

УДК 622.765

**КИНЕТИКА МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА
КРУПНЫМИ ЧАСТИЦАМИ СФАЛЕРИТА
В СОЛОНОВАТЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ**

А. А. Николаев

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

Приведены результаты исследования кинетики минерализации пузырьков воздуха частицами активированного и неактивированного сфалерита крупностью 74–100 мкм в соленоватых растворах сульфидрильных собирателей. В качестве собирателей использованы изопропиловый ксантогенат калия и изопропиловый дитиофосфат натрия (аэрофлот), в качестве активатора — сульфат меди. Получены новые данные о кинетике минерализации пузырьков воздуха частицами сфалерита в соленоватых растворах. Рассмотренная методика исследования кинетики минерализации газодисперсной фазы и полученная при ее использовании информация о степени и интенсивности минерализации пузырьков воздуха могут служить основой для научно обоснованного выбора флотационных реагентов (собирателей, активаторов и др.).

Кинетика минерализации, сфалерит, флотация в морской воде, флотация в соленоватой воде, закрепление частица-пузырек, изопропиловый ксантогенат калия, изопропиловый дитиофосфат натрия, активированный сфалерит, флотация крупных частиц

DOI: 10.15372/FTP20210615

Основным способом обогащения тонковкрапленных руд цветных металлов является флотация, в процессе которой участвуют три фазы: твердая, жидкая и газовая [1, 2]. В качестве жидкой фазы используется пресная вода, в которую дозируют различные флотационные реагенты. Однако запасы пресной воды в мире ограничены, территориально распределены неравномерно и могут находиться вдали от промышленных месторождений руд. Значительные запасы воды сосредоточены в морской воде, поэтому большое внимание в мире уделяют флотации в морской воде [3–10], но ее применение в процессе флотации не всегда возможно по техническим, технологическим и экономическим причинам. Одна из причин — ее высокая соленость, влияющая на состояние поверхности минералов, форму присутствия флотационных реагентов, коррозионный износ оборудования и др. Альтернативой может служить использование разбавленной морской воды до значений, когда возможно провести коллективную и селективную флотацию минералов.

Для этого необходимо оценить действие флотационных реагентов на флотоактивность минералов и особенности их использования в конкретных условиях [1, 2, 11–14]. Другая задача — изучение вопроса повышения крупности флотируемых частиц, которое может снизить

экономические затраты, например в циклах измельчения руд. Для флотации важна оценка кинетических взаимодействий в системе “пузырек воздуха – частицы минералов” с целью образования устойчивого минерализованного пузырька. В этой связи исследование кинетики минерализации газодисперсной фазы в суспензии основного промышленного минерала цинка — сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм является важной задачей.

В настоящей статье приведены результаты исследования кинетики минерализации пузырьков воздуха частицами активированного и неактивированного сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в солоноватых растворах сульфгидрильных собирателей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Для подготовки проб к исследованию мелкокусковой сфалерит измельчали без добавления воды, после чего проводили рассев минерала на ситах с размером отверстий 100 и 74 мкм, чтобы выделить класс крупности – 100 + 74 мкм. Масса навески сфалерита для изучения кинетики минерализации в каждом опыте составляла 500 мг.

В качестве собирателей использовали изопропиловый ксантогенат калия ($C_3H_7OCS_2K$) и изопропиловый аэрофлот натрия ($C_6H_{14}O_2PS_2Na$). Для активации сфалерита применяли сульфат меди. Концентрации растворов собирателей и активатора составили 0.01 и 0.10 %. Для приготовления всех растворов использовали разбавленные растворы морской соли концентрации 2 и 8 %. Морскую соль измельчали в ступке и растворяли в горячей дистиллированной воде, охлаждая до комнатной температуры, после чего готовили растворы реагентов. Кондиционирование навески минерала с растворами флотационных реагентов проводили в стеклянном стаканчике объемом 100 мл. В опытах с активированным сфалеритом навеску минерала сначала перемешивали с раствором сульфата меди заданной концентрации (0.01 или 0.10 %), после чего жидкую фазу декантировали и в стаканчик наливали раствор собирателя объемом 100 мл, при этом концентрации растворов активатора и собирателя были одинаковыми.

Исследование кинетики минерализации пузырька воздуха проводили в экспериментальной установке (рис. 1), состоящей из стеклянного стаканчика, кюветы с плоскопараллельными стенками, выполненной из плексигласа, микрошприца, оптико-цифровой системы, включающей оптический микроскоп и цифровую видеокамеру, подключенную к персональному компьютеру. Методика изучения кинетики минерализации описана в [15, 16].

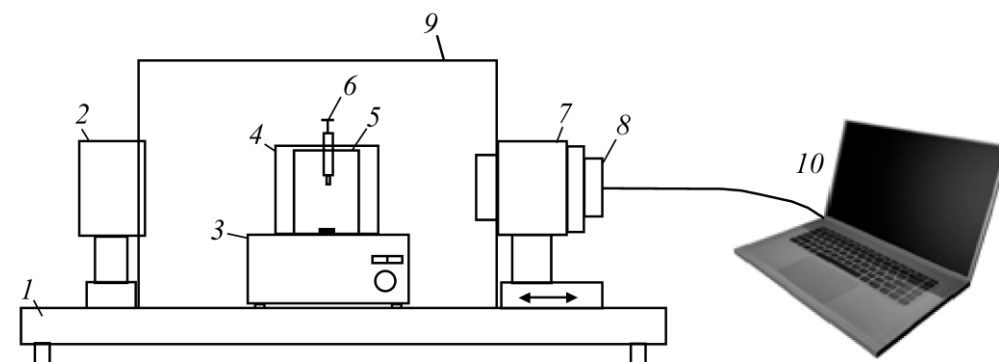


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики минерализации пузырька воздуха: 1 — платформа; 2 — осветитель; 3 — магнитная мешалка; 4 — кювета; 5 — стеклянный стаканчик; 6 — микрошприц; 7 и 8 — оптико-цифровая система; 9 — кожух; 10 — персональный компьютер

Навеску минерала и растворы помещали в стеклянный стаканчик, который устанавливали вертикально в кювету (по ее центру), расположенную на магнитной мешалке. Для устранения оптических искажений, связанных с цилиндрической формой стаканчика, в кювету наливали дистиллированную воду до верхнего уровня стаканчика. Микрошприц вводили в суспензию сверху по оси стаканчика на постоянную глубину и формировали пузырек воздуха постоянного размера. Затем включали магнитную мешалку и проводили перемешивание суспензии заданное время t . Перемешивание суспензии останавливали по истечении заданного времени и после ее осаждения фотографировали пузырек воздуха и закрепившиеся на нем частицы сфалерита. Заданное время перемешивания суспензии в опытах составляло 15, 30, 60, 90 и 120 с.

Оценку степени минерализации пузырьков воздуха с закрепившимися на них частицами сфалерита проводили следующим образом. С использованием Adobe Photoshop на цифровой фотографии изображения пузырька воздуха и закрепившихся на нем частиц (минеральной нагрузки) измеряли площадь минеральной нагрузки и общую площадь пузырька с минеральной нагрузкой. После этого рассчитывали степень минерализации пузырька:

$$S = \frac{S_m}{S_o}, \quad (1)$$

где S_m — площадь минеральной нагрузки на фотографии; S_o — общая площадь пузырька и минеральной нагрузки на фотографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены фотографии минерализации пузырька воздуха частицами неактивированного и активированного сфалерита в солоноватых растворах собирателей. Видно, что увеличение времени перемешивания приводит к росту минеральной нагрузки пузырька, т. е. количества частиц сфалерита, закрепившихся на пузырьке воздуха. Однако количество минеральной нагрузки на пузырьке воздуха зависит от условий, в которых происходит перемешивание суспензии, в том числе от вида и концентрации флотационных реагентов и солености растворов.

На рис. 3 и 4 показано влияние времени минерализации пузырька и концентрации собирателей и активатора на степень минерализации пузырька воздуха в солоноватых растворах собирателей с концентрацией 2 и 8 ‰. На рис. 3 приведена кинетика минерализации пузырька воздуха частицами сфалерита в растворах собирателей при солености растворов 2 ‰.

Для удобства описания результатов выразим данные по степени минерализации пузырька в процентах. Для неактивированного сфалерита увеличение продолжительности перемешивания в растворах собирателей с концентрацией 0.01 ‰ до 180 с приводило к росту степени минерализации до 18.9 ‰ для ксантогената и до 11.6 ‰ для аэрофлота. Для активированного сфалерита увеличение времени перемешивания приводило к большему приросту минеральной нагрузки: до 42.1 ‰ для ксантогената и до 38.9 ‰ для аэрофлота, что соответственно на 23.2 и 27.3 ‰ больше, чем для неактивированного сфалерита. То есть действие активатора проявилось в увеличении минеральной нагрузки пузырьков воздуха, что может означать повышение флотоактивности сфалерита при его флотации в данных условиях.

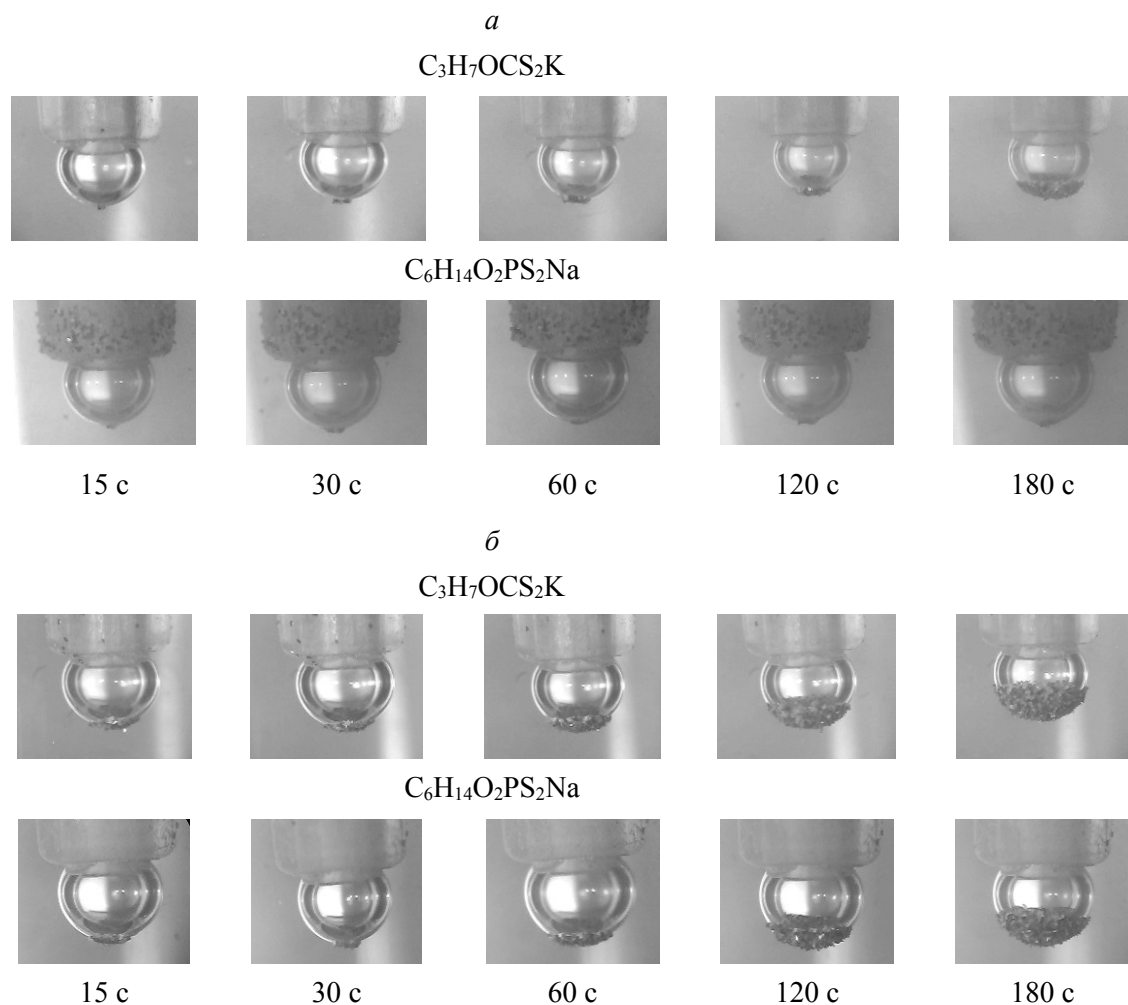


Рис. 2. Минерализация пузырька воздуха частицами неактивированного (*a*) и активированного (*б*) сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в растворах собирателей ($C = 0.01\%$) при их солёности 2 ‰

При повышенной концентрации растворов активатора и собирателей (0.1%) и той же их солёности (2 ‰) степень минерализации неактивированного сфалерита несколько ниже, чем при концентрации 0.01 % и составляла 12.1 % для ксантогената и 8.9 % для аэрофлота. Степень минерализации пузырьков воздуха активированным сфалеритом в растворах ксантогената была значительно выше и достигала практически полного покрытия пузырька воздуха частицами сфалерита (90.5 %) при максимальном времени его минерализации. Интересно, что при использовании аэрофлота активации сфалерита не происходило, о чем свидетельствует низкая степень минерализации пузырька, сопоставимая с неактивированным сфалеритом. Это может означать, что для обеспечения высокого извлечения сфалерита в пенный продукт при высокой концентрации активатора и собирателя можно рекомендовать изопропиловый ксантогенат калия.

На рис. 4 приведена кинетика минерализации пузырька воздуха частицами сфалерита в растворах собирателей при солёности растворов 8 ‰. В растворах ксантогената (0.01 %) с такой солёностью увеличение продолжительности перемешивания суспензии сфалерита приводило к сопоставимому изменению степени минерализации, достигающей 7.5 и 38.1 % для неак-

тивированного и активированного сфалерита, что на 11.4 и 4.0 % меньше, чем в растворах собирателей с соленостью 2 ‰. Однако в растворах аэрофлота (0.01 %) степень минерализации неактивированного и активированного сфалерита достигала близких значений и не превышала 30 %. В более концентрированных растворах собирателей степень минерализации пузырьков воздуха частицами активированного сфалерита составила 92.4 % для аэрофлота, что соответствует практически полному покрытию поверхности пузырька зернами минерала, и была меньше (77.8 %) для ксантогената. Вероятно, в солоноватых растворах собирателей с соленостью 8 ‰ и концентрацией флотореагентов 0.01 % для обеспечения высокого извлечения активированного сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в пенный продукт можно рекомендовать изопропиловый ксантогенат натрия, а при высокой концентрации реагентов (0.1 %) — изопропиловый аэрофлот натрия.

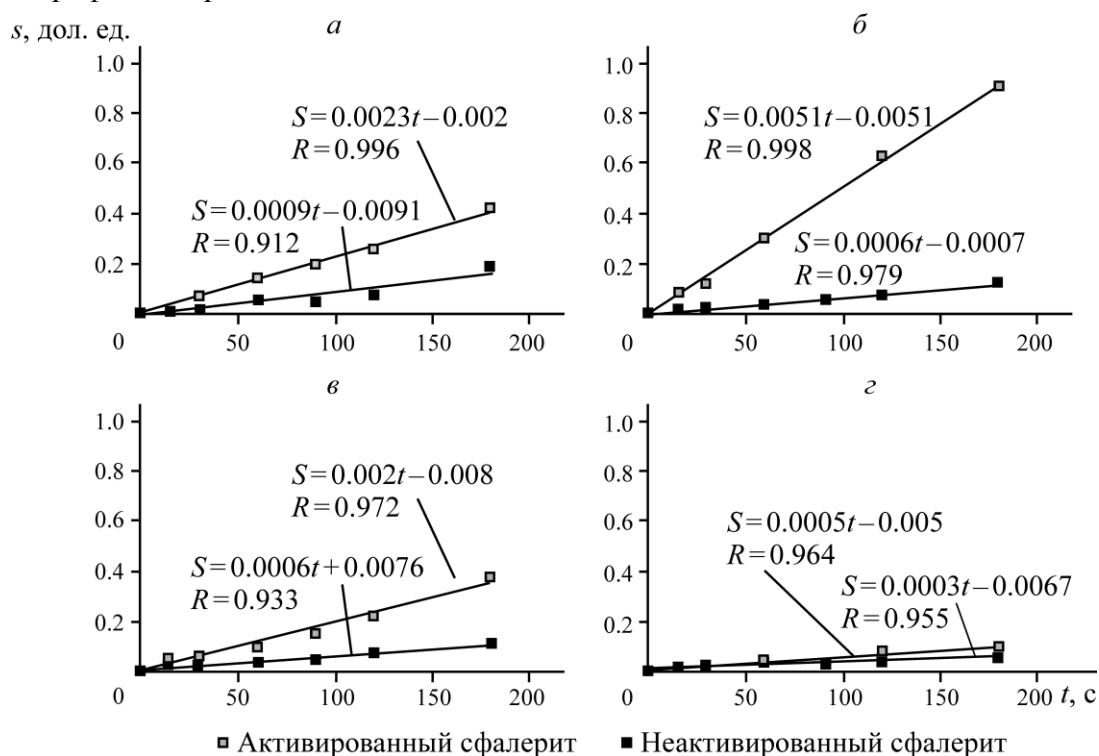


Рис. 3. Кинетика минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в солоноватой воде с концентрацией морской соли 2 ‰ при использовании изопропилового ксантогената калия (а, б) и изопропилового аэрофлота натрия (в, з); $C = 0.01$ % (а, в); 0.1 % (б, з)

Для оценки влияния реагентов и их концентраций на кинетику минерализации пузырьков воздуха частицами неактивированного и активированного сфалерита в солоноватых растворах экспериментальные зависимости аппроксимировались уравнениями прямой линии вида

$$S = kt + b, \tag{2}$$

где k — угловой коэффициент, показывающий интенсивность минерализации пузырька, s^{-1} .

Выражения для линейной аппроксимации кинетики минерализации пузырьков приведены на рис. 3 и 4, а значения интенсивности минерализации пузырьков воздуха обобщены в таблице. В целом линейный характер зависимостей степени минерализации от времени кондициони-

рования суспензии свидетельствует о постоянстве интенсивности минерализации пузырька воздуха в пределах каждого опыта, что может означать равномерность флотационных свойств частиц сфалерита. При этом интенсивность минерализации пузырька изменялась в зависимости от типа собирателя и его концентрации, а также наличия или отсутствия активации сульфатом меди.

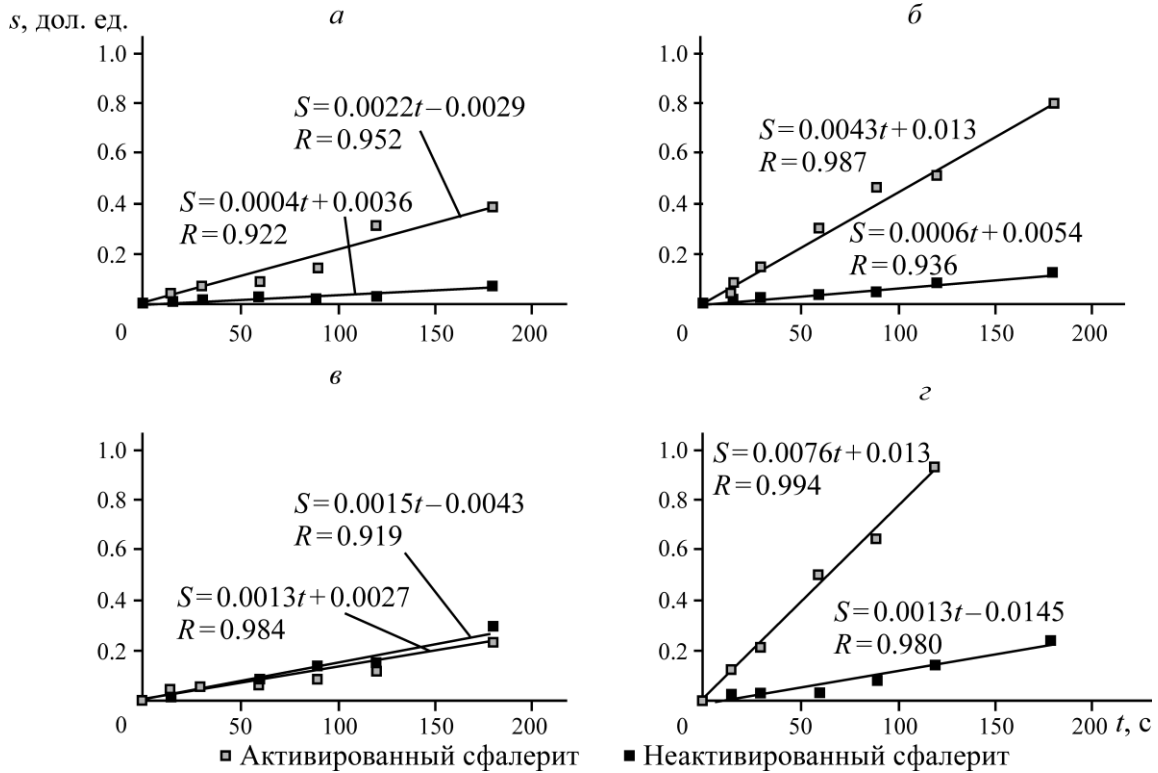


Рис. 4. Кинетика минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в солоноватой воде с концентрацией морской соли 8‰ при использовании изопрпилового ксантогената калия (а, б) и изопрпилового аэрофлота натрия (в, з)

Значения интенсивности минерализации пузырька воздуха частицами сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в солоноватых растворах сульфидрильных собирателей

C, %	Соленость 2‰		Соленость 8‰	
	C ₃ H ₇ OCS ₂ K	C ₆ H ₁₄ O ₂ PS ₂ Na	C ₃ H ₇ OCS ₂ K	C ₆ H ₁₄ O ₂ PS ₂ Na
Неактивированный сфалерит				
0.01	0.0009	0.0006	0.0004	0.0015
0.10	0.0006	0.0003	0.0006	0.0013
Активированный сфалерит				
0.01	0.0023	0.0020	0.0022	0.0013
0.10	0.0051	0.0005	0.0043	0.0076

Неактивированный сфалерит. При солености 2‰ кинетика минерализации неактивированного сфалерита при использовании ксантогената и аэрофлота была близкой, а интенсивность минерализации составляла $k = 3 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для аэрофлота и $k = 6 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для ксантогената.

Повышение солености растворов до 8 ‰ меняло картину. Использование в качестве собирателя аэрофлота приводило к росту интенсивности минерализации пузырька воздуха частицами сфалерита до $k = 1.3 \cdot 10^{-3} — 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для ксантогената интенсивность минерализации сохранялась на прежнем уровне и составляла $k = 4 \cdot 10^{-4} — 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Вероятно, для достижения сопоставимого эффекта по флотации неактивированного сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в солоноватых суспензиях сфалерита с соленостью 2 ‰ можно использовать и ксантогенат, и дитиофосфат при малых концентрациях собирателей. В более соленых растворах (8 ‰) можно ожидать большего эффекта на флотацию сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм от использования изопропилового аэрофлота натрия по сравнению с изопропиловым ксантогенатом калия. В рассмотренных условиях концентрация растворов собирателей не сильно влияла на интенсивность минерализации пузырька воздуха частицами сфалерита.

Активированный сфалерит. Взаимодействие раствора сульфата меди с зернами сфалерита перед перемешиванием с собирателем положительно влияло на интенсивность кинетики минерализации в большинстве опытов.

При использовании ксантогената предварительное кондиционирование сфалерита с раствором сульфата меди приводило к активации минерализации сфалерита, что проявлялось в росте интенсивности минерализации пузырька во всех рассмотренных опытах.

При солености растворов 2 ‰ интенсивность минерализации возрастала с $9 \cdot 10^{-4}$ до $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (в 2.6 раза) при концентрации растворов реагентов 0.01 ‰ и с $6 \cdot 10^{-4}$ до $5.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (в 8.5 раза) при концентрации растворов реагентов 0.1 ‰. В более соленых растворах (8 ‰) интенсивность минерализации повышалась с $4 \cdot 10^{-4}$ до $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (в 5.5 раза) и с $6 \cdot 10^{-4}$ до $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (в 7.2 раза) для растворов с концентрацией 0.01 и 0.1 ‰ соответственно.

Для аэрофлота интенсивность минерализации пузырька воздуха частицами сфалерита в солоноватых растворах 2 ‰ возрастала с $6 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (в 3.3 раза) при концентрации флотореагентов 0.01 ‰ и с $3 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (в 1.7 раза) при концентрации флотореагентов 0.1 ‰.

В более солоноватых растворах (8 ‰) и концентрации флотореагентов 0.01 ‰ влияние активации на интенсивность минерализации не проявилось, она оставалась на уровне $1.3 \cdot 10^{-3} — 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В более концентрированных растворах сульфата меди и аэрофлота (0.1 ‰) интенсивность минерализации повышалась с $1.3 \cdot 10^{-3}$ до $7.6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (в 5.8 раза).

Действие флотационных реагентов, например реагентов-собирателей, часто оценивают по измерению краевых углов смачивания минералов, обработанных собирателем. При этом важные для флотации кинетические аспекты взаимодействия частиц минералов с пузырьками воздуха остаются неизученными. Используемая в исследовании методика изучения кинетики минерализации пузырька позволяет на основе кинетических закономерностей и степени минерализации выбрать собиратель и реагентный режим, при котором может достигаться требуемый эффект с точки зрения флотационного извлечения минералов. В настоящей работе это сделано для активированного и неактивированного сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в солоноватых растворах сульфгидрильных собирателей.

ВЫВОДЫ

Изучена кинетика минерализации газодисперсной фазы частицами неактивированного и активированного сфалерита крупностью – 100 + 74 мкм в солоноватых растворах сульфгидрильных собирателей. Показано, что увеличение продолжительности перемешивания суспензии сфалерита с пузырьком воздуха приводит к росту степени минерализации пузырька.

Установлено, что в солоноватых растворах собирателей кинетические зависимости минерализации пузырька воздуха частицами активированного и неактивированного сфалерита

крупностью – $100 + 74$ мкм носят линейный вид. Показано, что степень и интенсивность минерализации газодисперсной фазы в солоноватых суспензиях сфалерита зависит от типа собирателя, наличия или отсутствия активации сфалерита сульфатом меди и реагентного режима.

Рассмотренная методика исследования кинетики минерализации газодисперсной фазы и полученная при ее использовании информация о степени и интенсивности минерализации пузырьков воздуха могут служить основой для научно обоснованного выбора флотационных реагентов (собирателей, активаторов и др.). В солоноватых растворах с соленостью 2‰ при малых (0.01%) и высоких (0.1%) концентрациях собирателя эффект изопропилового ксантогената калия на интенсивность минерализации пузырька воздуха зернами активированного сфалерита был максимальным, а степень минерализации достигала 42.1 и 90.5% соответственно.

Таким образом, изопропиловый ксантогенат калия можно рекомендовать для флотации активированного сфалерита в солоноватых суспензиях с концентрацией 2‰ для обеспечения большего извлечения цинка в пенный продукт. В растворах с соленостью 8‰ и малой концентрацией собирателей максимальная интенсивность минерализации пузырька частицами активированного сфалерита наблюдалась при использовании изопропилового ксантогената калия, а в сильно концентрированных растворах — изопропилового аэрофлота натрия, при степени минерализации 38.1 и 92.9% соответственно, что может служить основой для выбора данных собирателей для флотации сфалерита в этих условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Теория** и технология флотации руд / О. С. Богданов, И. И. Максимов, А. К. Поднек, Н. А. Янис. — М.: Недра, 1990. — 363 с.
2. **Абрамов А. А.** Технология обогащения руд цветных металлов. — М.: Недра, 1983. — 359 с.
3. **Laskowski J. and Castro S.** Flotation in concentrated electrolyte solutions, *Int. J. Min. Proc.*, 2015, Vol. 144. — P. 50–55.
4. **Ramos O., Castro S., and Laskowski J. S.** Copper–molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability, *Min. Eng.*, 2013, Vol. 53. — P. 108–112.
5. **Li W. and Li Y.** Improved understanding of chalcopyrite flotation in seawater using sodium hexameta-phosphate, *Min. Eng.*, 2019, Vol. 134. — P. 269–274.
6. **Rebolledo E., Laskowski J.S., Gutierrez L., and Castro S.** Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater, *Min. Eng.*, 2017, Vol. 100. — P. 71–74.
7. **Mu Y. and Peng Y.** The effect of saline water on copper activation of pyrite in chalcopyrite flotation, *Min. Eng.*, 2019, Vol. 131. — P. 336–341.
8. **Suyantara G. P. W., Hirajima T., Miki H., and Sasaki K.** Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater, *Min. Eng.*, 2018, Vol. 115. — P. 117–130.
9. **Hirajima T., Suyantara G. P., Ichikawa O., Elmahdy A.M., Miki H., and Sasaki K.** Effect of Mg^{2+} and Ca^{2+} as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite, *Min. Eng.*, 2016, Vol. 96–97. — P. 83–93.
10. **Wang B. and Peng Y.** The effect of saline water on mineral flotation — a critical review, *Min. Eng.*, 2014, Vol. 66–68. — P. 13–24.
11. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика. — М.: Руда и Металлы, 2008. — 272 с.
12. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Теория и практика повышения контрастности смачиваемости минералов // *Горн. журн.* — 2005. — № 4. — С. 59–63.

13. **Кондратьев С. А., Рябой В. И.** Оценка собирательной силы дитиофосфатов и ее связь с селективностью извлечения полезного компонента // Обогащение руд. — 2015. — № 2 (357). — С. 25–31.
14. **Кондратьев С. А.** Физическая формула сорбции и ее назначение во флотации. — Новосибирск: Наука, 2018 —183 с.
15. **Николаев А. А., Коньрова А., Горячев Б. Е.** Исследование кинетики минерализации пузырька воздуха в суспензии активированного и неактивированного сфалерита // Обогащение руд. — 2020. — № 1. — С. 26–31.
16. **Николаев А. А., Со Т., Горячев Б. Е.** О кинетике минерализации пузырька воздуха сфалеритом в условиях применения тиольных собирателей и их композиций // Обогащение руд. — 2016. — № 5 (365). — С. 14–18.

Поступила в редакцию 21/IX 2021

После доработки 25/X 2021

Принята к публикации 11/XI 2021