МНПВО установлено, что различия во флотируемости MoS_2 и Sb_2S_3 связаны с разными формами закрепления ионогенных сульфгидрильных собирателей на трудноокисляемых сульфидах с естественной окисленностью. Предварительная обработка модификаторами изменяет тип координации солидофильной группы с поверхностью молибденита.

Экспериментально показана анизотропность значений электродных потенциалов, изготовленных по спайности и торцам. Электродные потенциалы минеральных электродов, “отрезанных” перпендикулярно спайности обоих сульфидов, сдвигаются в окислительную область в присутствии избытка тиосульфата натрия, что является следствием интенсивных поверхностных окислительно-восстановительных реакций с участием серы. Соотношение зерен трудноокисляемых сульфидов, разрушенных по спайности либо в ином направлении к спайности, изменяет технологические свойства молибденита и стибнита.

Авторы выражают благодарность инженеру ООО НВП “Центр-Эстагео” М. А. Белокрыс и доценту НИТУ “МИСиС” А. М. Думову за вспомогательную работу с минеральными препаратами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Распоряжение** Правительства Российской Федерации от 30.08.2022 г. № 2473-р. [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации. — URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202208310002>. Дата обращения 17.11.2022 г.
2. **Боярко Г. Ю., Хатьков В. Ю.** Современное состояние молибденовой промышленности России // Изв. ТПУ. Инжиниринг ресурсов. — 2021. — Т. 332. — № 2. — С. 73–86.
3. **Хатьков В. Ю., Боярко Г. Ю., Болсуновская Л. М., Дибров А. М., Ткачев Е. В.** Обзор состояния сурьмяной отрасли России // Изв. ТПУ. Инжиниринг ресурсов. — 2016. — Т. 333. — № 2. — С. 153–163.
4. **Castro S., Lopez-Valdivieso A., and Laskowski J. S.** Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability, *Int. J. Mineral Proc.*, 2016, Vol. 148. — P. 48–58.
5. **Yi G., Macha E., Dyke J. V., Macha R. E., McKay T., and Free M. L.** Recent progress on research of molybdenite flotation: A review, *Advances Colloid Interface Sci.*, 2021, Vol. 295. — 102466.
6. **Komiyama M., Kiyohara K., Li Ya., Fujikawa T., Ebihara T., Kubota T., and Okamoto Ya.** Crater structures on a molybdenite basal plane observed by ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and its implication to hydrotreating, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, Vol. 215, Issues 1–2. — P. 143–147.
7. **Сорокин М. М.** Флотация: модификаторы. Физические основы. Практика. — М.: МИСиС, 2016. — 372 с.
8. **Ramos O., Castro S., and Laskowski J. S.** Copper–molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability, *Miner. Eng.*, 2013, Vol. 53. — P. 108–112.
9. **Zhang Q., Zhu H., Yang B., Jia F., Yan H., Zeng M., and Qu H.** Effect of Pb^{2+} on the flotation of molybdenite in the presence of sulfide ion, *Results in Physics*, 2019, Vol. 14. — 102361.

10. **Yang B., Wang D., Wang T., Zhang H., Jia F., and Song S.** Effect of Cu^{2+} and Fe^{3+} on the depression of molybdenite in flotation, *Miner. Eng.*, 2019, Vol. 130. — P. 101–109.
11. **Zhu H., Li Yu., Lartey C., Li W., and Qian G.** Flotation kinetics of molybdenite in common sulfate salt solutions, *Miner. Eng.*, 2020, Vol. 148. — 106182.
12. **Alvarez A., Gutierrez L., and Laskowski J. S.** Use of polyethylene oxide to improve flotation of fine molybdenite, *Miner. Eng.*, 2018, Vol. 127. — P. 232–237.
13. **Li Sh., Gao L., Wang J., Zhou H., Liao Yi., Xing Ya., Gui X., and Cao Yi.** Polyethylene oxide assisted separation of molybdenite from quartz by flotation, *Miner. Eng.*, 2021, Vol. 162. — 106765.
14. **Wang X., Yuan Sh., Liu J., Zhu Yi., and Han Yu.** Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism, *J. Molecular Liquids*, 2022, Vol. 346. — 118312.
15. **Suyantara G. P. W., Hirajima T., Miki H., Sasaki K., Yamane M., Takida E., Kuroiwa Sh., and Imaizumi Yu.** Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite using H_2O_2 oxidation method with the addition of ferrous sulfate, *Miner. Eng.*, 2018, Vol. 122. — P. 312–326.
16. **Игнаткина В. А., Аксенова Д. Д., Каюмов А. А., Ергешева Н. Д.** Пероксид водорода в реагентных режимах флотации колчеданных медных руд // ФТПРПИ. — 2022. — № 1. — С. 123–134.
17. **ГОСТ 212-76.** Концентрат молибденовый. Технические условия. Дата введения 01.01.1978 г. — М.: Изд-во стандартов, 1978. — 49 с.
18. **Segura-Salazar J. and Brito-Parada P. R.** Stibnite froth flotation: A critical review, *Miner. Eng.*, 2021, Vol. 163. — 106713.
19. **Соложенкин П. М., Зинченко З. А.** Обогащение сурьмяных руд. — М.: Наука, 1985. — 180 с.
20. **Соложенкин П. М.** Проблемы технологии обогащения и переработки стратегического висмутсодержащего сырья. — М.: ООО “Научтехлитиздат”, 2020. — 155 с.
21. **ГОСТ 59117-2020.** Концентрат сурьмяный. Технические условия. Дата введения 01.07.2021. Разработан АО “Научно-исследовательский институт цветных металлов “ГИНЦВЕТМЕТ”, ЗАО “Региональный центр Механобр Инжиниринг Аналит”. — М.: Стандартинформ, 2020. — 28 с.
22. **Ignatkina V. A., Kayumov A. A., and Yergesheva N. D.** Floatability and calculated reactivity of gold and sulfide minerals, *Russian J. Non-Ferrous Metals*, 2022, Vol. 63. — P. 473–481.
23. **Самыгин В. Д., Григорьев П. В., Филиппов Л. О., Игнаткина В. А., Шаррье Ф.** Реактор с автоматизированным контролем кинетики образования // Цв. металлургия. — 2002. — № 4. — С. 72–77.
24. **Ignatkina V. A., Bocharov V. A., and D'yachkov F. G.** Collecting properties of diisobutyl dithiophosphate in sulfide mineral flotation from sulfide ore, *J. Min. Sci.*, 2013, Vol. 49, Issue 5. — P. 795–802.
25. **Kayumov A. A., Ignatkina V. A., Bocharov V. A., Aksenova D. D., Belokrys M. A., and Milovich F. O.** Thiosulfate ions during tennantite flotation, *IMPC 2020 — 30th Int. Miner. Proc. XXX Int. Miner. Proc. Congress*, 18–22 October 2020, Cape Town, South Africa, University of Cape Town, 2021. — P. 2120–2128.
26. **Hirajima T., Mikki H., Suyantara G. P. W., Matsuoka H., Elmahdy A. M., Sasaki K., Imaizumi Yu., and Kuroiwa Sh.** Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H_2O_2 oxidation, *Miner. Eng.*, 2017, Vol. 100. — P. 83–92.
27. **Peng W., Liu Sh., Cao Yi., Wang W., Ly Sh., and Huang Yu.** A novel approach for selective flotation separation of chalcopyrite and molybdenite — Electrocatalytic oxidation pretreatment and its mechanism, *Applied Surface Sci.*, 2022, Vol. 597. — 153753.
28. **Чантурия В. А., Виндергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика. — М.: Руда и металлы, 2008. — 272 с.

Поступила в редакцию 21/XII 2022

После доработки 12/I 2023

Принята к публикации 19/I 2023