

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКОВ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ ФЛОТАЦИИ

Таисия Германовна Гаврилова

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, ул. Красный проспект, 54, младший научный сотрудник лаборатории обогащения полезных ископаемых и технологической экологии, тел. (383)205-30-30 доб.164, e-mail: gavrilova.t.g@mail.ru

Дарья Михайловна Цицилина

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, ул. Красный проспект, 54, младший научный сотрудник лаборатории обогащения полезных ископаемых и технологической экологии, тел. (383)205-30-30 доб.164, e-mail: tsitsilinadm@mail.ru

Предложен механизм работы физически сорбированных производных форм собирателя, полученных при нестехиометрическом соотношении между реагентами-собирателями с солями тяжелых металлов. Установлено, что за счет изменения соотношения компонентов можно регулировать их поверхностно-активные по отношению к границе раздела «газ-жидкость» свойства, а следовательно, и способность к снятию кинетического ограничения образованию флотационного контакта.

Физическая форма сорбции на минерале может быть представлена осадками собирателей и ионно-молекулярными ассоциатами. Результаты исследований показывают, что указанные формы при прорыве прослойки могут десорбироваться с минерала и растекаться по поверхности пузырька, увлекая в свое движение жидкость из прослойки, тем самым «осушая» минеральную поверхность. В свою очередь, удаление жидкости из прослойки приводит к сокращению времени индукции, что оказывает влияние на эффективность флотации. Полученные результаты позволяют раскрыть механизм активации флотации солями тяжелых металлов и могут быть использованы в разработке принципиально новых технологических решений.

Ключевые слова: флотация, ксантогенаты, свинцово-цинковая руда, олеаты, апатитовая руда, физическая форма сорбции, активация

STUDY OF SEDIMENTS OF COLLECTING AGENTS IN ELEMENTARY FLOTATION ACT

Taisiya G. Gavrilova

Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 54 Krasny prospect, Novosibirsk 630091, Russia, Junior Researcher, Laboratory of Mineral Dressing and Engineering Ecology, office: +7 (383)205-30-30 ext.164, e-mail: gavrilova.t.g@mail.ru

Darya M. Tsitsilina

Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 54 Krasny prospect, Novosibirsk 630091, Russia, Junior Researcher, Laboratory of Mineral Dressing and Engineering Ecology, office: +7 (383)205-30-30 ext.164, e-mail: tsitsilinadm@mail.ru

The operating mechanism of physically sorbed derivatives of collector obtained at a nonstoichiometric ratio between collecting agents with heavy metal salts is proposed. It is found that by changing the ratio of the components, it is possible to adjust their surface-active properties with respect to the gas-liquid interface and, consequently, the ability to remove the kinetic restriction to the formation of flotation contact.

The physical form of sorption on a mineral can be represented by collector sediments and ion-molecular associates. The research results show that when the interlayer breaks through, these forms can desorb from the mineral and spread over the bubble surface, dragging the liquid from the interlayer into motion, thereby “drying” the mineral surface. In turn, the removal of liquid from the interlayer leads to a reduction in the induction time, which affects the efficiency of flotation. The results make it possible to reveal the mechanism of flotation activation with heavy metal salts and can be used in the development of fundamentally new engineering solutions.

Keywords: flotation, xanthates, lead-zinc ore, oleates, apatite ore, physical form of sorption, activation

Введение

Вовлечение в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава ведет к поиску форм флотационных реагентов, способных к повышению селективности извлечения полезных минералов во флотации. В своем большинстве существующие способы выбора реагентов-собирателей и активаторов для флотации ассоциируются с химией поверхностных соединений и повышением плотности сорбции собирателя на минерале и не учитывают кинетику элементарного акта флотации.

Изучение влияния солей поливалентных металлов на флотацию оксидов, силикатов, солеобразующих минералов с применением метода радиоактивных изотопов показало, что при малом расходе солей катионы металлов во многих случаях активируют флотацию. Согласно [1] активация флотации происходит при “расходе солей, равном тому, которое способно закрепляться на минеральной поверхности за счет повышения расхода и прочности закрепления анионного собирателя”. Повышенный расход соли ведет к подавлению флотации в результате связывания собирателя в объеме пульпы и образования олеатов поливалентных металлов, не обладающих собирательными свойствами.

Авторами [2] рассматривался вариант хемосорбции собирателя на минерале. Они полагают, что гидроксидные формы свинца взаимодействуют с протонными центрами Бренстеда на поверхности рутила, формируя поверхностные комплексы. Полученное поверхностное соединение оказывает положительное влияние на сорбцию салицил гидроксамовой кислоты и флотируемость минерала. Таким образом, закрепление реагента обусловлено хемосорбцией и ионно-электростатическим взаимодействием, рН максимального извлечения ~ 6.5. Пример повышения флотируемости ильменита активацией его ионами свинца представлен в [3]. Результаты микрофлотации не активированного ильменита олеатом натрия показали его максимальную (44.08 %) флотируемость в диапазоне рН 6 – 8. Наибольшая плотность адсорбции собирателя наблюдалась при рН 4 и превышала ее в области рН 6 – 8, то есть в области максимального извлечения ильменита. Адсорбция собирателя последовательно снижалась с увеличением рН.

В [4] изучалось влияние одно и двухвалентных солей (NaCl , $\text{Ca}(\text{Cl})_2$) на флотируемость искусственного малахита олеатом натрия. рН среды выбран равным 9.5. Установлено монотонное повышение флотируемости малахита с увеличением от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М концентрации хлорида натрия. Обработанный

олеатом натрия (концентрация $2 \cdot 10^{-5}$ М), малахит имел отрицательный ζ -потенциал, который практически не менялся с увеличением концентрации NaCl. В растворе обработанный олеатом натрия малахит имел положительный заряд. Зависимость флотуемости малахита олеатом натрия от концентрации ионов носила экстремальный характер, но при этом заметного изменения ζ -потенциала минерала также не отмечено. Превышение концентрации величины $3 \cdot 10^{-5}$ М привело к падению флотуемости минерала.

В [5] исследовалось применение нитрата свинца, как селективного активатора флотации ильменита. Флотация выполнялась во флотационной машине Denver и трубке Hallimond олеатом натрия. Авторам на ряде экспериментов удалось показать, что свинец повышает флотуемость ильменита на 18 % в широком диапазоне рН. Положительное влияние объяснено смещением ζ -потенциала минерала в положительную сторону, что способствовало электростатическому закреплению анионов собирателя. Основным объяснением повышения флотуемости минерала является увеличение плотности сорбции собирателя за счет изменения знака заряда минерала металлом-активатором и электростатического взаимодействия его с анионами олеата.

В практике сульфидной флотации в качестве активаторов могут выступать соли различных тяжелых металлов (Pb, Cd, Fe, Hg, Ag), наиболее широко используется ион меди Cu^{2+} в форме сульфата или нитрата. Сфалерит (ZnS), плохо флотуется короткоцепочечными собирателями (ксантогенатами и дитиофосфатами). Причиной является образование недостаточно прочной связи “цинк – ксантогенат”. Т.о. при флотации сфалерита требуется использовать реагенты способные усиливать связь минерала с собирателем, поэтому ZnS активируют медным купоросом. Характерной особенностью реакции сульфидов цинка с Cu^{2+} является то, что Zn^{2+} высвобождается в раствор для каждого адсорбированного Cu (II). Аналогичное поведение наблюдается в реакции Pb (II), Cd (II) и Ag (I) с сульфидами цинка, а также с Cu (II) с пирротинном и галенитом, но не с пиритом [6]. Активации ZnS сульфатом меди объясняется замещением атома цинка на поверхности сфалерита атомом меди. Образовавшееся соединение ксантогената меди имеет более низкое произведение растворимости в сравнении с ксантогенатом цинка, за счет чего собиратель более прочно закрепляется на минерале. В [7] показано, что растворимость сульфида металла-активатора не всегда определяет его активационные свойства, например, таллий (сульфид более растворимый, чем ZnS) активировал минеральную поверхность сфалерита, в то время как олово (сульфид менее растворимый, чем ZnS) нет.

Авторы [8, 9] говорят о том, что активация Cu (II) приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, что содействует реакциям переноса электронов и позволяет сульфгидрильным собирателям образовывать нерастворимый коллекторный комплекс на поверхности сфалерита посредством электрохимических реакций смешанного потенциала [9, 10]. Авторы (Finkelstein N. P., Allison S. A. 1976) полагают, что активация сфалерита ионами тяжелого металла увеличивает проводимость поверхностного слоя минерала, а внедренные в кристаллическую решетку атомы меди повышают акцепторную способность сфалерита.

Исследования [11] диэлектрических свойств суспензий ZnS активированного с помощью Cu (II), Hg (II) и Ag (I) показали, что ртуть и серебро в отличие от меди не увеличивают электропроводность сфалерита.

Интерес представляют работы по исследованию осадков ксантогенатов тяжелых металлов и их роли в процессе обогащения полезных ископаемых. Влияние осадков ксантогенатов меди на процесс флотации изучено в работе [12]. В момент достижения стехиометрии между тиольным собирателем и сульфатом меди, видимые ассоциаты частиц осадка наблюдаются у всех рассматриваемых собирателей с числом углерода в радикале, равным 2. Автор считает, что адгезия коллоидных гидрофобных осадков бутилового ксантогената меди на поверхности минералов снижает селективность разделения сульфидных минералов за счет неселективного налипания. В [13] показано, что большой избыток ионов меди снижает стабильность гидрозолей и приводит к образованию осадка. Вблизи стехиометрического отношения реагентов обнаружено резкое увеличение гидродинамического диаметра частиц, а при избыточной концентрации ксантогената наблюдается стабилизация золей. При увеличении количества меди свыше стехиометрического спектральные максимумы характерные для ксантогената исчезают и наблюдается полосы характерные для диксантогенида.

Обнаружено, что при участии коротких углеводородных цепей адсорбция объемного осадка солей ксантогената на предварительно хемосорбированном ксантогенате может быть нужна для того, чтобы сульфидные поверхности были достаточно гидрофобными. В работе [14] показана необходимость образования и адсорбции объемного осажденного ксантогената цинка на сфалерите. Авторы полагают, что молекулярный ксантогенат цинка может служить дополнительным гидрофобизатором минеральной поверхности, а флотация достигается только после того, как произошла ассоциация углеводородных цепей или осаждение и адсорбция объемных осадков. В работе [15] при флотации сфалерита (pH = 12) бутиловым ксантогенатом калия проявилось активирующее действие сульфата цинка при его расходе 20 г/т, несмотря на то что, он считается депрессором флотации.

Создание общих принципов выбора композиций флотационных реагентов, состоящих из коллектора и солей металлов-активаторов, является актуальной задачей. Интерес представляют работы по изучению собирательных свойств продуктов взаимодействия, полученных при разной степени стехиометрического соотношения концентраций между реагентом-собирателем и солями тяжелых металлов [16, 17]. Данные продукты способны физически сорбироваться по поверхности минерала и согласно механизму, представленному в работах [18, 19] удалять прослойку жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, тем самым снимая кинетическое ограничение образования флотационного контакта. Физическая форма сорбции растекаясь по поверхности пузырька, способна к захвату прилегающих слоёв воды в свое движение и «осушению» минеральной поверхности, обращенной к пузырьку. Влияние физической формы сорбции проявляется на границе раздела «газ-жидкость», и не зависит от состояния поверхности минерала.

Основная цель работы - определение применимости механизма работы физически сорбируемых форм собирателя к описанию процесса активации флотации сульфидов и несульфидов солями металлов.

Методы и материалы

Коллоидная система готовилась растворением солей тяжелых металлов и реагентов-собирателей в дистиллированной воде при различной степени стехиометрического соотношения концентраций данных компонентов: для бутилового ксантогената калия (БКК) – 1:2, 1:3, 1:10, для олеиновой кислоты - 1:2, 1:5, 1:10. Исходные концентрации коллекторов приняты постоянными и составили для БКК 0,1 моль/л, для олеиновой кислоты 0,01 моль/л.

С помощью тензиометра LAUDA MPT C определялось поверхностное натяжение производных форм, полученных, а) при взаимодействии БКК (СТО 00204168-003-2009) с сульфатом меди (ГОСТ 19347-2014) или сульфатом цинка (ГОСТ 4174-77) и б) при взаимодействии олеиновой кислоты (ТУ 9145-172-4731297-94) с сульфатом меди (ГОСТ 19347-2014). Опыты проводили на свежеприготовленных растворах.

Растекание десорбируемой физически закрепившейся формы сорбции собирателя обусловлено локальным поверхностным давлением, которое формируется в пленке физической формы сорбции реагента на границе раздела «газ-жидкость». Поверхностное давление рассчитывали, как разность значений поверхностных натяжений воды и коллоидной системы.

Определение скорости растекания коллоидной системы проводилось согласно [20]. Для этого каплю свежеприготовленного раствора подавали на поверхность дистиллированной воды, ее распространение от точки соприкосновения с жидкостью и далее по всему фронту растекания фиксировали с помощью скоростной камеры Evercam 4000-16-с со скоростью 15000 кадров в секунду и разрешением 1280x192.

Флотационные эксперименты проводились на свинцово-цинковой руде (Горевское месторождение) и апатитовой руде (г. Кировск), химический состав которых приведен в табл. 1.

Перед флотацией исследуемые руды измельчались на рольганговой мельнице при соотношении Т:Ж:Ш = 1:1:7. Флотацию апатитовой руды (200 г) выполняли в лабораторной флотационной машине ФМП-Л1 с объемом камеры 0,5 л. Крупность флотируемого материала 50 % класса -71 мкм, расход олеиновой кислоты – 540 г/т и соотношениях в осадках 1:10 и 1:3 (для сульфата меди), рН флотации = 10. Флотация свинцово-цинковой руды (100 г) осуществлялась во флотационной машине 189 ФЛ с объемом камеры 0,3 л. Крупность флотируемого материала составляла до 85 % класса -71 мкм. В каждом опыте во флотокамеру подавался БКК и пенообразователь Т-80 с расходами 100 г/т и соотношениях в осадках 1:10 и 1:3 (для сульфатов меди и цинка), рН флотации = 7.

Время агитации и флотации составило 3 и 5 мин соответственно для каждого опыта.

Химический состав исследуемых руд

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Свинцово-цинковая руда (Горевское месторождение)					
Na ₂ O	0,036	FeO	15,4	P ₂ O ₅	0,067
MgO	3,58	SiO ₂	34,5	TiO ₂	0,16
Al ₂ O ₃	3,81	Pb	5,31	S	3,7
K ₂ O	0,69	Cu	<0,01	Cd	<0,001
CaO	10,0	As	<0,001	CO ₂	15,63
MnO	1,24	Zn	4,97		
Апатитовая руда (г. Кировск)					
SiO ₂	26,97	Na ₂ O	11,54	MgO	1,54
CaO	17,18	Fe ₂ O ₃	4,80	SrO	0,92
Al ₂ O ₃	16,41	K ₂ O	4,52	MnO	0,13
P ₂ O ₅	13,58	TiO ₂	1,58		

Результаты

Результаты сульфидной флотации показали:

- при добавлении в пульпу только БКК без солей металла-активатора извлечение по свинцу составило 57,28 %, по цинку 33,21 %;

- при добавлении в пульпу свежеприготовленного раствора с осадком ксантогената меди при соотношении (1:3) извлечение по свинцу составило - 78,13 %, по цинку - 74,13 %, при соотношении (1:10) 77,50 % и 74,38 % соответственно, для растворов с осадком ксантогената цинка при соотношении (1:3) извлечение составило по свинцу - 72,23 %, по цинку - 49,89 %, при соотношении (1:10) 70,02 % и 49,93 % соответственно.

Результаты несulfидной флотации показали:

- при добавлении в пульпу только олеиновой кислоты извлечение P₂O₅ составило 46,39 %;

- при использовании в качестве собирателя растворов диолеата меди, соотношения концентраций исходных веществ в которых приняты 1:5 и 1:10, извлечение P₂O₅ составило 94,18 % и 92,21 % соответственно.

Сопоставляя показатели флотации со скоростью растекания и величиной поверхностного давления (табл. 2) растворов полученных при различных концентрациях собирателей и солей металлов-активаторов, следует отметить, что оценивать флотационную активность только по этим двум параметрам недостаточно.

Характеристики исследуемых флотационных смесей реагентов

Собира- тель	Металл- активатор	Соотношение кон- центраций собира- тель:соль металла- активатора	Максимальная скорость растека- ния растворов, см/с	Поверхност- ное давление π , мН/м	Мощность поверх- ностного потока, мН·м/с
Олеи- новая кис- лота	Cu (II)	1:2	14,88	14,35	2,14
		1:5	15,67	15,20	2,38
		1:10	20,09	17,75	3,56
БКК	Cu (II)	1:2	23,26	2,2	0,51
		1:3	17,54	1,80	0,32
		1:10	22,87	3,30	0,75
	Zn (II)	1:2	0,5	0,2	0,001
		1:3	25,65	18,20	4,67
		1:10	28,29	8,75	2,48

Критерием способным учитывать поверхностное давление и скорость, с ко-
торо

й перемещается фронт пленки является мощность поверхностного потока. Он позволяет численно оценить изменение собирательной способности при изменении концентраций исходных реагентов и равен произведению скорости поверхностного потока на поверхностное давление указанных форм реагента (табл. 2). С целью доказательства активации флотации по механизму работы физической формы сорбции показатели флотации сопоставлялись со значением данного критерия.

Обсуждение

Установлено, что при несulfидной флотации значение мощности поверхностного потока растворов коррелирует с показателями извлечения P_2O_5 , что доказывает связь поверхностной активности производных форм oleиновой кислоты по отношению к границе раздела «газ – жидкость» с их флотационной активностью.

Высокие показатели активации сульфидной руды медью обусловлены ее окислительными свойствами по отношению к ксантогенату и образованию ионно-молекулярных ассоциатов «ксантогенат – диксантоген», которые обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды и мощным поверхностным потоком пленки производных форм реагента-собиравателя вне зависимости от нестехиометрических соотношений. Показатели извлечения при активации цинком коррелирует со значением мощности поверхностного потока растворов.

Результаты экспериментов показывают, что, меняя соотношение компонентов, можно регулировать собирательные свойства полученных смесей. Для оценки собирательной способности физической формы сорбции целесообразно

использовать такой параметр, как мощность поверхностного потока. Однако в дальнейшем также необходимо учитывать соотношение физической и химической форм сорбции.

Заключение

Для того чтобы физическая форма сорбции закрепилась на гидрофобизированной минеральной поверхности необходимо формирование хемосорбционного покрытия. Предложенный механизм активации, основанный на работе физической формы сорбции в элементарном акте флотации способен дополнить существующие механизмы активации ионами тяжелых металлов, раскрыть возможные причины различий в активационных свойствах металлов, а также послужить основой для создания новых принципов выбора реагентов для флотации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Польшкин С. И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. Изд-е второе, перераб. и доп. — М.: Недра, 1987. — С. 428.
2. Li H., Mu S., Weng X., Zhao Y., Song S. Rutile flotation with Pb^{2+} ions as activator: Adsorption of Pb^{2+} at rutile / water interface / Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, vol. 506, pp. 431–437.
3. Chen P., Zhai J., Sun W., Hu Y., Yin Z. The activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using sodium oleate as a collector, Min. Eng., 2017, vol. 111, pp. 100–107.
4. Choi J., Choi S. Q., Park K., Han Y., Kim H. Flotation behaviour of malachite in mono- and di-valent salt solutions using sodium oleate as a collector, Int. J. of Min. Proc., 2016, vol. 146, pp. 38–45.
5. Fan X., Rowson N. A. The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation, Min. Eng., 2000, vol. 13, pp. 205–215.
6. Finkelstein, N.P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review / N.P. Finkelstein // International Journal Mineral Processing, 1997, vol. 52, pp. 81-120.
7. Sutherland, K. L. Principles of Flotation // Australas. Inst. Min. and Met., 1955, pp. 157-159.
8. Fornasiero, D. Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite / D. Fornasiero, J. Ralston // International Journal of Mineral Processing, 2006, vol. 78, Issue 4, pp. 231-237.
9. Kartio, I.J. An XPS study of sphalerite activation by copper / I.J. Kartio, C.I. Basilio, R.-H. Yoon // Langmuir, 1998, vol. 14, pp. 5274-5278.
10. Chandra, A.P. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite / A.P. Chandra, A.R. Gerson // Advances in Colloid and Interface Science, 2009, vol. 145, pp. 97-110.
11. Bessiere J., Chlihi K., Thiebaut J.M., Roussy G. Dielectric study of the activation and deactivation of sphalerite by metallic ions, Int. J. of Mineral Processing, 1990, vol. 28, pp. 1–13.
12. Игнаткина В.А. Исследование процесса образования осадков катионов меди с сульфгидрильными собирателями // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009. – № 4. – С. 14-16.
13. Михлин Ю.Л., Воробьев С.А., Романенко А.С. Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского края : монография – Красноярск : СФУ, 2016. – 108 с.
14. Fuerstenau M. C., Clifford K. L., and Kuhn M. C. The role of zinc – xanthate precipitation in sphalerite flotation, Int. J. of Mineral Processing, 1974, vol. 1, pp. 307–318.

15. Горячев, Б.Е. Исследование влияния сульфатов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита сульфгидрильными собирателями / Б.Е. Горячев, Чжоу За Яя, А.А. Николаев // Цветные металлы. – 2017. – № 3. – С. 7-11
16. Гаврилова, Т.Г. Развитие механизма активации сульфидной флотации ионами тяжелых металлов / Т.Г. Гаврилова, С.А. Кондратьев // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения - 2020): Материалы Международной конференции. – 2020. – С. 147-149.
17. Цицилина, Д.М. Изменение показателей обогащения апатитовой руды при флотации олеатом свинца / Д.М. Цицилина // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – Новосибирск. - 2020. – Т.7 : №1. – С. 239-242.
18. Кондратьев С.А., Бурдакова Е.А., Коновалов И.А. О собирательной способности физически сорбируемых ассоциатов «ксантогенат ион – диксантогенид» / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2016. — № 3. — С. 123 – 133.
19. Кондратьев С.А., Мошкин Н.П., Бурдакова Е.А. К вопросу определения соотношения активностей и селективностей работы физической и химической форм сорбции реагента / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2016. — № 5. — С. 141 – 150.
20. Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А. Оценка собирательной способности легко десорбируемых форм ксантогенатов / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2015. - № 4. – С. 164 – 173.

© Т. Г. Гаврилова, Д. М. Цицилина, 2021