

УДК 622.765.06

**ПОВЫШЕНИЕ КОНТРАСТНОСТИ ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ
РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ**

В. А. Игнаткина, В. А. Бочаров, Ф. Г. Дьячков

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

Представлены результаты исследований поверхностных соединений галенита, халькопирита, сфалерита. Методами РФЭС и ИКС установлен ряд окисляемости $PbS \approx ZnS < CuFeS_2$. Сфалерит имеет наибольшее количество свободной воды в поверхностном слое. Методами пенной и беспенной флотации показано, что флотируемость мономинеральных фракций галенита выше в нейтральной среде при концентрации сульфидрильных собирателей менее 10^{-4} моль/л. В щелочной среде флотируемость галенита повышается с увеличением концентрации сульфидрильных собирателей, что снижает селективность флотации. Наибольшее извлечение галенита достигается при использовании бутилового ксантогената и диизобутилового дитиофосфината. Адсорбционные исследования методом изомолярной серии выполнены в условиях беспенной флотации. Рассчитаны константы скорости адсорбции при разных соотношениях сильного (бутиловый ксантогенат) и слабого (тионокарбамат) сульфидрильных собирателей для галенита, халькопирита, сфалерита. Преобладание в смеси тионокарбамата селективно увеличивает константу скорости адсорбции компонентов и извлечение халькопирита по сравнению с галенитом и сфалеритом. Результаты экспериментальных исследований согласуются с результатами технологических исследований на пробах полиметаллической руды Степного и Рубцовского месторождений.

Флотация, галенит, халькопирит, сфалерит, ксантогенаты, тионокарбаматы, дитиофосфат, сочетание собирателей, дитиофосфинат, флотируемость, константы скорости адсорбции, контрастность, поверхностные соединения

ВВЕДЕНИЕ

В Российской Федерации все большее количество свинцово-цинковых и медно-свинцово-цинковых руд вовлекается в переработку. Свинцово-цинковые руды Озерного и Холоднинского месторождений характеризуются высоким содержанием пирита (до 40%), тонкой до эмульсионной вкрапленностью галенита (менее 2 мкм), цинковым модулем, который соответствует отношению содержания цинка и свинца в руде (α_{Zn}/α_{Pb}), более 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного центра (проект № 14-17-00393). Исследования по изучению мономинеральных фракций выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-05-00245-а).

Установлена взаимосвязь между извлечением свинца флотацией и величиной цинкового модуля. Чем больше значение цинкового модуля, тем меньше извлечение свинца из руды в свинцовый товарный концентрат. При значении цинкового модуля 1.5 ожидаемое извлечение свинца составляет не менее 80 %, при увеличении значения цинкового модуля до 4.0 оно снижается до 50 % [1].

В настоящее время на Рубцовской обогатительной фабрике перерабатываются руды Рубцовского и Степного месторождений. Планируются к переработке полиметаллические руды Таловского и Корбалихинского месторождений. Селекция коллективного Cu–Pb концентрата проводится по бесцианидной технологии по методу К. Г. Бакинова — агитация пульпы при 45°C с активированным углем, подавление галенита осуществляется смесью FeSO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в слабокислой среде (pH 5.2–5.6); флотация ведется бутиловым ксантогенатом минералов меди (халькопирит) в пенный продукт, свинцовый концентрат остается в камере. Наиболее сложный — цикл селекции коллективного медно-свинцового концентрата [2].

В. А. Коневым [3] показано, что использование двух сульфгидрильных собирателей, один из которых является слабой кислотой (тиоамиды, тиокарбаматы), а другой представлен анионом сульфгидрильного собирателя (бутиловый ксантогенат), обеспечивает высокие технологические результаты флотации минералов свинца из полиметаллических руд. Слабая кислота является донором протона, что приводит к прочности закрепления собирателей на поверхности минералов.

Исследования И. А. Каковского [4], выполненные на мономинеральных фракциях сульфидов меди и галенита с использованием дитиофосфатов и ксантогенатов, продемонстрировали, что для селекции галенита и медных минералов в щелочной среде лучше использовать этиловый ксантогенат, а не диэтилдитиофосфат. Опыты проводили в механической флотомашине на смеси минералов (галенит и кварц) на “голодном” по вспенивателю режиме. Испытаны этил-, н-пропил-, изопропил-, н-бутил-н-амиловый и паракрезоловый дитиофосфаты. Определены произведения активностей к одному эквиваленту собирателя для дитиофосфатов свинца $7.5 \cdot 10^{-12}$ (этиловый), $6.0 \cdot 10^{-14}$ (пропиловый) и $6.1 \cdot 10^{-16}$ (бутиловый). Отмечено, что образуется дитиофосфат меди только высшей валентности. Диэтилдитиофосфат меди в 250 раз слабее этилксантогената меди по отношению к гидроксид-ионам [4].

Рекомендуется для селективной флотации полиметаллической колчеданной руды использовать тиокарбаматы Z-200 (изо-О–С₃–N–этил) и ЮЕСТС (изо-О–С₈–N–этил) в сочетании с бутиловым ксантогенатом при флотации сульфидных минералов [5]. В работе акад. М. И. Кабачника [6] показано, что дитиофосфаты достаточно активно взаимодействуют с солями свинца.

На основе тиокарбаматов разработан широкий ассортимент композиций сульфгидрильных собирателей: Берафлот 3035 (ОАО “Бератон”), Аэро 9863 и Аэро МХ980 (Сайтек), ТС 1000 и ТС 2000 (ТС); М-ТФ (НИТУ “МИСиС”) и др. На практике, тем не менее, применяют главным образом бутиловый ксантогенат для разных типов сульфидных руд.

Высокое извлечение минералов свинца в кондиционный товарный свинцовый концентрат остается сложной задачей. Изучение сульфгидрильных собирателей, которые повышают разницу между флотацией галенита и халькопирита, является актуальным.

Исследования проведены с целью выявления различий в поверхностных анионных активных центрах мономинералов, флотируемости мономинеральных фракций галенита сульфгидрильными собирателями. Проведены адсорбционные исследования в условиях беспенной флотации, определены константы скорости адсорбции компонентов сочетания тиокарбамата и бутилового ксантогената при разных соотношениях сильного и слабого сульфгидрильных собирателей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовали мономинеральные фракции галенита, халькопирита, сфалерита крупностью –71 + 41 и –41 + 10 мкм. В табл. 1 приведены элементный состав и величина удельной поверхности фракции –41 + 10 мкм мономинералов. Элементный состав CuFeS₂ определен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на установке EAGLE* III фирмы АМТЕК, элементный состав PbS и ZnS — методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu* XRF-1800. Удельную поверхность сульфидных минералов определяли методом БЭТ — низкотемпературная адсорбция азота на анализаторе Nova.

ТАБЛИЦА 1. Элементный состав сульфидов и удельная поверхность мономинеральной фракции –41 + 10 мкм

PbS			CuFeS ₂			ZnS		
Элемент	Массовая доля, %	Удельная поверхность, м ² /г	Элемент	Массовая доля, %	Удельная поверхность, м ² /г	Элемент	Массовая доля, %	Удельная поверхность, м ² /г
Pb	83.9	0.515	Fe	30.0	0.896	Zn	53.6	0.864
S	12.7		S	35.5		S	33.2	
Zn	1.2		Cu	34.5		Pb	5.6	
Fe	0.7					Fe	5.5	
Cu	0.1					Cu	0.1	
Другие примеси	1.4				Другие примеси	2		
Pb _{стех} – 86.6%, S _{стех} – 13.4%			Cu _{стех} – 34.8%, Fe _{стех} – 30.4%, S _{стех} – 34.8%			Zn _{стех} – 67.0%, S _{стех} – 33.0%		

Сульфидные минералы перед экспериментами подвергали специальной обработке [7]. В исследованиях в качестве сильных сульфгидрильных собирателей использовали бутиловый ксантогенат и диизобутиловый дитиофосфинат. Слабые собиратели представлены диизобутиловым дитиофосфатом, изопропил–О–N-метилтионокарбаматом (ИТК), изопропил–О–N-этилтионокарбаматом (Z 200).

Методом РФЭ-спектроскопии изучали состояние серы на поверхности галенита, халькопирита, сфалерита. Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНІ* 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное Al K α -излучение (h ν = 1486.6 эВ) мощностью 200 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа составляло 5–8·10⁻¹⁰ Торр.

Поверхностные анионные соединения сульфидов определяли ИК-спектроскопией на спектрофотометре “Спекорд М-80”, программное обеспечение “Soft Spectra”. Концентрацию сульфгидрильных соединений контролировали на UV-Vis-NIR Cary 6000i, Agilent, программа “Calibration”. В табл. 2 приведены длины волн, по которым определяли концентрации собирателей.

ТАБЛИЦА 2. Характеристические длины волн УФ-спектроскопии

Сульфгидрильный собиратель	Электронный переход n→π*, π→π* в системе	Длина волны при максимуме поглощения, нм	Растворитель
Ксантогенат	S–C = S	302	Вода
Тионокарбамат	HN–C = S	241	»
Дитиофосфинат	P = S	225	»
Дитиофосфат	P = S	224	Гексан
		228	Вода

*Исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Металловедение и металлургия” (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59414X007, соглашение № 14.594.210007).

Пенную флотацию выполняли в механической флотомашине, объем камеры 50 см^3 , Т : Ж = 1 : 10, беспенную флотацию — в трубке Халлимонта объемом 50 см^3 , Т : Ж = 1 : 100. Время беспенной флотации составило 6 мин, что соответствует 30 см^3 вытесненного воздуха. При беспенной флотации контролировали изменение концентрации собирателей. Схемы проведения флотационных опытов представлены на рис. 1.

Для определения константы скорости адсорбции компонентов сочетаний собирателей в условиях беспенной флотации использовали прием изомолярных серий, когда общая концентрация в смеси собирателей остается постоянной 10^{-4} М , а доли компонентов изменяются, %: 100, 75, 50, 25.

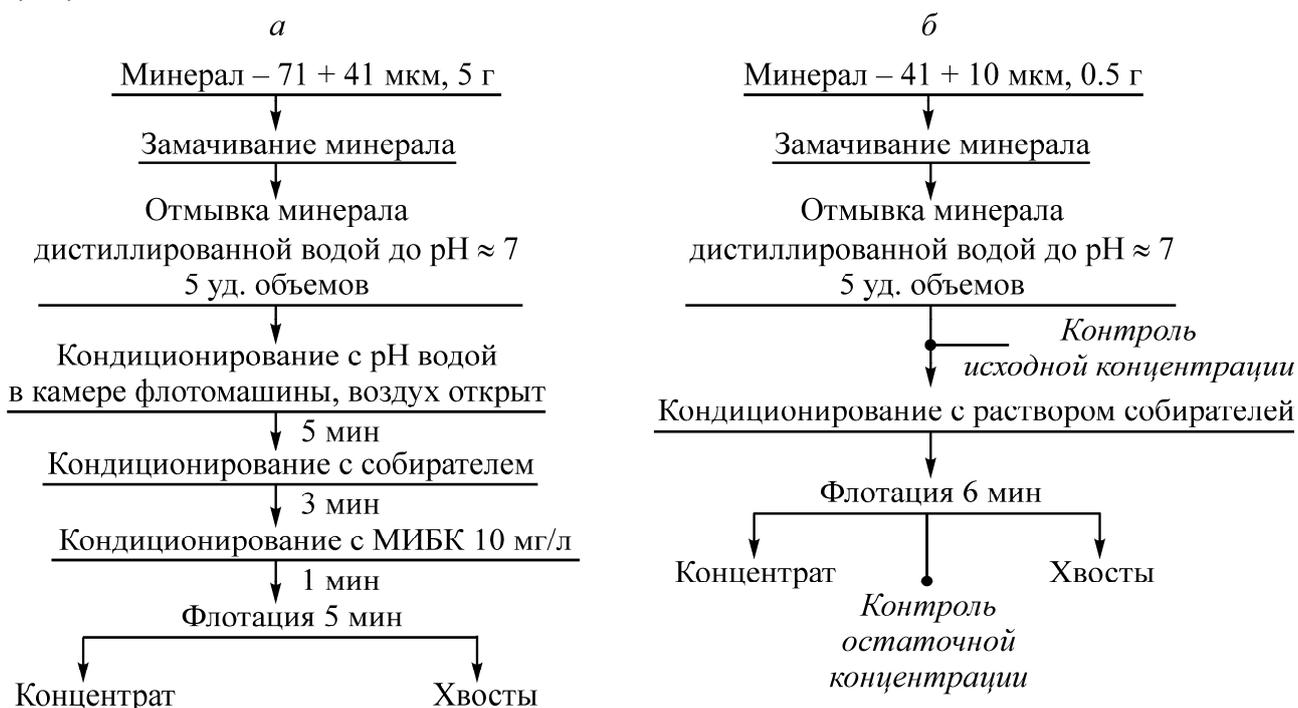


Рис. 1. Принципиальные схемы флотационных опытов: а — пенная флотация; б — беспенная флотация

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены РФЭ-спектры шлифов галенита, сфалерита и халькопирита. Результаты исследований состояния серы на поверхности шлифов галенита и сфалерита методом РФЭС показали, что химическое состояние серы представлено сульфидом PbS и ZnS соответственно. Поверхность халькопирита имеет значительное количество окисленных соединений серы (рис. 2в).

В образце халькопирита наблюдаем несколько состояний серы, энергии связи пиков $2p_{3/2}$ составили: 161.4, 162.4, 163.4, 164.1 и 169.0. Пики $2p_{3/2}$ отмечены цифрами в порядке возрастания энергии, их парные пики обозначены цифрой с апострофом. Дублеты $1-1'$ и $2-2'$ находятся в области сульфидов, причем первый дублет имеет более низкую энергию связи, чем в пирите, такое значение характерно для связей S–Fe в FeS [8]. Второй дублет можно объяснить серой, связанной с медью (сера, связанная с медью и железом). Сравнение данных по CuS — 162.5 и CuFeS₂ — 161.5 по [9] показало, что различие $E_{св} S_{2p}$ для связей S–Fe и S–Cu есть. По связям Fe–S смещается большая электронная плотность, чем по связям Cu–S, так как электроотрицательность меди выше, чем у железа (по Полингу: Cu — 1.75, Fe — 1.64, S — 2.6, O — 3.5). Спектры $3-3'$ и $4-4'$ по своему положению ближе к связям S–S, а возможно, это вторичный сдвиг из-за влияния кислорода на связи с металлами. Спектр $5-5'$ сульфатный.

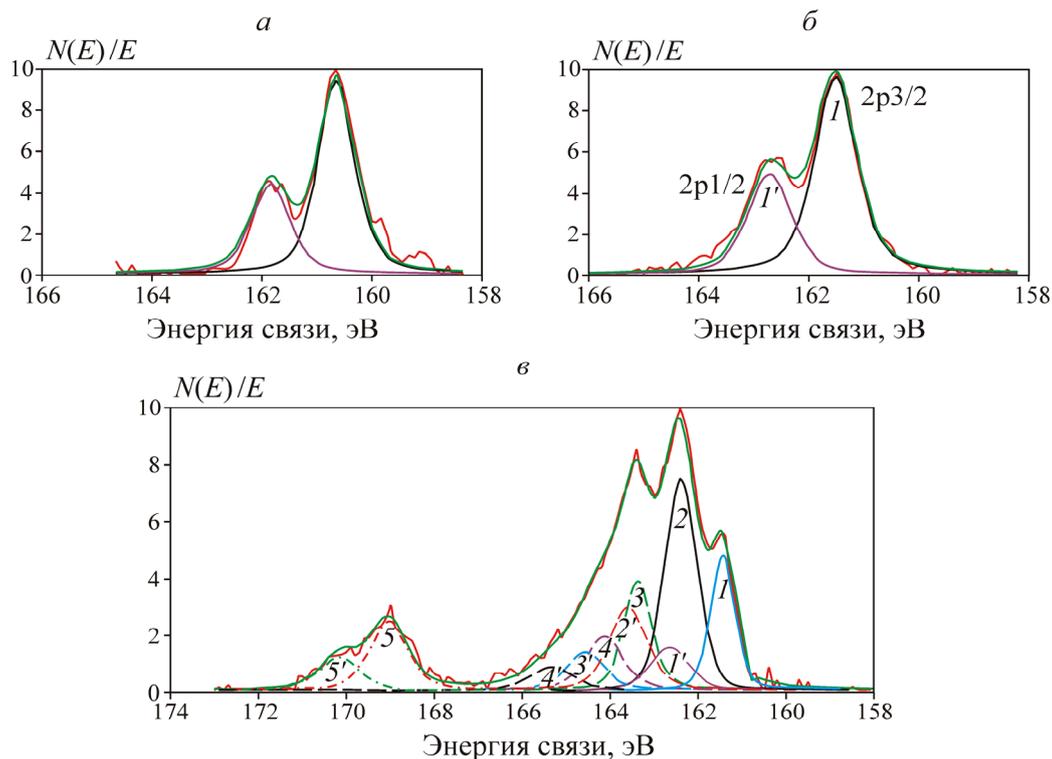


Рис. 2. РФЭ-спектры S2p шлифов: а — PbS; б — ZnS; в — CuFeS₂

На рис. 3 приведены ИК-спектры поверхности мономинеральных порошков. На ИК-спектре сфалерита группе SO_4^{2-} соответствуют слабые характеристические полосы при волновых числах 1177, 1094, 958, 623 cm^{-1} . На ИК-спектре галенита присутствуют очень слабые полосы поглощения в области волновых чисел 1209–743 cm^{-1} и при 668, 605 cm^{-1} , которые относятся к тиосульфатной группе; более интенсивные полосы, относящиеся к колебаниям карбонатной группы, отмечены в области 1470–1400 cm^{-1} [10, 11]. На ИК-спектре халькопирита сульфатной группе соответствуют характеристические полосы при волновых числах 1177, 1094, 958, 623 cm^{-1} . Согласно ИК-спектрам, поверхность халькопирита наиболее окислена, а поверхность сфалерита сильнее акцептирует воду (область спектра 3700–3400 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям ОН групп свободной воды, как и область спектра 1650–1520 cm^{-1} — деформационные колебания ОН) [11].

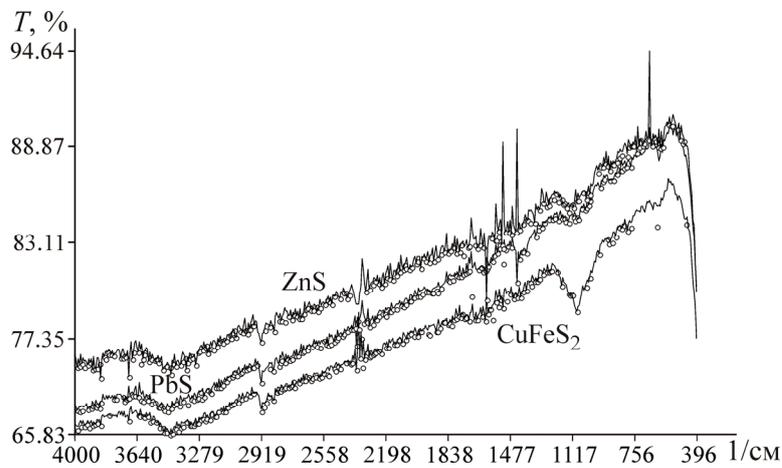


Рис. 3. ИК-спектры сфалерита, галенита, халькопирита

Исследованиями поверхностных соединений мономинеральных фракций галенита, сфалерита и халькопирита методами РФЭС и ИКС установлен ряд окисленности анионных активных центров $PbS \approx ZnS < CuFeS_2$. Сфалерит имеет наибольшее количество свободной воды в поверхностном слое. Таким образом, обоснована необходимость предварительной подготовки сульфидов для нивелирования различий в естественной окисленности поверхности исследуемых мономинеральных фракций сульфидов при их хранении вне среды азота.

Результаты пенной флотации, представленные на рис. 4, показали, что извлечение галенита в концентрат в щелочной среде (NaOH) одним пенообразователем МИБК ниже на 30 % по сравнению с нейтральной средой. При использовании в качестве регулятора среды известкового молока извлечение галенита в концентрат пенообразователем не превышает 1 %. В нейтральной среде при низких исходных концентрациях собирателей ($C_{исх} < 0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) флотуемость галенита выше на 8–12 % по сравнению с $pH_{исх} \approx 10$. В щелочной среде с ростом исходной концентрации собирателей извлечение галенита в концентрат повышается. При одинаковых условиях проведения эксперимента (см. рис. 1а) извлечение халькопирита в концентрат бутиловым концентратом составляет 56 %, при использовании этилового ксантогената — 11 %; флотуемость халькопирита МИБК не превышает 2–4 %, что, по-видимому, связано с переокислением поверхности халькопирита при длительной аэрации воздухом в опыте.

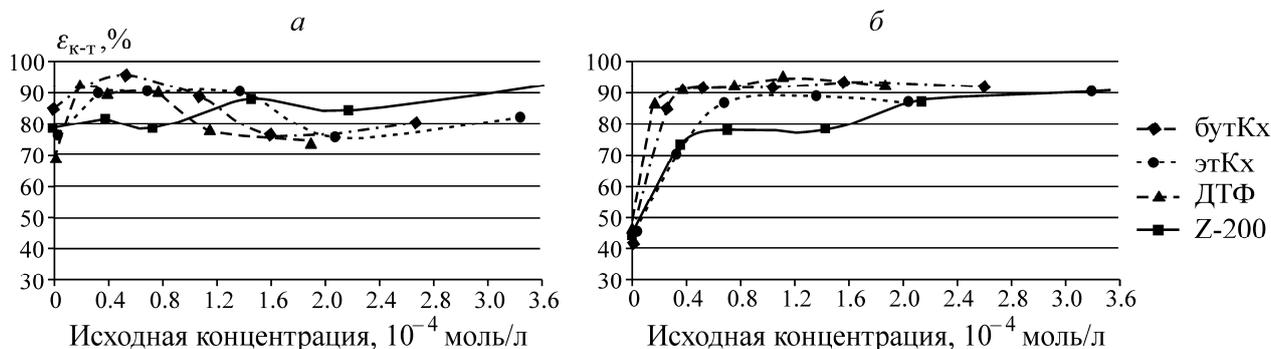


Рис. 4. Результаты пенной флотации галенита сульфгидрильными собирателями: а — при $pH_{исх} \approx 7$; б — при $pH_{исх} \approx 10$, крупность галенита – 71 + 41 мкм

Вызывает интерес изменение рН в процессе пенной флотации галенита в нейтральной и щелочной среде, разница (ΔpH) между исходным и конечным значениями приведена в табл. 3. Уровень пульпы при флотации поддерживался водой с соответствующим значением $pH_{исх}$.

Как видно из данных табл. 3, при исходном нейтральном значении среды $pH_{кон}$ смещается в более щелочную область, а при $pH_{исх} \approx 10$ рН в конце флотации смещается в менее щелочную среду, причем на большую величину. Полученные результаты подтверждают известные данные И. А. Каковского и других исследователей, что в щелочной среде окисление поверхности сульфидных минералов повышается.

ТАБЛИЦА 3. Влияние концентрации собирателей на извлечение и изменения $\Delta pH = pH_{исх} - pH_{кон}$

C, мг/л	$pH_{исх} \approx 7 \Delta pH$				$pH_{исх} \approx 10 \Delta pH$			
	бутКх	этКх	ДТФ	ТК	бутКх	этКх	ДТФ	ТК
0	-0.27	-0.10	-0.25	-0.65	1.14	1.14	1.09	1.02
5	-0.18	-0.30	-0.00	-0.54	0.65	1.17	1.28	1.02
10	-0.45	-0.39	-0.03	-0.30	1.57	1.10	1.20	1.17
20	-0.01	-0.50	-0.12	-0.16	1.30	1.00	1.13	0.85
30	-0.59	-0.41	-0.30	-0.55	1.78	1.02	0.97	0.80
50	-0.16	-0.19	-0.34	-0.52	1.80	1.32	1.0	0.54

При флотации галенита из полиметаллической руды с повышенным содержанием пирита (более 20 %) применяется щелочная известковая среда для снижения флотоактивности пирита, что требует более высоких расходов бутилового ксантогената, чем в нейтральной среде. Данный фактор снижает селективность флотации сульфидных минералов.

Метод беспенной флотации имеет ряд известных преимуществ [12], кроме того, условия проведения опытов в трубке Халлимонта позволяют контролировать концентрацию сульфгидрильных собирателей (рис. 1б).

На рис. 5 показаны результаты влияния времени предварительного кондиционирования на флотируемость галенита бутиловым ксантогенатом и величину относительной адсорбции собирателя.

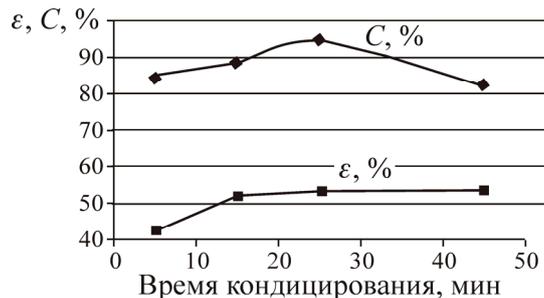


Рис. 5. Влияние времени кондиционирования на результаты беспенной флотации галенита бутиловым ксантогенатом и его относительную адсорбцию: $C_{исх} = 10^{-4}$ моль/л, $pH_{исх} \approx 7$, крупность $-41 + 10$ мкм

Зависимость относительной адсорбции бутилового ксантогената на галените имеет максимум, что может являться следствием снижения доли ионной формы собирателя на поверхности, которое возможно, когда интенсивность десорбции выше, чем адсорбция. При исходной концентрации бутилового ксантогената 10^{-4} М извлечение галенита после 15 мин кондиционирования практически не изменяется. Для сравнения результатов флотируемости галенита разными сульфгидрильными собирателями принято время кондиционирования 20 мин.

Зависимости флотируемости галенита сульфгидрильными собирателями и относительной адсорбции собирателей в нейтральной среде приведены на рис. 6. Видно, что при концентрации 10^{-4} моль/л наибольшее извлечение соответствует бутиловому ксантогенату, так же как и относительная адсорбция собирателя. При увеличении исходной концентрации собирателей извлечение галенита снижается, что согласуется с результатами пенной флотации в нейтральной среде (рис. 6а) и характером зависимости относительной адсорбции. Снижение флотируемости галенита в нейтральной среде при избытке собирателя может быть следствием изменений в структуре поверхностных соединений. Из исследованных собирателей наименьшей флотационной активностью по отношению к галениту обладает этиловый ксантогенат.

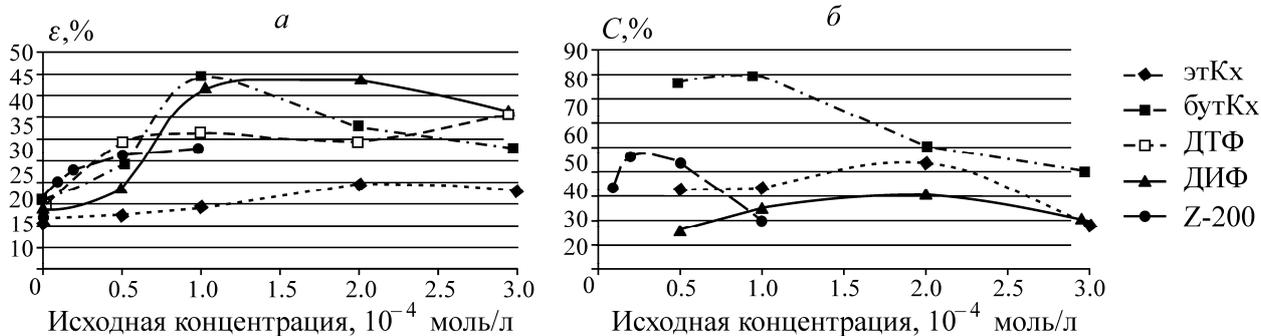


Рис. 6. Зависимости флотируемости галенита (а) и относительной адсорбции (б), крупность $-41 + 10$ мкм, $pH_{исх} \approx 7$

На рис. 7 представлена взаимосвязь между величиной адсорбции и извлечением. Наибольшее извлечение галенита (45 %) достигается при адсорбции бутилового ксантогената $1.6 \cdot 10^{-5}$ моль/м². Меньшему значению адсорбции диизобутилового дитиофосфината (ДИФ) $0.5 \cdot 10^{-5}$ моль/м² соответствует извлечение 41 %, что сопоставимо с бутиловым ксантогенатом при более высокой адсорбции.

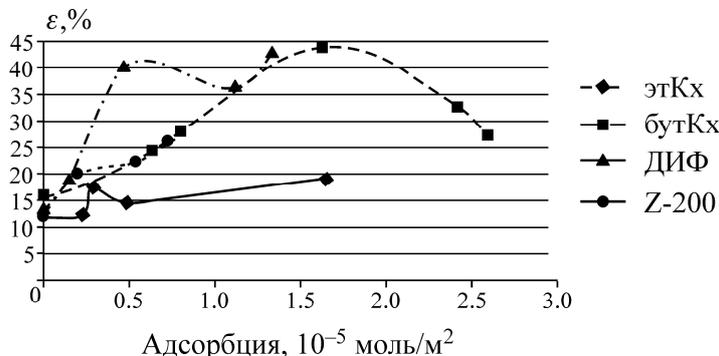


Рис. 7. Зависимость флотуемости галенита от адсорбции сульфгидрильных собирателей

Начиная с 50-х годов прошлого века установлено, что сочетание слабого и сильного сульфгидрильных собирателей обеспечивает равномерную адсорбцию собирателей без увеличения количества собирателей на поверхности сульфидного минерала [13, 14].

На рис. 8 приведены результаты влияния доли слабого собирателя (ИТК) в сочетании с сильным собирателем (бутиловым ксантогенатом) на константу адсорбции компонентов сочетания в условиях беспенной флотации.

Как видно из данных диаграммы на рис. 8а, при совместном использовании ИТК и бутилового ксантогената константа скорости адсорбции бутилового ксантогената не уменьшается в отличие от тионоккарбамата. Флотуемость галенита максимальна при использовании сочетания с преобладанием бутилового ксантогената.

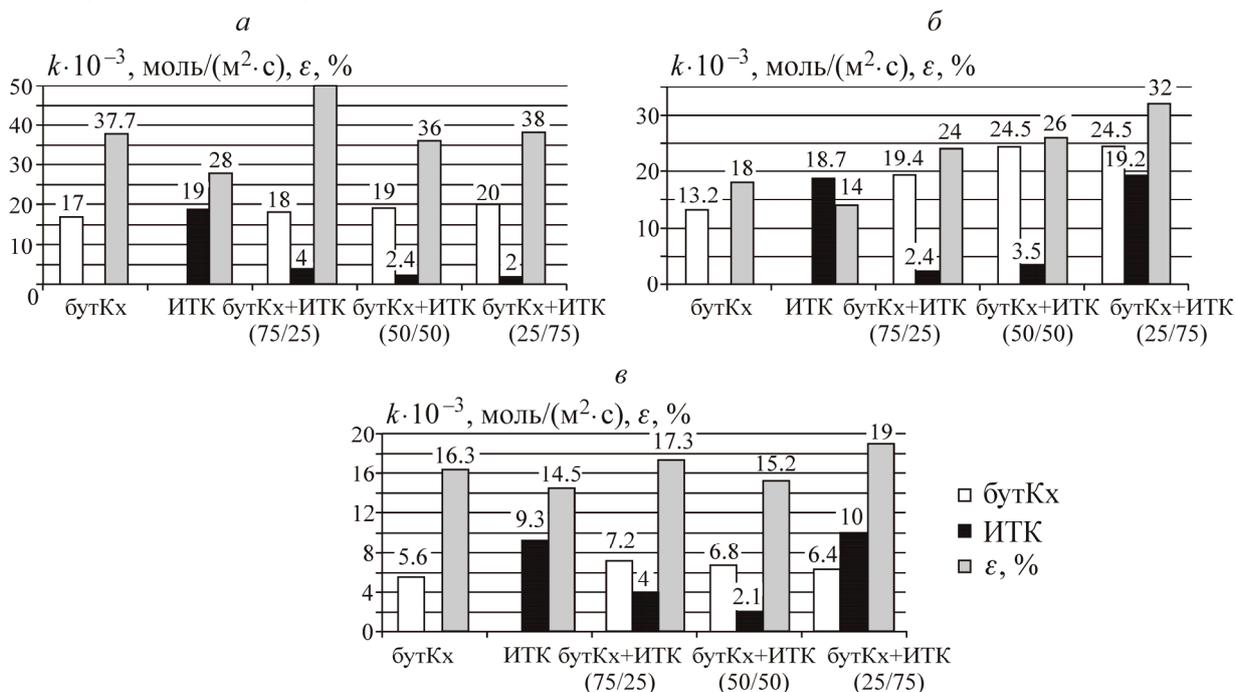


Рис. 8. Диаграммы константы скорости адсорбции компонентов на галените (а), халькопирите (б), сфалерите (в) и наибольшего извлечения в концентрат

Диаграмма на рис. 8б показывает, что совместное использование бутилового ксантогена и тионокарбамата при преобладании доли последнего увеличивает как константы скорости адсорбции компонентов, так и извлечение халькопирита в концентрат беспенной флотации.

Согласно диаграмме на рис. 8в, совместное использование бутилового ксантогена и тионокарбамата при преобладании доли последнего незначительно увеличивает константы скорости адсорбции компонентов (0.0064 и 0.01 моль/(м²·с)) и извлечение сфалерита в концентрат беспенной флотации ($\varepsilon = 19\%$).

Сравнение результатов адсорбции и флотуемости сульфидных минералов при использовании сочетания собирателей показывает, что преобладание в смеси тионокарбамата селективно увеличивает константу скорости адсорбции и извлечение халькопирита по сравнению с галенитом и сфалеритом.

Замена в сочетании собирателей бутилового ксантогената на изобутиловый дитиофосфат повышает контрастность флотационного разделения халькопирита, галенита от сфалерита и сульфидов железа.

Результаты технологических исследований полиметаллической руды Степного, Рубцовского месторождений и их смеси с использованием сочетания тионокарбаматов (слабого неионогенного собирателя) и дитиофосфатов (слабого ионогенного собирателя) в коллективном цикле флотации полностью подтверждают данные лабораторных исследований на мономинералах (рис. 9). Использование только бутилового ксантогената исключает возможность получения цинкового концентрата из хвостов коллективной флотации. Реагентные режимы с собирателями М-ТФ (смесь дитиофосфата и тионокарбамата), Аэро 9863 (смесь тионокарбаматов) позволяют применить частично коллективно-селективную схему флотации с выделением большей части сфалерита в черновой цинковый концентрат из хвостов коллективной флотации.

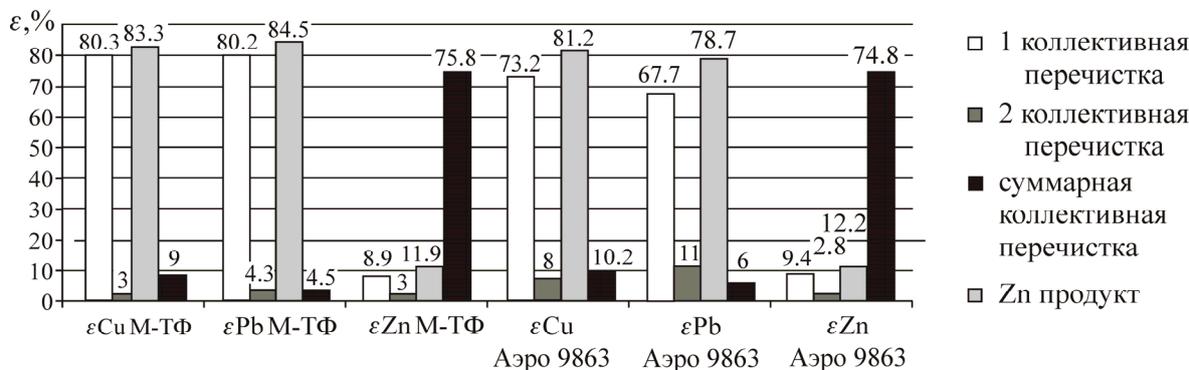


Рис. 9. Результаты использования композиций собирателей на основе слабого и сильного собирателей

Применение М-ТФ (смесь тионокарбамата и дитиофосфата) повышает извлечение меди (83.3%) и свинца (84.5%) в коллективный концентрат, тогда как при использовании Аэро 9863 (смесь тионокарбаматов) извлечение меди составляет 81.2%, а свинца 78.7%.

Использование этилового ксантогена, собирателя М-ТФ в селекции медно-свинцового концентрата позволяет получать свинцовые концентрат с содержанием свинца не менее 53% при извлечении не менее 79%.

ВЫВОДЫ

Результатами изучения поверхностных окисленных соединений на галените, сфалерите, халькопирите доказана необходимость предварительной подготовки мономинеральных фракций сульфидов.

Флотируемость галенита выше в нейтральной среде при концентрации сульфгидрильных собирателей менее 10^{-4} моль/л. В щелочной среде флотируемость галенита повышается при условии увеличения концентрации сульфгидрильных собирателей. Наибольшее извлечение галенита достигается при использовании бутилового ксантогената и диизобутилового дитиофосфината.

Сравнение результатов адсорбции и флотируемости сульфидных минералов при использовании сочетания сильного и слабого собирателей показывает, что преобладание в смеси тионокарбамата селективно увеличивает константу скорости адсорбции компонентов и извлечение халькопирита по сравнению с галенитом и сфалеритом.

Технологические исследования свидетельствуют о том, что при использовании сочетания слабого неионогенного сульфгидрильного собирателя (тионокарбамата) и сульфгидрильного ионогенного собирателя (дитиофосфата) повышаются показатели разделения медных и свинцовых минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Околович А. М., Макиенко И. И.** Обогащение бедных руд. — М.: Наука, 1973.
2. **Козлова И. П.** Особенности технологии обогащения полиметаллических руд на Рубцовской обогатительной фабрике // Материалы междунар. науч.-практ. конф. “Создание высокотехнологических производств на предприятиях ГМК”, 1–5 сентября 2013. — Екатеринбург: Уральский рабочий, 2013.
3. **Конев В. А.** Флотация сульфидов. — М.: Недра, 1985.
4. **Каковский И. А., Комков В. Д.** Исследование флотационных свойств дитиофосфатов // Изв. вузов. Горн. журн. — 1970. — № 11.
5. **Lui G., Zhong H., Dai T.** Investigation of the selectivity of ethoxyicarbonyl thionocarbamates during the flotation of copper sulfides, *Mineral and metallurgical proc.*, 2008, Vol. 25, No. 1.
6. **Кабачник М. И.** Химия фосфорорганических соединений. Т. 1. — М.: Наука, 2008.
7. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Дьячков Ф. Г.** Исследование собирательных свойств диизобутилового дитиофосфината при флотации сульфидных минералов из колчеданных руд // ФТПРПИ. — 2013. — № 5.
8. **Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D.** In: J. Chastain (Ed), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie MN, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
9. **Brion D.** Photoelectron spectroscopic study of the surface degradation of pyrite (FeS_2), chalcopyrite (CuFeS_2), sphalerite (ZnS), and galena (PbS) in air and water, *Applied Surface Science*, 1980, Vol. 5.
10. **Литл Л.** Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1969.
11. **Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т.** Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977.
12. **Методы исследования флотационного процесса / В. И. Мелик-Гайказян, А. А. Абрамов, Ю. Б. Рубинштейн и др.** — М.: Недра, 1990.
13. **Плаксин И. Н., Глембоцкий В. А.** Совместное действие нескольких реагентов-собирателей при флотационном обогащении // ДАН СССР. — 1952. — Т. 82. — № 1.
14. **Плаксин И. Н., Зайцева С. П., Мясникова Г. А., Тюрникова В. И., Хажинская Г. Н.** Применение радиоактивных изотопов для исследования процессов флотации. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Поступила в редакцию 15/VIII 2014