

УДК 622.7:553.661.2

В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина

**О ВЗАИМОСВЯЗИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СУЛЬФИДНЫХ
ПУЛЬП И РЕЗУЛЬТАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ
ФЛОТАЦИИ**

Семинар № 22

Физико-химические характеристики сульфидных флотационных пульп, ее компонентов весьма многообразны. Наряду с природными особенностями минералов и руд – неравномерная полидисперсная взаимная вкрапленность сульфидов меди, цинка, свинца, молибдена, железа и их модификаций, наличие окисленных и вторичных форм соединений меди – для сульфидных пульп определяющее влияние на результаты разделения оказывают общеизвестные факторы физико-химического воздействия на минеральное вещество в процессах подготовки и флотации. К основным из них можно отнести – концентрация кислорода в жидкой фазе флотационной пульпы, концентрация применяемых флотационных реагентов, значения pH среды, содержание свободного оксида кальция (известковая среда), температура пульпы и многие другие, которые значительно изменяют состав жидкой фазы, поверхностных соединений разделяемых минералов, окислительно-восстановительное состояние пульпы, придавая ей иные физико-химические характеристики, усиливающие или ослабляющие контрастность свойств минералов.

С развитием окислительных процессов особенно в операциях рудо- и пульноподготовки и образующимися

при этом продуктами окисления минералов и компонентов пульпы связанные основные трудности в разработке селективных режимов разделения сульфидных минералов. Изменение физико-химических свойств минералов в следствии окислительно-восстановительных процессов без осуществления оперативного контроля и регулирования, как правило, является одной из причин потерь металлов в отвальных хвостах и разноименных концентратах. В работах авторов изучено взаимодействие компонентов пульпы-кислорода, железа измельчающей среды, применяемых собирателей, модификаторов с сульфидами и породными минералами [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

Основополагающий вклад в механизм окислительно-восстановительных реакций в сульфидных пульпах внесли научные школы С.И. Митрофанова, И.Н. Плаксина, В.А. Чантурия, С.В. Бессонова, Д.П. Шведова, А.А. Абрамова, И.А. Каковского и многих других. Отметим некоторые интересные особенности научных положений ряда авторов. Для флотации по С.И. Митрофанову [9] важное значение имеет начальная скорость окисления в мономолекулярном поверхностном слое минералов.

Установленные ряды окисляемости сульфидных минералов у многих ав-

торов значительно различаются, что можно объяснить во-первых, неодинаковой разрешающей способностью применяемых методик и приборов; во-вторых, различием физико-химических свойств одних и тех же минералов, отобранных с различных месторождений или с разных участков месторождения. С.И. Митрофановым, В.А. Глембоцким и др. [9, 10] показано, что скорость окисления во многом определяется влиянием pH среды, температурой, концентрацией кислорода и др. факторами, что подтверждено и нашими результатами и результатами исследований других авторов. В литературе механизм окисления сульфидов и компонентов пульпы многими авторами объясняется неоднозначно. И.А. Каковский [11] окисление сульфидов рассматривает как гетерогенную химическую реакцию, протекающую в кинетическом режиме. Школа И.Н. Плаксина, В.А. Чантuria [8] и др. в окислении сульфидов преимущественное значение придает электрохимическому механизму. Конечным продуктом окисления сульфидных минералов являются: в жидкой фазе пульпы-сульфат-ионы, в твердой фазе гидроксидные и другие более сложные осадки металлов. Показана также возможность образования промежуточных соединений: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HSO_2^- , SnO^{2-} и др.(в растворе); Me^{2+} , $Me(OH)^-$, $Me(OH)_2$, $Me(OH)_3$, $Me(OH)_4^{2-}$ и др.(на поверхности). Кроме того, при окислении железосодержащих сульфидов при наличии металлического железа образуются различные формы соединений железа: Fe^{3+} , $Fe(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^-$ и др. Отмеченные формы соединений серы и металлов, являющиеся продуктами окисления, увеличивают или уменьшают гидрофобность или гидрофильность поверхности минералов,

соответственно они изменяют флотируемость сульфидных минералов. Концентрация этих соединений зависит от значения pH среды, что установлено нашими исследованиями и использовано при разработке и регулировании режима селективной флотации пиритных медно-цинковых, медно-молибденовых, полиметаллических руд и концентратов.

Обобщая результаты многочисленных исследований окислительно-восстановительных реакций, активно развивающихся в процессах измельчения и флотации, важное значение для разделения сульфидных минералов имеют:

- скорость окисления сульфидных минералов, состояние поверхности, определяемое концентрацией кислорода, pH среды, солевым составом жидкой фазы, составом компонентов твердой фазы;
- взаимодействие сульфидных минералов «через раствор» и через контакт друг с другом и компонентами пульпы;
- устойчивость подавляющих ионов, в частности сульфид- и тиосульфат- ионов;
- взаимодействие собирателя с минералами и устойчивость его ионной и молекуллярной форм, которые зависят от концентрации кислорода, модификатора, pH среды, состояния поверхности, минеральный состав породных минералов и многие другие факторы.

Отмеченные особенности определяют физико-химическое состояние пульпы, от которого зависит формирование флотационных свойств разделяемых сульфидных минералов. В статье приведены новые результаты исследований в механизме окисления сульфидных минералов и компонентов пульпы. Изучена кинетика поглощения кислорода пиритом, сульфи-

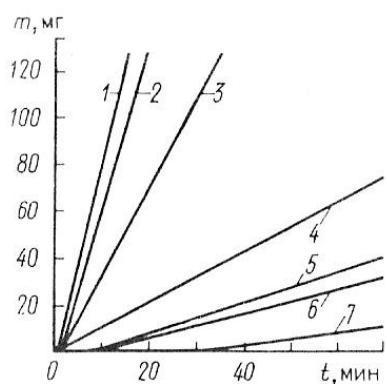


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода сульфидами при измельчении 50 г минерала в насыщенном растворе извести (рН 12,2 св. CaO 1120 г/м³): 1 — ковеллин искусственный (рН 7,5); 2 — ковеллин природный (7,8); 3 - халькопирит (8,2); 4 - пирит (8,9); 5 - сфалерит (11,4); 6 - борнит (11,65); 7 — халькоzin (11,3)

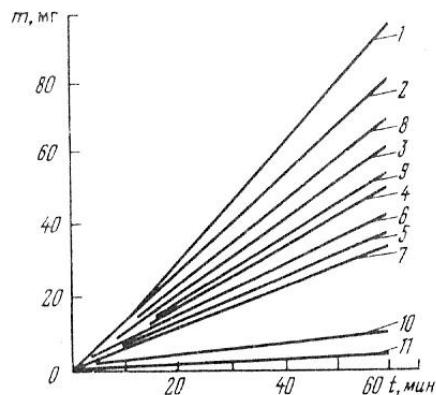


Рис. 3. Зависимость поглощения кислорода t при измельчении пирита в 1 н щелочном растворе от времени измельчения: 1 — щелочь; 2 — щелочь + 10^{-3} г-экв/л сульфида натрия; 3 — щелочь + 10^{-1} г-экв/л сульфида натрия; 4 — щелочь + 10^{-3} г-экв/л тиосульфата; 5 — щелочь + 10^{-1} г-экв/л тиосульфата; 6 — щелочь + 10^{-3} г-экв/л тиосульфата; 7 — щелочь + 10^{-1} г-экв/л тиосульфата; 8 — щелочь + 10^{-5} г-экв/л цианида; 9 — щелочь + 10^{-3} г-экв/л цианида; 10 — щелочь + 10^{-2} г-экв/л цианида; 11 — щелочь + 10^{-1} г-экв/л цианида

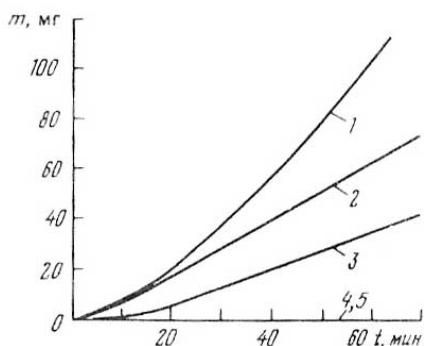


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода пиритом при измельчении 50 г пирита в фарфоровой мельнице в зависимости от рН: 1 - 1 н р-р NaOH (0,85 н); 2 - 12,3 (8,9); 3 - 10 (6,6); 4 - 8,4 (5,1); 5 - 1,5 (2) (в скобках приведен конечный рН)

дами меди, сфалеритом при измельчении в растворах щелочей и других регуляторов среды. На рис. 1 приведена кинетика поглощения кислорода

сульфидами при измельчении в фарфоровой мельнице в щелочных средах, которая изменяется в ряду: $\text{CuS} > \text{CuFeS}_2 > \text{FeS}_2 > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{ZnS}$.

С понижением рН среды потребление кислорода снижается (рис. 2). Смеси сульфидов окисляются значительно с большим потреблением кислорода. Реагенты-модификаторы снижают потребление кислорода минералами. Изучено влияние сернистого натрия, сульфита, тиосульфата, диоксида серы, цианистого калия на окисление сульфидов меди, сфалерита, пирита и их смесей. В растворах указанных модификаторов потребление кислорода сульфидами снижается (рис. 3). По защитному действию на окисление пирита подавители располагаются в ряд: $\text{KCN} > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{SO}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{Na}_2\text{S}$.

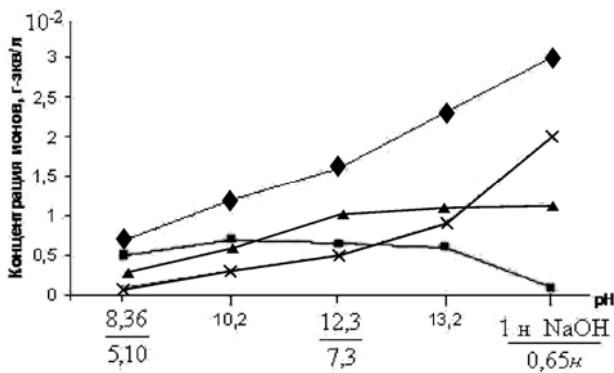


Рис. 4. Зависимость концентрации серосодержащих ионов при окислении пирита от значений pH среды:

Концентрация ионов:

- - S^2- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$, $S_{4-6}O_6^{2-}$;
- - $S_3O_6^{2-}$, $S_{4-6}O_6^{2-}$;
- х - SO_3^{2-} ;
- ▲ - $S_2O_3^{2-}$.

Минералы меди и сфалерит в отличии от пирита при действии подавителей поглощают кислорода больше, чем в их отсутствии. С ростом концентрации модификаторов скорость и количество потребляемого кислорода возрастает. Разница в скоростях потребления кислорода пиритом, минералами меди и сфалеритом в растворах различной концентрации модификаторов использована для подбора условий их селективной флотации (концентрация модификаторов, точки их дозирования). В растворах цианида разница в потреблении кислорода пиритом и сфалеритом более значительная, чем в растворе сернистого натрия. Сравнение результатов разделения цинково-пиритных концентратов на рудах месторождений Урала показало, что добавка 5-10 г/т расхода цианида, с учетом других депресоров улучшает селективную флотацию коллективных концентратов. Изучение ионного состава жидкой фазы пульпы показало, что наибольшая концентрация суммы сульфидных, гидросернистых, сульфитных, тиосульфатных и др. серосодержащих ионов отмечена у пирита. По степени насыщения жидкой фазы продуктами окисления серы сульфиды располагаются в ряд:

$FeS_2 > CuFeS_2 > ZnS > Cu_{13}FeS_{12} > Cu_5FeS_4$.

Устойчивость сульфоксидных анионов в жидкой фазе неодинакова и зависит от значений pH среды. При pH 4-6 наиболее устойчивы бисульфитоны, которые образуются в растворах сульфита, бисульфита натрия и диоксида серы; При pH>6-7 высокие восстановительные свойства проявляют сульфит-ионы в растворах тех же модификаторов. При pH 8-10 и более наибольшая устойчивость наблюдается для сульфидных и тиосульфатных ионов, которые образуются в растворах сернистого натрия и тиосульфата натрия.

На рис. 4 приведены результаты анализа жидкой фазы пульпы после измельчения (металлическая мельница) и окисления (50 г) пирита. С ростом pH концентрация серосодержащих ионов возрастает. При pH 12 концентрация сульфитных и тиосульфатных ионов является достаточно высокой, при которой возможна селективная депрессия пирита, что и происходит при подавлении флотации пирита известью в коллективной медно-цинковой флотации (св. CaO 400-800 г/м³) и в цинковой флотации (св. CaO 1100-1200 г/м³).

Установлено, что при измельчении в фарфоровой мельнице концентрация серосодержащих ионов на порядок ниже; более интенсивное окисление пирита в металлической мельнице

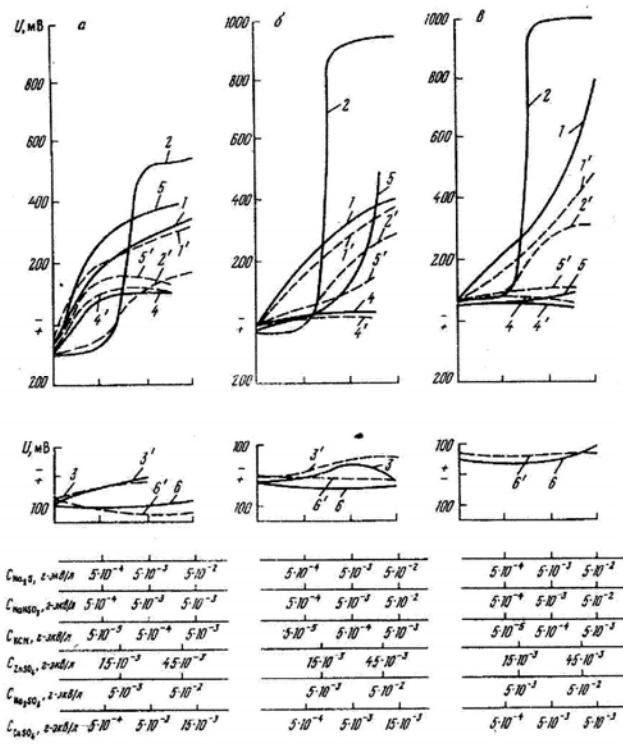


Рис. 5. Изменение потенциала U пиритного электрода при pH 7(а), 9(б), 11(в) с поляризацией (1-6) и без поляризации (1'-6') от концентрации C модификаторов:

1 - Na_2S ; 2 - NaHSO_4 ; 3 - KCN ;
4 - ZnSO_4 ; 5 - Na_2SO_3 ; 6 -
 CuSO_4

При $pH < 10$ и умеренных расходах модификаторов наблюдается защита поверхности натирающегося при измельчении металлического железа и разделяемых минералов, что улучшает результаты селективной флотации. Измерениями катодной поляризации пиритного и стального электродов, контакт которых осуществляется как через рабочий раствор слабых электролитов (сернистый натрий, сульфит натрия и др.), так и непосредственно через физический контакт электродов установлено, что потенциал пиритного электрода во всех случаях после контакта со стальным электродом приближался к значениям потенциала стального электрода (рис. 5). Перезаряджение пиритного электрода в момент контакта со стальным изменяет интенсивность окисления пирита, создавая условия подавления или флотируемости пирита. При умеренных значениях pH и с ростом концентрации модификаторов (сульфита натрия, цинкового купороса) разница в значениях потенциалов электродов – наименьшая, а в высокощелочных средах – наибольшая. Большой разности потенциалов соответствует более интенсивное окисление пирита и лучшая депрессия пирита ($pH > 11$). При значениях pH 7-9, малых концентрациях

вероятно можно объяснить избыточной концентрацией катионов трехвалентного железа измельчающей среды, которые при взаимодействии с сульфат-ионами окислившегося пирита образуют активный окислитель пирита и других сульфидов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Значительную роль железа во взаимодействии компонентов сульфидных пульп отмечали М. Рей, В. Форманек, М.А. Эйгеллес и др. Нами изучено взаимодействие железа, его солей, оксидных и гидроксидных форм с продуктами окисления сульфидных минералов и другими компонентами пульпы. Показано, что чистое восстановленное железо в растворах сернистого натрия, сульфита, бисульфата, тиосульфата натрия, цианида при разных pH среды окисляются неодинаково. С ростом значений pH потребление кислорода и окисление кислородом снижается.

нистый натрий, сульфит натрия и др.), так и непосредственно через физический контакт электродов установлено, что потенциал пиритного электрода во всех случаях после контакта со стальным электродом приближался к значениям потенциала стального электрода (рис. 5). Перезаряджение пиритного электрода в момент контакта со стальным изменяет интенсивность окисления пирита, создавая условия подавления или флотируемости пирита. При умеренных значениях pH и с ростом концентрации модификаторов (сульфита натрия, цинкового купороса) разница в значениях потенциалов электродов – наименьшая, а в высокощелочных средах – наибольшая. Большой разности потенциалов соответствует более интенсивное окисление пирита и лучшая депрессия пирита ($pH > 11$). При значениях pH 7-9, малых концентрациях

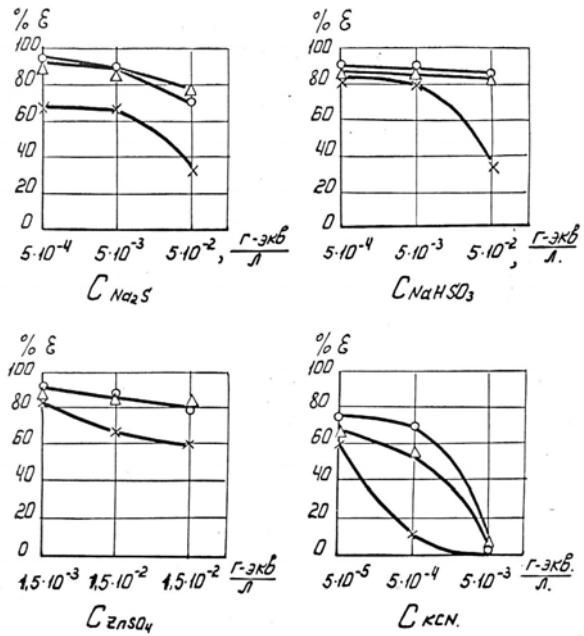


Рис. 6. Влияние модификаторов на флотацию пирита в присутствии порошкового железа 2 кг/т, подаваемого в измельчение в фарфоровой мельнице: О – pH = 7; Δ – pH = 9; X – pH = 11

модификаторов при меньшей разности потенциалов пиритного и стального электродов наблюдается меньшая степень окисления пирита и лучшая флотируемость пирита, что соответствует практике селективной флотации пиритных медно-цинковых и других типов руд.

Флотационными исследованиями мономинеральных фракций пирита установлено, что при pH > 8 он доста-

точно легко подавляется всеми исследованными модификаторами. Подавляющее действие модификаторов на пирит возрастает в ряду: $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HSO_3^- , SO_2 , при pH 5-6,5; с ростом pH до 8 порядок депрессии пирита модификаторами изменяется, в частности значительно ослабевает действие диоксида серы. Депрессия пирита из реальных рудных материалов осложнена вследствие наличия разных модификаций пирита в том числе коломорфной, корродированной текстур, активацией тонкодисперсного корродированного пирита катионами меди и образованием на его поверхности гидроксидных пленок железа.

На рис. 6, 7, 8 приведены результаты флотируемости пирита в присут-

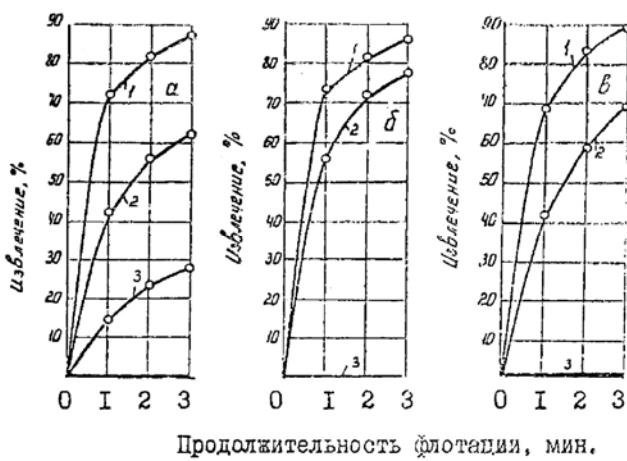


Рис. 7. Кинетика флотируемости пирита с модификаторами при различных значениях pH, создаваемых щелочью: а) Сульфит натрия; Начальные (конечные) pH: 1 - 5,25-4,35; 2 - 7,05-4,75; 3 - 8,10-7,65. б) Тиосульфат натрия; Начальные (конечные) pH: 1 - 5,15-4,85; 2 - 4,15-6,70; 3 - 9,4-8,05. в) Гидросульфит натрия; Начальные (конечные) pH: 1 - 5,40-5,30; 2 - 7,15-7,15; 3 - 8,65-8,15

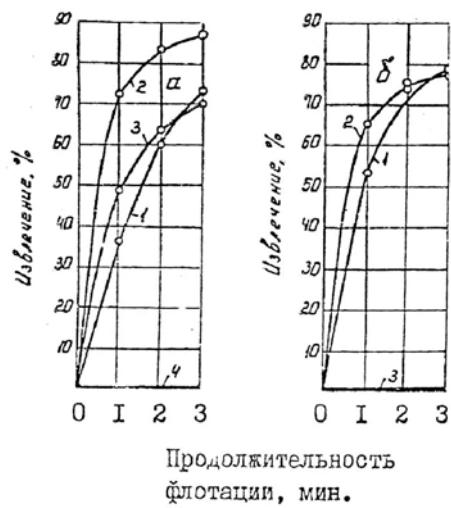


Рис. 8. Кинетика флотируемости пирита с модификаторами при различных значениях pH, создаваемых щелочью:

а) двуокись серы, Начальные (конечные) pH: 1 - 5,3-4,05; 2 - 6,95-4,25; 3 - 7,45-7,0; 4 - 8,0; б) бисульфит натрия, Начальные (конечные) pH: 1 - 5,25-6,45; 2 - 7,05-7,1; 3 - 10,05-9,95

его активации катионами меди. Эффективность подавления флотации сфалерита зависит от наличия в рудном материале вторичных сульфидов меди. По активирующему действию на сфалерит минералы меди, как установлено авторами, располагаются в ряду: $\text{CuS} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_{13}\text{FeS}_{12} > \text{CuFeS}_2$.

В реальных сульфидных пульпах в приведенном ряду вторичные минералы достаточно легко окисляются и активируют сфалерит. Для предотвращения активации необходимо в измельчении и флотации создавать условия для связывания катионов меди, регулируя значения pH 6-8 (в измельчении) и 8-10 (во флотации), дробное дозирование модификаторов и регуляторов, которые способствуют образованию на поверхности сфалерита гидрофильных пленок различного состава.

Сульфидные пульпы, как результат окисления минералов меди, цинка, железа и др. компонентов твердой фазы, всегда содержат катионы поливалентных металлов. Катионы меди и железа, взаимодействуя с гид-

ствии порошкового железа в растворах различных модификаторов при разных значениях pH. Наибольшее подавление флотации пирита наблюдается для всех исследованных модификаторов при концентрации 5×10^{-2} г-экв/л при pH 7-9-11; цианистый калий депрессирует пирит при меньшей концентрации 5×10^{-3} г-экв/л.

Флотируемость или депрессия сфалерита в значительной степени определяется теми же факторами, что и пирита. Кроме того, флотоактивность сфалерита зависит от степени

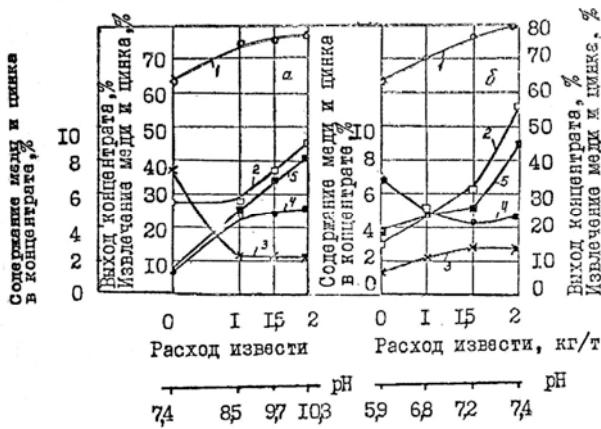


Рис. 9. Результаты селективной флотации Учалинской руды с модификаторами при различных значениях pH:

а) сульфит натрия, б) двуокись серы: 1 - извлечение меди; 2 - извлечение цинка; 3 - выход концентрата; 4 - содержание меди; Б - содержание цинка

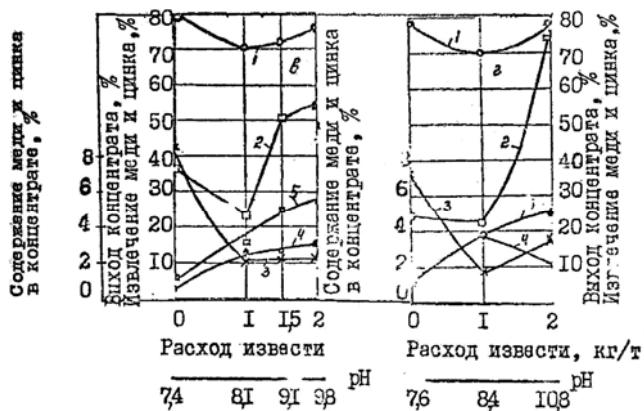


Рис. 10. Результаты селективной флотации учалинской руды с модификаторами при различных значениях pH: в) бисульфит аммония, г) тиосульфат натрия: 1 - извлечение меди; 2 - извлечение цинка; 3 - выход концентратов; 4 - содержание меди; 5 - содержание цинка

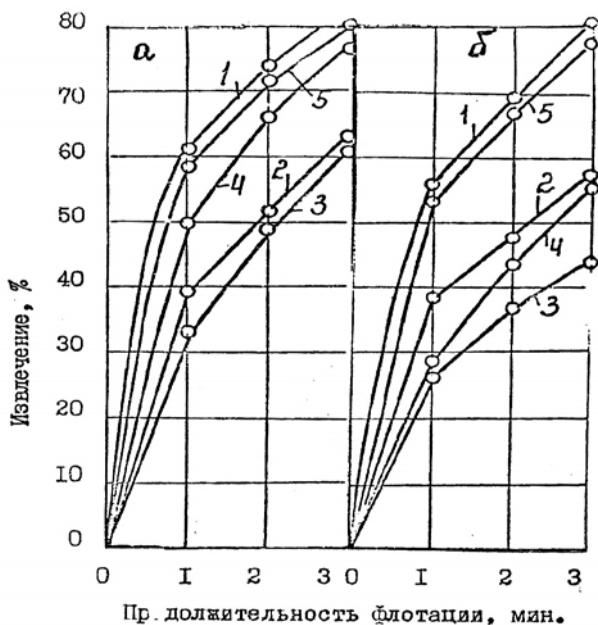


Рис. 11. Кинетика флотируемости сфалерита при различных концентрациях модификаторов (исходное pH = 10,3):

а) Двукись серы, $\frac{мг/л}{pH}$:
 1. $0 ; 2. \frac{5,0}{9,97} ; 3. \frac{10,0}{8,25} ; 4. \frac{25,0}{7,02} ;$
 5. $\frac{50,0}{3,42}$. б) Бисульфит аммония,
 $\frac{мг/л}{pH} : 1. \frac{0}{9,1} ; 2. \frac{25,0}{7,35} ; 3. \frac{50,0}{6,75} ;$
 4. $\frac{100,0}{4,35} ; 5. \frac{150,0}{3,75}$.

роксил-ионами, сульфид-ионами, ксантогенат-ионами и др., образуют на поверхности минералов и в объеме пульпы тонкодисперсные осадки. Гидроксидные осадки являются гидрофильными, подавляющие флотацию сульфидных минералов, осадки сульфида-сульфатов в зависимости от количества и сложности состава могут быть гидрофобными и гидрофильными, и соответственно улучшают или ухудшают флотируемость минералов.

Катионы меди, являющиеся активаторами сфалерита и пирита могут быть восстановлены металлическим и двухвалентным железом или серосодержащими модификаторами с образованием металлической или сульфидной меди.

Исследованиями В.А. Игнаткиной показано, что катионы меди и железа можно связать сульфогидрильными сорбентами в комплексные тонкодисперсные осадки. Наибольшая полнота осаждения наблюдается у диэтилди-тиокарбамата, значительно меньше она у бутилового ксантогената и изо-



Рис. 12. Кинетика флотируемости сфалерита при различных концентрациях модификаторов:

- а) сернистый натрий, $\frac{мг/л}{рН}$: 1. $\frac{0}{9,7}$; 2. $\frac{5,7}{9,7}$; 3. $\frac{10,0}{9,95}$; 4. $\frac{15,0}{10,15}$
- б) тиосульфат натрия, $\frac{мг/л}{рН}$: 1. $\frac{0}{9,55}$; 2. $\frac{25,0}{9,4}$; 3. $\frac{50,0}{9,35}$; 4. $\frac{150,0}{9,25}$
- в) гидросульфит натрия, $\frac{мг/л}{рН}$: 1. $\frac{0}{9,55}$; 2. $\frac{25,0}{8,08}$; 3. $\frac{50,0}{7,7}$; 4. $\frac{150,0}{7,05}$
- г) сульфит натрия, $\frac{мг/л}{рН}$: 1. $\frac{0}{9,45}$; 2. $\frac{25,0}{9,3}$; 3. $\frac{75,0}{9,38}$; 4. $\frac{100,0}{9,18}$

бутилового дитиофосфата [12]. В таком же порядке проявляется их собирательная способность по отношению к минералам меди, что учтено при выборе точек их дозирования при флотации.

Исследованиями установлено подавляющее действие модификаторов на флотацию мономинеральных фракций сфалерита, которое уменьшается в ряду: $S^{2-} > HSO_3^- > SO_2 > S_2O_4^{2-} > SO_3^{2-} > S_2O_3^{2-}$. Наибольшая активация и флотация наблюдается при $pH > 10$.

На рис. 7, 9, 10 приведена кинетика флотации минералов меди и цинка из сульфидной пульпы коллек-

тивного концентрата в растворах различных модификаторов, из которого видно, что индексы селективности близки. Сфалерит, неактивированный катионами меди, хорошо флотируется в кислых и слабошелочных средах, извлечение составляет 50-90 %; при росте $pH > 9$ его извлечение в пенный продукт снижается с 40 до 5 % при $pH 12$ (рис. 11, 12).

В пиритной пульпе кривая флотируемости сфалерита рис. 13 начинает резко снижаться уже при $pH > 5$. Отрицательное влияние пирита на флотируемость сфалерита объясняется во-первых образованием на его поверхности гидроксидных пленок железа и

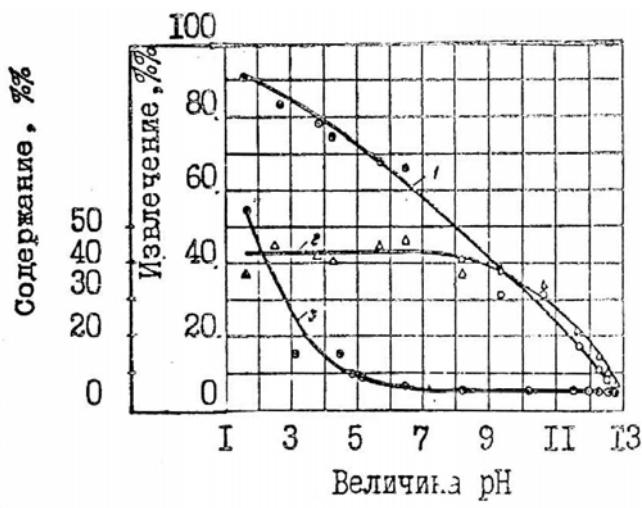


Рис. 13. Влияние pH раствора на флотацию сфалерита в кварцевой (1,2) и пиритной (3) пульпах

снижением сорбции собирателя; очевидно в кислой среде эти пленки растворяются и сфалерит хорошо флотируется. Возможна также большая сорбция собирателя на пирите за счет высокой сорбционной способности поверхности взаимодействующей с ксантофенатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. // Горный журнал. 2005. №5. с. 46-51.
2. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. // Обогащение руд. 2005. №6. с. 45-48
3. Бочаров В.А., Рыскин М.Я. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов. – М., 1993. – 287 с.
4. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Ви-дуецкий М.Г. // Горный информ.-аналит. бюл. 2006. №8 .с. 285-392.
5. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. // физ. тех. пробл. разработка полезн. ископ. 2007. №1. с. 108-119.
6. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. // Изв. Высш. Учебн. зав. цветная металлургия. 2007. №5. с. 4-12.
7. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. // Цветные металлы. 2007., №8. с. 18-24.
8. Чантурдя В.А., Шафеев Р.Ш. // химия поверхностных явлений при флотации. – М.: Недра. 1977. 125 с.
9. Митрофанов С.И. Селективная флотация. – М.: Металлургия. – 1959. – 470 с.
10. Абрамов А.А. // Комплексное использование минерального сырья. 1984. №4. с. 15-19.
11. Каковский И.А. // Цветные металлы. 1989. №11. с. 96-99.
12. Игнаткина В.А., Самыгин В.Д., Бочаров В.А. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия ионов меди с сульфидильными собирателями. Горный информационно-аналитический бюллетень. – М. Изд. МГТУ, 2007, №6, с. 262-270.

ГИАБ

Коротко об авторах

Бочаров В.А. – доктор технических наук, профессор,
Игнаткина В.А. – кандидат технических наук, доцент,
ФГОУ ВПО Московский институт стали и сплавов.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 22 симпозиума «Неделя горняка-2008». Рецензент д-р техн. наук, проф. В.М. Авдохин