

УДК 622.765.4

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ФОРМЫ СОРБЦИИ СОБИРАТЕЛЯ
НА ФЛОТАЦИЮ ГАЛЕНИТА КСАНТОГЕНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Pb^{2+}**

С. А. Кондратьев, И. А. Коновалов

*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,
E-mail: kondr@misd.ru, Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

Предложен механизм флотации галенита, основанный на совместной работе химически сорбированного собирателя и физически закрепившегося ксантогената свинца в молекулярной форме. Экспериментально установлено, что продукты взаимодействия ксантогената с ионами свинца обладают поверхностной активностью, зависящей от соотношения их концентраций и pH раствора. В щелочной области они растекаются по границе раздела “газ–вода” и могут удалять жидкость из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа. В слабокислой среде и повышенном мольном соотношении катионов свинца к анионам ксантогената скорость растекания продуктов взаимодействия снижается. Механизм работы физически сорбируемого собирателя позволил раскрыть причины высокой флотируемости галенита в щелочном диапазоне pH и снижение флотируемости в слабокислой области.

Флотация, галенит, физически сорбируемый собиратель, ксантогенат свинца, pH среды, скорость растекания собирателя

DOI: 10.15372/FTPRPI20230413

Условия подавления флотируемости пирита в нейтральной области pH и последующего увеличения извлечения в щелочной среде исследованы в [1]. Показано, что скорость растекания продуктов взаимодействия железа с ксантогенатом по поверхности воды уменьшается в нейтральной области pH и отсутствует при увеличенном мольном отношении содержания катионов железа к содержанию анионов ксантогената. Снижение содержания катионов железа и/или повышение концентрации ксантогената и pH раствора приводит к образованию продуктов взаимодействия (коллоидной системы), растекающихся по поверхности воды. Повышение скорости растекания коллоидной системы снимает кинетическое ограничение образованию флотационного агрегата. Полученные результаты на основе механизма работы физически сорбированного собирателя объяснили снижение флотируемости пирита в нейтральной среде при высоком содержании Fe^{2+} и Fe^{3+} и повышение извлечения минерала при снижении их концентрации и переходе в щелочную область pH.

Работа выполнена в рамках проекта НИР (номер гос. регистрации 121051900145-1).

Во флотации галенита отмечается падение его извлечения в слабокислой и нейтральной области рН при низких концентрациях собирателей [2]. Авторы связывают падение флотируемости галенита в указанном диапазоне рН с увеличением отрицательного ζ -потенциала минерала, препятствующего закреплению анионов ксантогената. Рост флотируемости в щелочной области рН обязан образованию $\text{Pb}(\text{OH})^+$ и его взаимодействию с анионами ксантогената. Подавление флотируемости галенита в нейтральной среде в деионизированной и технической воде установлено в [3]. Снижение флотируемости отмечается не только для пирита и галенита, но и для других сульфидов. В [4] извлечение халькопирита в зависимости от рН имеет два максимума: первый наблюдается при рН 6.2 и составляет 96.21 %, второй находится в области рН 8.2 с извлечением до 87.90 %. Увеличение рН до 9.2 и 10.2 сократило извлечение халькопирита до 86.06 и 68.37 % соответственно. Минимум флотируемости установлен при рН 7.2, извлечение снизилось до 64.56 %. Характерная кривая с двумя максимумами, отражающая зависимость флотации сфалерита от рН раствора, установлена в [5]. Обзор работ по депрессии флотации ряда сульфидов в нейтральной области рН изучен в [6]. Однако решения проблемы депрессии минералов в нейтральной области рН не найдено.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Растворение галенита и определение концентрации “неизбежных” ионов свинца в растворе, приводящее к нарушению селективности флотационного извлечения требуемого минерала, изучалось в [7]. При измельчении галенита в раствор поступает значительное количество ионов свинца $\sim 8.25 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Эксперимент проводился в инертной среде, 2 г галенита помещали в 40 мл чистой деионизированной воды. Полученное значение превышало содержание свинца, найденное при экспериментальном растворении в деионизированной воде предварительно измельченного материала ($1.12 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Ксантогенаты металла — типичные анионные поверхностно-активные вещества [8–10]. Как и другие поверхностно-активные гетерогенные вещества, они при попадании на поверхность воды могут растекаться по ней.

Спектроскопическими методами доказано отсутствие диксантогена в сорбционном слое ксантогената на поверхности галенита [11, 12]. Физическая форма сорбции представлена ксантогенатом свинца в молекулярной форме. Авторы считают, что сорбционный слой состоит из химически закрепившегося ксантогената в результате реакции обмена между ксантогенатионом из раствора и сульфид-ионом из первого атомного слоя сульфида свинца [13, 14]. Аналогичный результат получен с помощью фотоэлектронной спектроскопии [15]. Внешний адсорбционный слой представлен ксантогенатом свинца, выделившимся из раствора или сформировавшимся на минеральной поверхности. Степень покрытия поверхности адсорбированным ксантогенатом зависит от произведения растворимости сульфида свинца, которое определяется свойствами твердой фазы PbS [11]. В [8] утверждается, что нет необходимости окислять ксантогенат до диксантогена, чтобы инициировать его адсорбцию, поэтому образование диксантогена не обязательное условие адсорбции. В [16] флотация порошка галенита наблюдалась при потенциалах примерно на 100 мВ ниже, чем обратимый потенциал образования диксантогена, но этот потенциал выше потенциала, необходимого для образования ксантогената свинца. Диксантоген обнаружен на поверхности галенита при многослойном покрытии и высоких концентрациях ксантогената в растворе, превышающих $1 \cdot 10^{-4}$ М [17, 18].

В [19] исследовалось влияние физической формы сорбции на извлечение галенита. Основное внимание уделено флотуруемости минерала в отсутствие диксантогена. В качестве растворителя, селективно удаляющего физически закрепившиеся формы ксантогената, выбран четыреххлористый углерод. Удаление диксантогена из сорбционного слоя минерала привело к резкому снижению извлечения галенита в пенный продукт. После отмывки четыреххлористым углеродом твердого материала, отделенного от равновесного раствора, для его последующего флотационного извлечения потребовалась увеличенная плотность сорбционного слоя. Максимальное извлечение (68 %) не было достигнуто при многократном увеличении плотности сорбции одного хемосорбированного собирателя. Авторы полагают, что физически сорбированный диксантоген повышает гидрофобность минеральной поверхности.

Количественное влияние физической формы сорбции, ксантогената свинца в молекулярной форме на флотационное извлечение галенита установлено в [20]. На рис. 1 показано извлечение галенита в зависимости от форм сорбции собирателя (изопропилового ксантогената), находящихся на минерале. Высокая флотуемость галенита, содержащего на поверхности две формы сорбции ксантогената (химическую и физическую), связывается с увеличением гидрофобности и краевого угла смачивания до 119° . Краевой угол измерялся методом висющей капли. Поверхность представляет собой объемный ксантогенат свинца $Pb(IPX)_2$, выделившийся из раствора в результате реакции $Pb(NO_3)_2$ и ксантогената в молярном отношении 1 : 1. Краевой угол в присутствии хемосорбированного ксантогената составил 80° . Другие возможные причины повышения флотуемости не рассматривались.

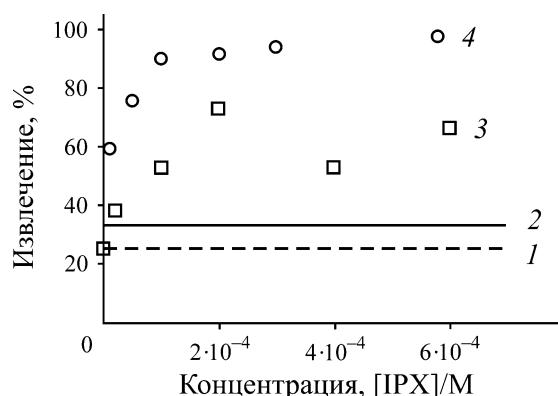


Рис. 1. Извлечение галенита в зависимости от концентрации изопропилового ксантогената и вида сорбированных продуктов: 1 — без собирателя; 2 — химически сорбированный ксантогенат; 3 — осадки ксантогената $Pb(IPX)_2$; 4 — химически сорбированный ксантогенат с осадками ксантогената $Pb(IPX)_2$ [20]

Установлена неравномерность распределения на минеральной поверхности ксантогената свинца в молекулярной форме [21], что указывает на многослойность и физическое закрепление реагента. “Островковое” распределение осадков ксантогената свинца отмечено даже при низкой плотности поверхностного покрытия минерала. Неравномерное закрепление ксантогенатов металла на гидрофобизированной минеральной поверхности — характерное явление для этой формы сорбции явление [22].

Галенит достаточно гидрофобный минерал ($Pb:S=1:2.3$), его природная флотуемость достигает $\sim 80\%$ [23]. В связи с этим вклад физически сорбированного собирателя в извлечение данного минерала сравнительно небольшой — извлечение поднялось до 95% . Отличие

в соотношении вкладов физической и химической форм сорбции во флотационное извлечение галенита настоящей работы в сравнении с результатами [20] связано с разной растворимостью и окисленностью минеральной поверхности.

Анализ имеющихся сведений по флотации галенита показал следующее:

- при измельчении галенита в суспензию поступает значительное количество ионов свинца $\sim 8.25 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
- ксантогенаты металла — типичные анионные поверхностно-активные вещества;
- на галените отсутствует диксантоген — один из гидрофобизаторов при флотации сульфидов, его образование возможно при концентрации, превышающей $1 \cdot 10^{-4}$ М;
- физическая форма сорбции на галените представлена ксантогенатом свинца в молекулярной форме, являющимся основным гидрофобизатором галенита;
- влияние поверхностно-активных свойств ксантогената свинца по отношению к границе раздела “газ — жидкость” на флотируемость галенита не изучалось.

Цель настоящей работы — доказать применимость механизма работы физически сорбированных форм собирателя для объяснения высокой флотируемости галенита в широком диапазоне рН при сравнительно небольшом отношении концентраций катионов свинца к анионам ксантогената; раскрыть причины снижения флотируемости в слабокислом и нейтральном диапазоне рН при повышении указанного отношения концентраций.

Определялись скорости растекания продуктов взаимодействия ионов свинца и ксантогената по поверхности дистиллированной воды в зависимости от времени, отношения концентраций ионов свинца к анионам ксантогената и $\text{pH}_{\text{кк}}$ образования раствора. Оценивалось влияние на скорость растекания коллоидной системы $\text{pH}_{\text{пв}}$ воды-подложки, по которой растекалась приготовленная коллоидная система.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментально определялась скорость растекания продуктов нестехиометрического взаимодействия бутилового ксантогената (ГОСТ 7927-75) и ацетата свинца (ГОСТ 1027-67) в зависимости от $\text{pH}_{\text{кк}}$ коллоидной системы, подаваемой на поверхность воды. Мольное соотношение свинца и ксантогената выбиралось из ряда: 2 : 1; 1 : 1; 1 : 5; 1 : 10; 1 : 50. Скорости растекания вычислялись при $\text{pH} \sim 5, 6, 7$ и 9. Концентрация ксантогената 0.1 моль/л. Скорость растекания полученной смеси по поверхности дистиллированной воды определялась по видеосъемке с помощью программы Tracker Video Analysis. Съемка выполнялась высокоскоростной камерой Evercam 4000-16-С. Видео записывалось с разрешением 1280×304 пикселей со скоростью 1000 кадр/с. На рис. 2 приведена скорость растекания коллоидной системы, приготовленной в слабокислой среде, по поверхности дистиллированной воды ($\text{pH}_{\text{дв}} 5 - 6$).

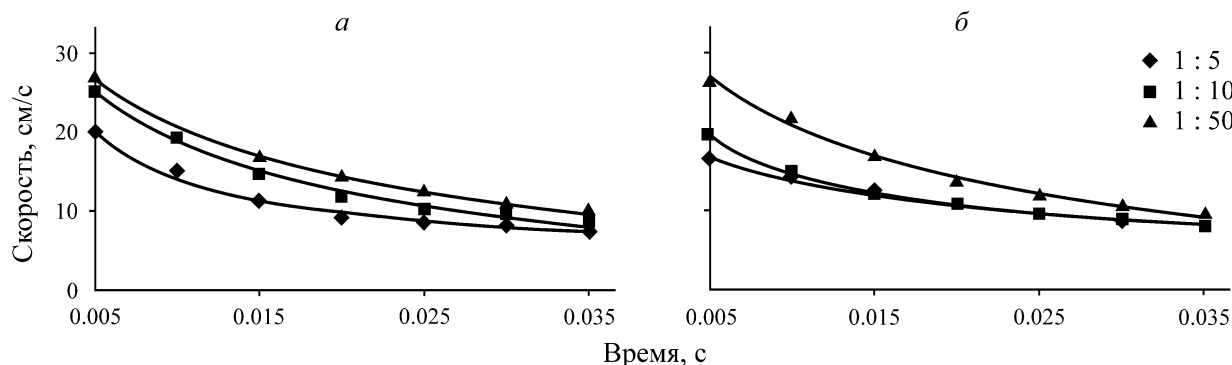


Рис. 2. Скорость растекания продуктов взаимодействия бутилового ксантогената с ацетатом свинца в зависимости от времени и мольного отношения $\text{Pb}^{2+} : \text{KX}^-$: а — $\text{pH}_{\text{кк}} 5.17$; б — $\text{pH}_{\text{кк}} 6$

На рис. 3 представлена скорость растекания коллоидной системы, приготовленной в слабощелочной среде, по поверхности дистиллированной воды.

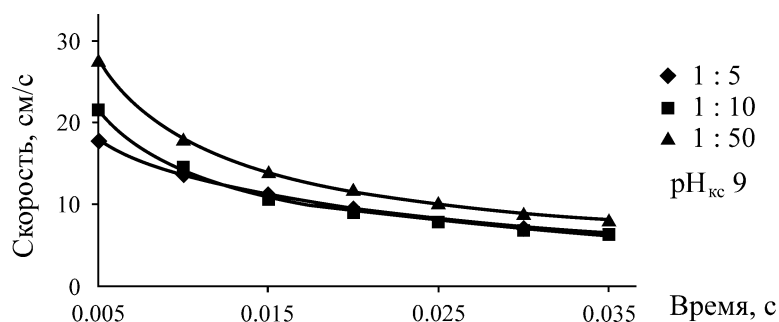


Рис. 3. Скорость растекания продуктов взаимодействия бутилового ксантогената с ацетатом свинца в зависимости от времени и мольного отношения $Pb^{2+} : KX^{-}$

Определено влияние $pH_{пв}$ воды-подложки на скорость растекания коллоидных систем. На рис. 4 показана скорость растекания коллоидных систем, приготовленных при $pH_{кc}$ 5.04, 7.20 и 9.17 по поверхности воды-подложки с $pH_{пв} \sim 5, 7$ и 9 соответственно (концентрация ксантогената 0.1 моль/л, съемка 1000 к/с, $Pb^{2+} : KX^{-} = 1 : 50$).

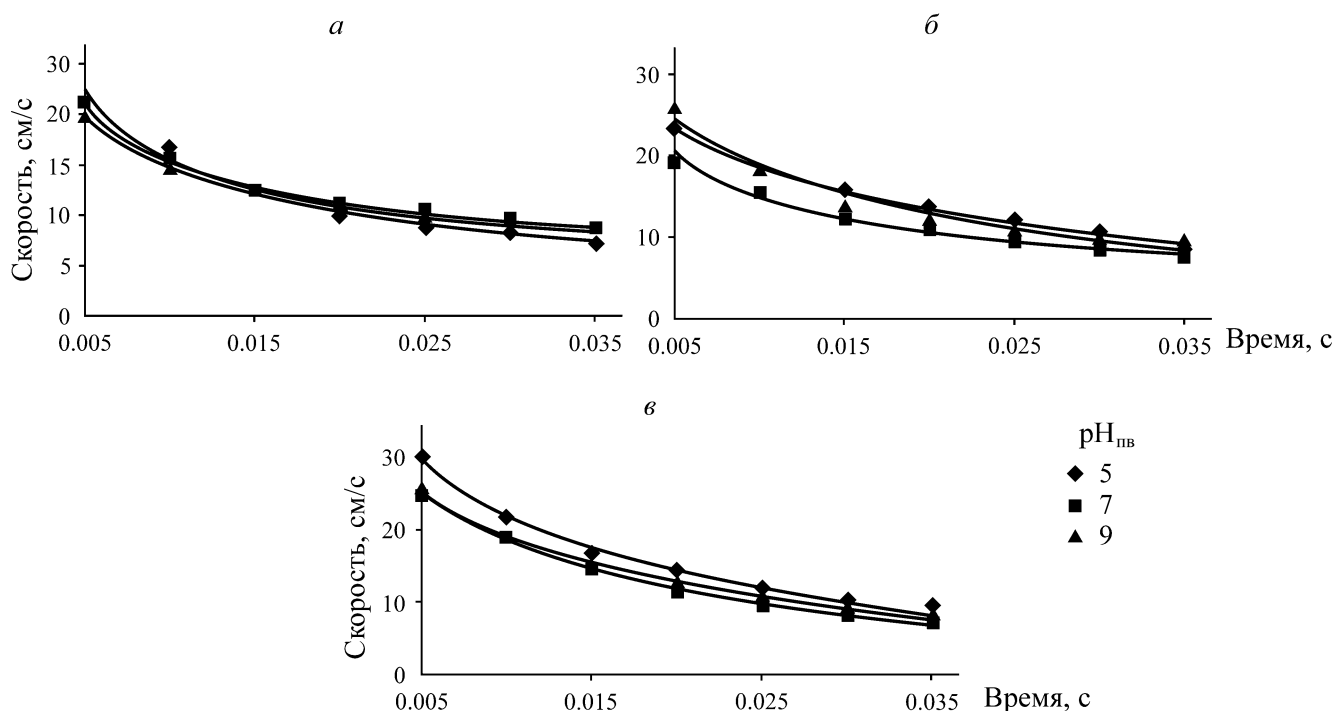


Рис. 4. Скорость растекания продуктов взаимодействия ацетата свинца с бутиловым ксантогенатом на поверхности воды в зависимости от времени: а — $pH_{кc}$ 5.04; б — $pH_{кc}$ 7.20; в — $pH_{кc}$ 9.17

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что при $pH_{кc}$ 5.17 и $pH_{кc}$ 6 и увеличенных отношениях концентраций ионов свинца к ксантогенату $Pb^{2+} : KX^{-}$, равных 1 : 1 и 1 : 2, растекания продуктов их взаимодействия по поверхности дистиллированной воды не наблюдается. Уменьшение

отношения концентраций катионов свинца к анионам ксантогената увеличило скорости растекания продуктов. Максимальная скорость растекания при $\text{Pb}^{2+} : \text{KX}^- 1 : 50$ составила 27 см/с (рис. 2б, табл. 1). Увеличение содержания катионов свинца в растворе значительно снизило скорости растекания коллоидной системы по поверхности воды. При $\text{Pb}^{2+} : \text{KX}^- = 1 : 5$ скорость растекания не превышала 16.7 см/с (рис. 2б, табл. 1). Аналогичные результаты получены для продуктов взаимодействия, приготовленных при pH 9. Их растекание по поверхности воды отсутствует при увеличенных отношениях концентраций ионов свинца к ксантогенату ($\text{Pb}^{2+} : \text{KX}^- = 1 : 1$ и $1 : 2$). Уменьшение мольного отношения $\text{Pb}^{2+} : \text{KX}^-$ до $1 : 50$ увеличило скорость их растекания до 32.3 см/с (рис. 3, табл. 1). Увеличение концентрации ионов свинца к ксантогенату так же, как и в кислой среде, способствовало снижению скорости растекания.

ТАБЛИЦА 1. Скорость растекания коллоидных систем в зависимости от соотношения концентраций $\text{Pb}^{2+} : \text{KX}^-$ и pH воды их приготовления, см/с

pH _{кк}	Скорость растекания при соотношении KX : Pb			t, с
	1 : 5	1 : 10	1 : 50	
5.17	20.0	25.4	27.1	0.005
	14.9	19.5	19.6	0.010
	9.1	11.8	14.3	0.020
6.00	16.7	19.8	26.8	0.005
	14.3	14.9	21.9	0.010
	10.8	10.9	13.9	0.020
9.04	20.9	25.2	32.3	0.005
	16.0	16.9	21.0	0.010
	10.8	10.6	13.7	0.020

Уменьшение скорости растекания продуктов взаимодействия собирателя с ионами металла при увеличении концентрации последнего характерно также для оксигидрильного собирателя и является универсальным правилом. Установлено снижение поверхностного натяжения при уменьшении концентрации ионов металла в растворе олеата калия и нитрата кальция [24]. Падение поверхностного натяжения σ раствора или повышение поверхностного давления увеличиваются с уменьшением концентрации кальция. Поверхностное давление, приходящееся на единицу длины периметра площади растекающейся пленки собирателя, есть движущая сила растекания. Первоначальное и установившееся значение σ зависит от отношения концентраций ионов кальция и олеата. Чем выше концентрация ионов кальция Ca^{2+} , тем выше поверхностное натяжение раствора и меньше скорость растекания продуктов взаимодействия. Полученная в [24] закономерность согласуется с изменением скорости растекания пленки активных форм собирателя в зависимости от концентрации ионов металла.

Выявлено, что скорость растекания приготовленной в слабокислой среде коллоидной системы по поверхности дистиллированной воды сравнительно небольшая и уменьшается с увеличением отношения $\text{Pb}^{2+} : \text{KX}^-$. Аналогичная закономерность наблюдается у коллоидной системы, приготовленной в слабощелочной среде, но скорость ее растекания по поверхности дистиллированной воды во всей исследованной области pH больше, чем приготовленной в слабокислой среде.

Полученные результаты объясняют незначительное снижение флотуемости галенита в слабокислой и нейтральной областях pH и рост флотуемости в щелочном диапазоне pH. Согласно механизму работы физически закрепившегося собирателя, в условиях флотации при pH 6 поверх хемосорбированного ксантогената физически сорбировались ассоциаты $PbKX^+ - Pb(KX)_2$, обладающие поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Ассоциаты закрепляются на минеральной поверхности фрагментарно и неравномерно. Для их закрепления не требуется дополнительная гидрофобизация минеральной поверхности. Указанные ассоциаты могут снять кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса и при низкой концентрации Pb^{2+} поднять извлечение до 85 – 90 %. Высокое извлечение в слабокислой среде обязано физически закрепившимся ассоциатам $PbKX^+ - Pb(KX)_2$.

Образование $Pb(OH)^+$ (содержание максимально при pH 6.5–10) и его взаимодействие с анионами собирателя приводит к формированию поверхностно-активных форм ксантогенатов, обладающих высокой скоростью растекания по поверхности воды (рис. 3). Гидрофобные свойства гидроксиксантогената свинца $Pb(OH)(KX)$ не столь высоки, как у ксантогената свинца, но скорость их растекания увеличилась (рис. 2, 3). В этой области pH вклад физической формы сорбции в извлечение галенита возрастет. Указанные формы выделяются на гидрофобизированную минеральную поверхность. В момент прорыва прослойки находящиеся на минеральной частице физически закрепившиеся формы ксантогената десорбируются с минерала и растекаются по поверхности прослойки, удаляя из нее жидкость. Так сокращается время индукции и снимается кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса.

Механизм работы физически сорбированных продуктов взаимодействия активатора и реагента работает при флотации и других минералов и с применением собирателей, отличающихся по молекулярному строению. Образование поверхностно-активных форм в растворе и последующее их выделение на минеральной поверхности реализуется при активации флотации касситерита. В [25] исследовалась возможность активации флотации касситерита хлоридом железа. В качестве собирателя служила бензогидроксамовая кислота. При последовательной подаче хлорида железа, а затем бензогидроксамовой кислоты на минеральной поверхности образуется гидроксид железа, препятствующий сорбции кислоты. Доказано, что хлорид железа в растворе с бензогидроксамовой кислотой образует комплексы, например $[Fe(OH)_3(BHA)]^-$. Использование этих комплексов в качестве собирателя показало более высокое извлечение касситерита, чем последовательная подача хлорида железа, а затем бензогидроксамовой кислоты.

Дальнейшее повышение pH среды приведет к уменьшению сорбции гидрофобных осадков, снижению скорости растекания продуктов взаимодействия и, как следствие, скорости удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия. Содержание в пульпе $Pb(OH)_{2(aq)}$ в области pH 9–10 и $Pb(OH)_3^-$ в области pH > 8 максимально. В результате увеличится время индукции, характеризующее кинетику флотации, снизится извлечение.

Из рис. 4 следует, что pH_{пв} воды-подложки незначительно влияет на скорость растекания смеси. Максимальная скорость получена при растекании коллоидной системы, приготовленной при pH_{кс} 9.17 по поверхности воды с pH_{пв} 5. Скорость растекания снизилась с 32.3 (рис. 3, табл. 1) до 30.2 см/с (рис. 4в, табл. 2). Для коллоидных систем, приготовленных при pH_{кс} 6 и 7, снижение скорости не превышало 6 см/с. Скорость растекания подаваемого реагента в виде коллоидной системы на поверхность дистиллированной воды или воды-подложки с разным pH фиксировалась после начала движения с интервалом 0.005 с. В табл. 1 и 2 приведены скорости коллоидных систем в моменты времени $t = 0.005, 0.010$ и 0.020 с.

ТАБЛИЦА 2. Скорость растекания коллоидных систем в зависимости от соотношения концентраций $Pb^{2+} : KX^-$ и pH воды их приготовления, см/с

pH _{кк}	Скорость растекания при pH _{пв}			t, с
	5	7	9	
5.04	21.3	21.2	19.9	0.005
	16.5	15.4	14.8	0.010
	10.1	10.9	10.9	0.020
7.00	23.5	19.3	25.9	0.005
	18.5	15.5	18.2	0.010
	13.4	11.3	12.0	0.020
9.17	30.2	25.0	25.6	0.005
	21.6	19.0	19.0	0.010
	14.2	11.5	12.4	0.020

На скорость растекания основное влияние оказывает pH приготовления коллоидных систем. Образование дипольных форм коллоидных систем зависит от pH их приготовления. Скорость растекания максимальна в области pH 9 (рис. 3, 4), где формируются слабогидрофобные ассоциаты $Pb(OH)(KX)$. Формирование ассоциатов и высокая скорость их растекания в слабощелочной среде являются доказательством механизма работы физической формы сорбции во флотационном извлечении галенита.

Авторы [11, 20] исходят из достаточности высокой гидрофобности минерала для формирования флотационного агрегата. Для этого выполнены эксперименты по определению краевого угла смачивания поверхности галенита, обработанного осадками $Pb(IPX)_2$. Вклад физической формы сорбции в извлечение составил ~40 %, химической — 9 % [20]. Увеличение краевого угла с 80 до 119° указывает на высокую плотность и равномерность покрытия минерала продуктами реакции $Pb(NO_3)_2$ с ксантогенатом. Во-первых, наличие двух углеводородных фрагментов придает соединению $Pb(IPX)_2$ высокую гидрофобность (рис. 5). Как следствие, повысились гидрофобные свойства обработанного галенита, которые стали причиной снижения поверхностной энергии на границе раздела “галенит – газ”. В [20] показано, что причиной высокой гидрофобности может быть большое количество осадков, выделившихся на минеральную поверхность. Во-вторых, продукты реакции $Pb(NO_3)_2$ с ксантогенатом при pH 5 и в молярном отношении 1 : 1 образуют твердое и прочное покрытие $Pb(IPX)_2$, позволяющее провести эксперимент по определению краевого угла методом висящей капли.

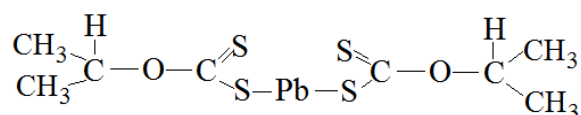


Рис. 5. Структурная формула изопропилового ксантогената свинца

Условия выполнения флотации следующие. Чистые осадки $Pb(IPX)_2$ нерастворимы в воде, поэтому их растворяли в ацетоне, после чего раствор контактировал с частицами галенита. После 20-минутного контакта ацетон улетучивался, а минеральные частицы, покрытые молекулярным $Pb(IPX)_2$, были готовы к использованию во флотационном эксперименте. Закрепление твердого осадка изопропилового ксантогената свинца на частицах минерала подняло извлечение до 50 %, в то время как извлечение необработанного галенита составило 19 %.

Полученное сравнительно низкое извлечение (50 %) не соответствовало значению краевого угла смачивания 120° . Авторы приходят к выводу, что гидрофобизация галенита осажденными осадками ксантогената свинца не может поднять извлечение минерала. По их предположению, окисленные участки минеральной поверхности оказались непокрытыми осадками. Однако в эксперименте по определению краевого угла осаждение $Pb(IPX)_2$, вероятно, происходило и на окисленных участках поверхности галенита, его значение 120° указывает на полное покрытие минерала.

Согласно механизму работы физически закрепившегося собирателя, продукты взаимодействия, нанесенные на минеральную поверхность методом перекристаллизации, не растекаются по поверхности воды и не могут снять кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса. Соединение $Pb(IPX)_2$ после локального прорыва водной прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, остается на минерале, а не растекается по ее поверхности. Как следствие, кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса не снимается. По этой причине высокая гидрофобность минерала, характеризуемая краевым углом 120° , не могла дать высокое извлечение (эксперимент показал извлечение 50 %).

Извлечение галенита одним хемосорбированным ксантогенатом составило 33 %. Авторы объяснили столь низкое извлечение закреплением ксантогената исключительно на неокисленной поверхности PbS . В [26] найдена энергия адсорбции ксантогената на поверхности галенита в отсутствие кислорода (-82.71 кДж/моль) и при его наличии (-102 кДж/моль). Данный результат показывает, что в присутствии кислорода прочность связи ксантогената с минералом усиливается. Флотационные эксперименты по флотации, подтверждающие расчетные данные, выполнены в [27]. Изучалась роль кислорода во флотации галенита и пирита. Галенит достигает максимальной флотируемости при насыщении раствора кислородом, флотируемость пирита в этих условиях подавляется. Приведенные сведения не подтверждают предположение авторов о низком извлечении галенита по причине отсутствия ксантогената на окисленных фрагментах минеральной поверхности. Следует обратить внимание на постоянное значение извлечения минерала (33 %) одним хемосорбированным собирателем независимо от его концентрации (рис. 1). Это доказывает, что извлечение минерала в большей степени определяется свойствами физически сорбируемых форм собирателя, а не химически закрепившимся собирателем [28]. Увеличение плотности физически сорбированного собирателя повышает разность его концентраций на минерале и пузырьке газа, увеличивает скорость растекания пленки собирателя и сокращает время индукции.

Флотация с предварительной хемосорбцией ксантогената и последующим выделением из раствора осадков позволила поднять извлечение до 90 %. Авторы объяснили положительный эффект наличием двух форм сорбции: хемосорбции и выделение молекулярного ксантогената свинца. Хемосорбция выполняет функцию гидрофобизации неокисленной поверхности PbS . Гидрофобизация окисленной поверхности осуществляется молекулярным ксантогенатом. По их предположению, соединения $PbIPX^+$, образованные на первой стадии выделения молекулярного $Pb(IPX)_2$, дополнительно гидрофобизируют окисленные фрагменты отрицательно заряженной поверхности галенита, закрепляясь по электростатическому механизму. После этого вся поверхность минерала покрывается высокогидрофобным $Pb(IPX)_2$.

Условия формирования сплошного покрытия минеральной поверхности твердыми осадками ксантогената для определения краевого угла не соответствовали условиям проведения флотации. Предложенный механизм флотации, основанный на анализе контактного угла смачива-

ния не позволил объяснить повышение флотуемости в щелочной области рН, где осадки представлены не столь гидрофобным материалом, как ксантогенат свинца в молекулярной форме. Более того, в [29, 30] отмечается, что закрепление физической формы сорбции не приводит к повышению гидрофобности минерала, содержащего монослой хемосорбированного собирателя. В условиях флотации стехиометрическое соотношение нарушено, а увеличенная концентрация ионов свинца приводит к ее подавлению. Утверждение, что высокая флотуемость свинца обусловлена повышением гидрофобности и увеличением краевого угла недостаточно обосновано. Предложенный механизм флотации, основанный на термодинамическом анализе элементарного акта флотации контактного угла смачивания, не позволяет объяснить повышение флотуемости в щелочной области рН. Выделение гидроксиксантогенатов свинца на галените не поднимает гидрофобность минерала и не увеличивает извлечение. Механизм работы физически сорбированного, поверхностно-активного собирателя раскрывает причины высокой флотуемости галенита в щелочном диапазоне рН и незначительное ее подавление в слабокислой и нейтральной области рН.

Извлечение в слабокислой среде обязано физически закрепившимся ассоциатам $PbIPX^+ - Pb(IPX)_2$. В нейтральной среде падение извлечения связано с уменьшением скорости растекания физически сорбированных ассоциатов. Снятие кинетического ограничения образованию флотационного комплекса осадками ксантогената свинца раскрывает причины неизбирательной флотации в присутствии ионов свинца.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказана применимость механизма работы физически сорбированных форм собирателя для объяснения высокой флотуемости галенита в щелочной области рН и подавления флотации в слабокислом и нейтральном диапазоне.

Снижение извлечения галенита в слабокислом и нейтральном диапазоне рН при повышенном отношении концентраций ионов свинца к анионам ксантогената обусловлено снижением скорости растекания продуктов их взаимодействия и снижением вклада физической формы сорбции в извлечение минерала.

Увеличение флотуемости связано с увеличением поверхностной активности метallsурфактантов в щелочной области рН. Образование гидроксиксантогенатов не увеличивает гидрофобность галенита, но усиливает поверхностную активность сорбированного соединения и уменьшает время индукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев С. А., Коновалов И. А. Влияние физической формы сорбции собирателя на флотацию пирита в присутствии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} // ФТПРПИ. — 2022. — № 3. — С. 119–129.
2. Özün S. and Ergen G. Determination of optimum parameters for flotation of galena: effect of chain length and chain structure of xanthates on flotation recovery, Am. Chem. Soc., 2019, Vol. 4. — P. 1516–1524.
3. Ikumapayi F., Makitalo M., Johansson B., and Rao K. H. Recycling of process water in sulphide flotation: effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena, Miner. Eng., 2012, Vol. 39. — P. 77–88.
4. Niksic D., Lazic P., and Kostovic M. Floatability of chalcopyrite from the Rudnik deposit, J. Miner. Sci., 2021, Vol. 57, No. 3. — P. 523–530.

5. **Serna G. L.** Flotation behavior of galena and lead-activated sphalerite in the presence of zinc sulfate, A Thesis submitted to the faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, 1968. — 56 p.
6. **Finkelstein N. P.** The activation of sulphide minerals for flotation: A review, *Int. J. Miner. Process.*, 1997, Vol. 52. — P. 81–120.
7. **Bai S., Wen S., Xian Y., Liu J., and Deng J.** New source of unavoidable ions in galena flotation pulp: Components released from fluid inclusions, *Miner. Eng.*, 2013, Vol. 45. — P. 94–99.
8. **Leja Jan.** Surface chemistry of froth flotation, Plenum Press, New York, 1982. — 758 p.
9. **Hamilton I. C. and Woods R.** Surfactant properties of alkyl xanthates, *Int. J. Miner. Process.*, 1986, Vol. 17. — P. 113–120.
10. **Rao S. R.** Xanthates and related compounds, Marcel Dekker, 1971, New York. — 504 p.
11. **Nowak P.** Xanthate adsorption at PbS surfaces: molecular model and thermodynamic description, *Colloids Surf., A, Physicoch. Eng. Aspects*, 1996, Vol. 16. — P. 65–72.
12. **Allison S. A., Goold L. A., Nicol M. J., and Granville A.** A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials, *Metall. Trans.*, 1972, Vol. 3. — P. 2613–2618.
13. **Leppinen J. O., Basilio C. I., and Yoon R. H.** In-Situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential, *Int. J. Miner. Process.*, 1989, Vol. 26. — P. 259–274.
14. **Leppinen J. O. and Rastas J. K.** Thermodynamics of the system lead sulfide and thiol collector, *Colloids Surf.*, 1988, Vol. 29. — P. 205–220.
15. **Kartio I., Laajalehto K., and Suoninen E.** Characterization of the ethyl xanthate adsorption layer on galena (PbS) by synchrotron radiation excited photoelectron spectroscopy, *Colloids Surf., A, Physicoch. Eng. Aspects*, 1999, Vol. 154, No. 1. — P. 97–101.
16. **Gardner J. R. and Woods R.** The use of a particulate bed electrode for the electrochemical investigation of metal and sulphide flotation, *Aust. J. Chem.*, 1973, Vol. 26. — P. 1635–1644.
17. **Grano S., Ralston J., and Smart R. S. C.** Influence of electrochemical environment on the flotation behaviour of Mt. Isa copper and lead-zinc ore, *Int. J. Miner. Process.*, 1990, Vol. 30. — P. 69–97.
18. **Ralston J.** The chemistry of galena flotation: principles and practice, *Miner. Eng.*, 1994, Vol. 7, Nos. 5/6. — P. 715–735.
19. **Богданов О. С., Вайншенкер И. А., Поднек А. К. и др.** О гидрофильности поверхности минералов и формах закрепления собирателей // Обогащение руд. — 1969. — № 4. — С. 23–28.
20. **Bai B., Hey M. J., Kingman S. W., Almeida C. A. P., Shen L., and Hankins N. P.** Characterization of natural galena and in-situ mechanistic study of sodium isopropyl xanthate adsorption on galena for optimized froth flotation, Manuscript Number MP-16-489, 2016. — P. 41.
21. **Laajalehto K., Nowak P., and Suoninen E.** On the XPS and IR identification of the products of xanthate sorption at the surface of galena, *Int. J. Miner. Process.*, 1993, Vol. 37. — P. 123–147.
22. **Mielczarski J., Werfel F., and Suoninen E.** XPS studies of interaction of xanthate with copper surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 1983, Vol. 17. — P. 160–174.
23. **Vučinić D., Popov S., Tomanec R., and Lazić P.** Ethylxanthate adsorption and kinetics of adsorption on lead modified galena and sphalerite under flotation conditions, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1998, Vol. 32. — P. 69–81.
24. **Matijević E., Leja J., and Nemeth R.** Precipitation phenomena of heavy metal soaps in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, Vol. 22. — P. 419–429.

25. **Tian M., Zhang C., Han H., Liu R., Gao Z., Chen P., Wang L., Li Y., Ji B., Hu Y., and Sun W.** Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe(III) ions on its adsorption on cassiterite surface, *Miner. Eng.*, 2018, Vol. 127. — P. 32–41.
26. **Chen J.-H., Li Y.-Q., Lan L.-H., and Guo J.** Interactions of xanthate with pyrite and galena surfaces in the presence and absence of oxygen, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, Vol. 20. — P. 268–273.
27. **Klymowsky I. B.** The role of oxygen in xanthate flotation of galena, pyrite, and chalcopyrite, MS Thesis, McGill University, Montreal, Canada, 1968. — 67 p.
28. **Кондратьев С. А.** Подходы к выбору флотационных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. — 2022. — № 5. — С. 109–124.
29. **Paiva P. R. P., Monte M. B. M., Simao R. A., and Gaspar J. C.** In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface, *Miner. Eng.*, 2011, Vol. 24. — P. 387–395.
30. **Mielczarski J. A., Cases J. M., Bouquet E., Barres O., and Delon J. F.** Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies, *Langmuir*, 1993, Vol. 9. — P. 2370–2382.

Поступила в редакцию 19/VI 2023

После доработки 28/VI 2023

Принята к публикации 30/VI 2023