

УДК 623.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОБИРАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДИИЗОБУТИЛОВОГО
ДИТИОФОСФИНАТА ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ
ИЗ КОЛЧЕДАНЫХ РУД**

В. А. Игнаткина¹, В. А. Бочаров², Ф. Г. Дьячков¹

¹*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

²*Московский государственный горный университет, E-mail: woda@mail.ru,
Ленинский проспект, 6, 119991, г. Москва, Россия*

Изложены экспериментальные результаты исследований собирательной способности диизобутилового дитиофосфината (ДИФ) в сравнении с бутиловым и изобутиловым ксантогенатами, диизобутиловым и дибутиловым дитиофосфатами по отношению к пириту, халькопириту и другим сульфидам. Установлено повышение адсорбции собирателей на пирите в условиях беспенной флотации. При беспенной флотации пирита ДИФ константы скорости адсорбции и константы скорости флотации выше по сравнению с бутиловым ксантогенатом, в отличие от статических условий проведения эксперимента по адсорбции. При флотации соотношение констант скорости флотации ДИФ и бутилового ксантогената составляет 1.19, что согласуется с соотношением констант скорости адсорбции (1.18) в условиях беспенной флотации. Обоснована низкая селективность действия дитиофосфинатов при флотационном обогащении колчеданных медно-цинковых руд.

Флотация, пирит, халькопирит, сфалерит, пирротин, аэрофин, дитиофосфаты, ксантогенаты, константы скорости адсорбции, поверхностные соединения

Проблема поиска более селективных собирателей, чем бутиловый ксантогенат, для флотации сульфидов цветных металлов из колчеданных руд по-прежнему остается актуальной.

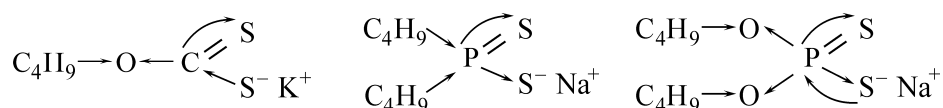
Наиболее широко в качестве селективных ионогенных сульфгидрильных собирателей по отношению к пириту используют дитиофосфаты (аэрофлоты) [1, 2]. Тем не менее из практики флотации [3] известно, что при высокой массовой доле тонкодисперсного пирита в пульпе использование собирателей на основе аэрофлотов повышает флотоактивность пирита. Тионокарбаматы обладают пониженной собирательной способностью к пириту и в то же время высокой собирательной активностью к сульфидам меди [4]. При определенных условиях сочетание О-изопропил-N-тионокарбамата (ИТК) с бутиловым ксантогенатом приводит к повышенной флотационной активности пирита [5].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-05-00245 и № 11-05-00765-а).

Нашими исследованиями установлено, что наибольшую селективность действия при флотации колчеданных медных, медно-цинковых, свинцово-цинковых руд проявляют сочетания дитиофосфата и тионоккарбамата, с преобладающей долей тионоккарбамата в сочетании [6]. Данный принцип реализуется в сульфгидрильных собирателях Берафлот 3035, М-ТФ, ТС 2000 и др.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают дитиофосфинаты (аэрофины) в качестве селективных собирателей при флотации тонковкрапленных сульфидных руд, в том числе колчеданных медно-цинковых руд [7].

Согласно теоретическим расчетам реакционной активности ψ ряда ионогенных сульфгидрильных соединений, активность диизобутилового дитиофосфината ($\psi = 1.38$) значительно выше, чем диизобутилового дитиофосфата ($\psi = 1.31$), и сопоставима с реакционной активностью бутилового ксантогената ($\psi = 1.36$) [8]. Анализ индуктивных и мезомерных эффектов, распределение которых приведено ниже, показывает, что в дитиофосфинатах сдвиг индуктивных эффектов должен способствовать более прочному закреплению на активных центрах поверхности сульфидных минералов, представленных катионами переходных металлов:



Фосфор обладает меньшей электроотрицательностью и меньшим сродством к электрону по сравнению с атомом углерода и серы, что делает фосфорорганические собиратели более перспективными при флотационном разделении сульфидов [9]. Аэрофины образуют более прочные соединения, чем ксантогенаты, и обладают меньшей окисляемостью. Именно высокая реакционная способность аэрофинов с катионами переходных металлов при меньшей их окисляемости позволяет получать высокие технологические показатели при флотации малосульфидных тонковкрапленных руд. Повышенная флотационная активность бутилового ксантогената по отношению к пириту определяется его молекулярной формой (диксантогенидом) в адсорбционном слое собирателя на минерале.

Цель проведенных исследований — изучение кинетики адсорбции ДИФ на сульфидных минералах и флотиремости мономинеральных фракций по сравнению с бутиловым и изобутиловым ксантогенатами, диизобутиловым и бутиловым дитиофосфатами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовали мономинеральные фракции пирита, халькопирита, сфалерита Уральского региона крупностью –41 + 10 мкм. Элементный состав сульфидов определен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на установке EAGLE III фирмы АМЕТЕК и приведен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Элементный состав сульфидов

Пирит		Халькопирит		Сфалерит		Пирротин	
элемент	массовая доля, %	элемент	массовая доля, %	элемент	массовая доля, %	элемент	массовая доля, %
Fe	44.9	Fe	30.0	Zn	64.1	Fe	61.2
S	53.82	S	35.5	S	31.0	S	33.3
Cu	1.28	Cu	34.5	Fe	3.6	Ni	5.5
				As	1.4		

Удельная поверхность сульфидных минералов ($\text{м}^2/\text{г}$) рассчитана методом БЭТ (низкотемпературная адсорбция азота) на анализаторе Nova:

пирит	0.444
халькопирит	0.896
сфалерит	0.864
пирротин	0.679

Необходимо отметить более развитую поверхность образца халькопирита, использованного в экспериментах, по сравнению с ранее исследованными образцами халькопирита различных месторождений Уральского региона.

Для экспериментов брали предварительно обработанные в высокощелочной водной среде (1 % NaOH) в течение суток мономинеральные фракции сульфидов с последующей отмывкой сульфида до требуемой $\text{pH}_{\text{исх}}$. Данный способ подготовки сульфидных минералов обеспечивает незначительное снижение значения $\text{pH}_{\text{исх}}$ в процессе адсорбции, флотации не более чем на 0.6–0.8 ед.

В качестве собирателей использованы бутиловый ксантогенат марки “ЧДА”; диизобутиловый дитиофосфинат (Aerophine 341, Cytec) — ДИФ или аэрофин; для приготовления водных растворов собирателя принята активность исходного образца 51 %. Кроме того, в исследованиях флотиремости сульфидов использованы изобутиловый ксантогенат марки “ЧДА”, бутиловый дитиофосфат с 51 % активностью, диизобутиловый дитиофосфат с 56 % активностью, а также водные растворы собирателей с 100 % активностью. Рабочие растворы собирателей заданной концентрации готовились разбавлением из раствора концентрацией 10^{-2} моль/л с использованием pH воды. Щелочная среда создавалась гидроксидом натрия.

Кинетические исследования адсорбции выполнены в термостатированной ячейке с механическим перемешиванием со скоростью 150 об/мин и непрерывным контролем изменения pH и E_h жидкой фазы, принцип работы установки изложен в работе [10]. Масса навески минерала составляет 5 г, отношение Ж : Т = 100 : 1, исходная концентрация собирателей в опыте 10^{-4} М, $\text{pH}_{\text{исх}}$ 9.0.

Концентрация сульфгидрильных собирателей контролировалась спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Cary 6000 с применением спецпрограммы Calibration; длина волны для бутилового ксантогената 302 нм, диизобутилового фосфината 225 нм.

Величина адсорбции рассчитывается по формуле

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}})V}{mS} C_{\text{исх}},$$

где A — величина адсорбции собирателя на поверхности минерала, моль/л; $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ — исходная и остаточная концентрации собирателя, моль/л; V — объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m — масса навески мономинерала, г; S — удельная поверхность мономинерала, $\text{м}^2/\text{г}$.

Константа скорости адсорбции определяется графическим методом как угол наклона прямой, построенной в координатах $\ln(A - A_t) = f(t)$. Проведены исследования влияния температуры на кинетику адсорбции; графическим методом найдены константы скорости адсорбции при разных температурах и кажущаяся энергия активации активированной адсорбции; построены зависимости в координатах $\ln k = f(1/T)$; тангенс угла наклона прямой равен соотношению $\text{tg } \alpha = -E_a / R$.

Исследования по флотиремости сульфидов разными сульфгидрильными ионогенными собирателями выполнены методом беспенной флотации. Навеска мономинеральной фракции сульфидов в опытах составляет 0.5 г, отношение Т : Ж = 1 : 100. Исходная концентрация собира-

теля в опытах по изучению кинетики флотации пирита сульфгидрильными собирателями составляет 10^{-4} моль/л; время кондиционирования сульфида с собирателем до подачи воздуха 3 мин. Расход воздуха в зависимости от диаметра капилляра системы подачи воздуха изменяется от 1 до 5 см³/мин. Беспенная флотация проведена при комнатной температуре. Исходное значение pH = 8.8–9.1.

Поверхностные соединения собирателей на пирите изучены методом МНПВО ИКС на спектрофотометре Спекорд-М80 (Карл Цейс Йена, Германия) с применением программы “Soft-Spectra”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена кинетика адсорбции бутилового ксантогената и диизобутилового дитиофосфината при температуре 25°C.

Видно, что в первоначальный момент скорость адсорбции для бутилового ксантогената выше в 1.4 раза по сравнению с ДИФ $7 \cdot 10^{-8}$ моль/(м²·с) против $5 \cdot 10^{-8}$ моль/(м²·с). Затем кинетика адсорбции ксантогената и ДИФ выравнивается; начиная с 900 с (15 мин) характер зависимостей для обоих собирателей становится практически одинаковым.

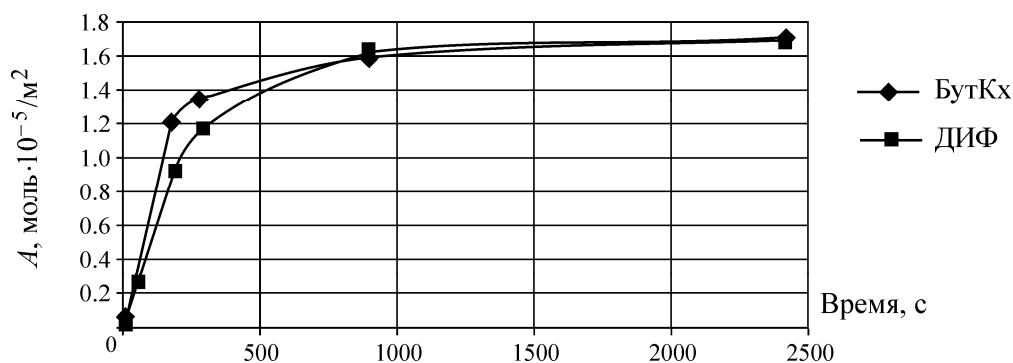


Рис. 1. Кинетика адсорбции бутилового ксантогената и изобутилового дитиофосфината на пирите в термостатированной ячейке при 25°C

В процессе адсорбции бутилового ксантогената на сульфидах перепад значений платинового электрода изменяется в широком диапазоне от 40 до 123 мВ, а pH снижается незначительно на 0.6–0.8 ед. При адсорбции ДИФ на всех сульфидах перепад значений платинового электрода изменяется в пределах 30–35 мВ, pH снижается на 0.6–0.8 ед.

На рис. 2 представлены для сравнения кинетики адсорбции ДИФ на пирите, халькопирите, сфалерите и пирротине.

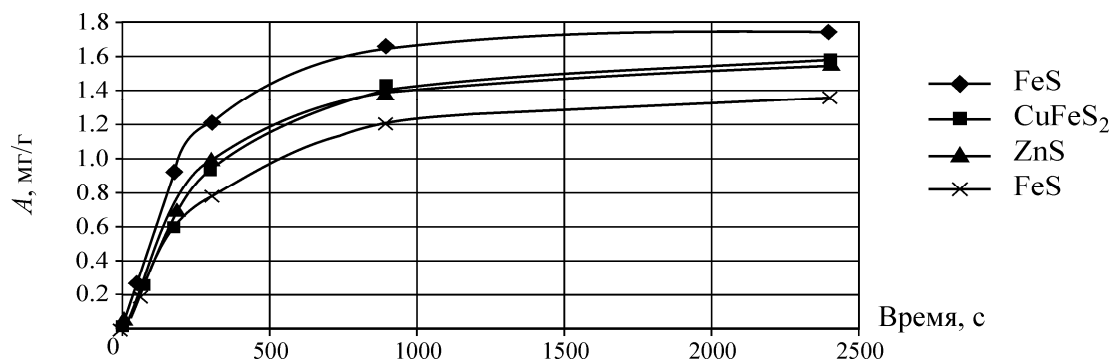


Рис. 2. Сравнение кинетики адсорбции дитиофосфината на поверхности сульфидных минералов

Как видно, кинетика адсорбции диизобутилового дитиофосфината выше для пирита по сравнению с другими сульфидами. Более медленная кинетика и меньшая величина адсорбции дитиофосфината характерна для пирротина. Кинетика адсорбции ДИФ на исследованных образцах халькопирита и сфалерита сопоставима. Поскольку результаты опытов воспроизводились, данный факт требует дополнительного изучения и учета при разработке реагентных режимов флотации медно-цинковых руд.

В табл. 2 приведены расчетные константы скорости адсорбции при 25°C. Найдено, что константа скорости адсорбции бутилового ксантогената выше, чем ДИФ для всех исследованных сульфидов. При достижении в растворе равновесной концентрации собирателя величина относительной адсорбции бутилового ксантогената несколько выше для пирита, халькопирита и сфалерита по сравнению с пирротинном (табл. 3).

ТАБЛИЦА 2. Константы скорости адсорбции бутилового ксантогената и диизобутилового дитиофосфината при 25°C, моль/(м²·с)

Собиратель	Пирит	Пирротин	Халькопирит	Сфалерит
БутКх	0.0056	0.0019	0.0049	0.0036
ДИФ	0.0036	0.0016	0.0026	0.0026

ТАБЛИЦА 3. Относительная адсорбция бутилового ксантогената и диизобутилового дитиофосфината при достижении равновесной концентрации, %

Собиратель	Пирит	Пирротин	Халькопирит	Сфалерит
БутКх	83.5	57.4	83.5	71.3
ДИФ	77.4	62.8	68.5	67.4

Исследования влияния температуры на величину адсорбции ксантогената и дитиофосфината на пирите (рис. 3) показали, что с ростом температуры адсорбция собирателей на сульфидах возрастает, что указывает на активированный ее характер.

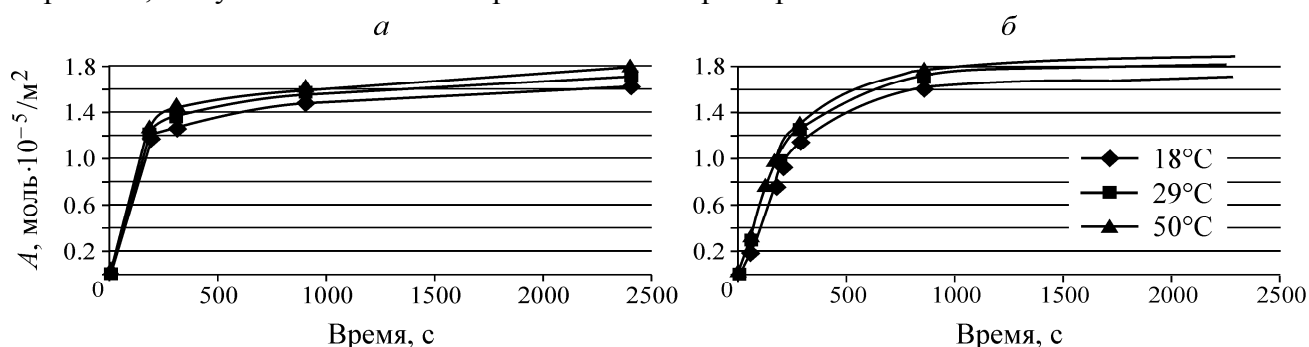


Рис. 3. Влияние температуры на кинетику адсорбции бутилового ксантогената (а) и ДИФ (б) на пирите

Кажущаяся энергия активации активированной адсорбции бутилового ксантогената составляет 2.92 кДж и свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия. Для аэрофина зависимость $\ln k = f(1/T)$ носит более сложный характер, состоит из двух прямолинейных участков с разным углом наклона, лимитирующая стадия адсорбции — диффузия; при низких температурах кажущаяся энергия активации активированной адсорбции выше и равна 25.88 кДж.

Необходимо отметить, что предварительное замачивание сульфидов приводит к снижению константы скорости адсорбции по сравнению с использованием в опытах навесок минерала без предварительной щелочной обработки. На рис. 4 приведено влияние условий подготовки проб минерала на кинетику адсорбции бутилового ксантогената на пирите.

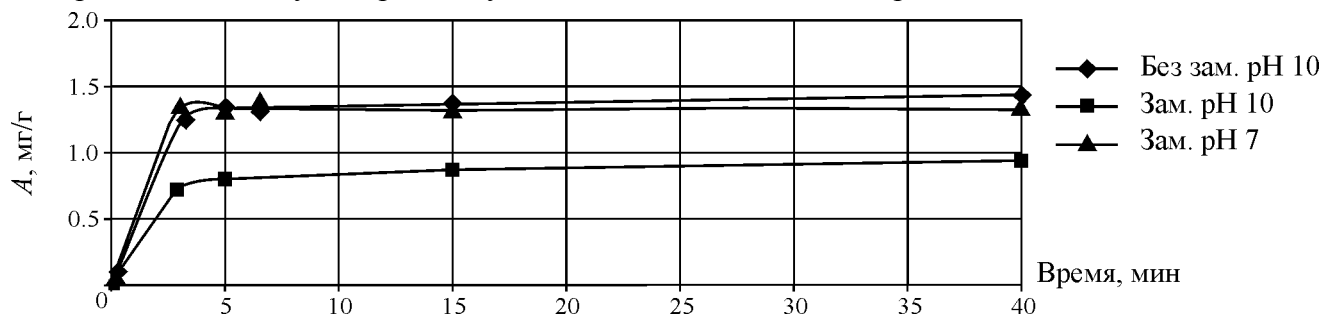


Рис. 4. Влияние условий подготовки мономинеральной фракции пирита на кинетику адсорбции бутилового ксантогената при разных значениях $pH_{исх}$

Отсутствие предварительной щелочной обработки пирита приводит к снижению значения pH до 5.5–5.2. Результаты опытов подтверждают, что на адсорбцию собирателя влияет степень окисленности поверхности пирита. Адсорбция протекает быстрее за счет обменных реакций с серусодержащими анионами на поверхности сульфида, чем с гидроксидионами, что согласуется с произведениями растворимости соответствующих соединений ($Me(OH)_n$, $Me_nS_xO_y$). Вытеснение с поверхности пирита серусодержащих анионов приводит к процессам гидролиза в жидкой фазе и подкислению раствора. Присутствие на поверхности пирита гидроксидионов способствует снижению конкурирующей способности бутилового ксантогената, других собирателей за активные центры поверхности. Данный методический прием подготовки образцов сульфидов, предложенный проф. М. М. Сорокиным, позволяет проводить исследования в условиях, нивелирующих отрицательное влияние окисления поверхности мономинеральных фракций сульфидов при их хранении.

Анализ данных флотуемости пирита различными сульфгидрильными собирателями (рис. 5) показывает, что флотуемость пирита бутиловым ксантогенатом и ДИФ сопоставима при исходной концентрации до 10^{-4} моль/л, дальнейшее увеличение исходной концентрации приводит к более высокой флотуемости пирита бутиловым ксантогенатом.

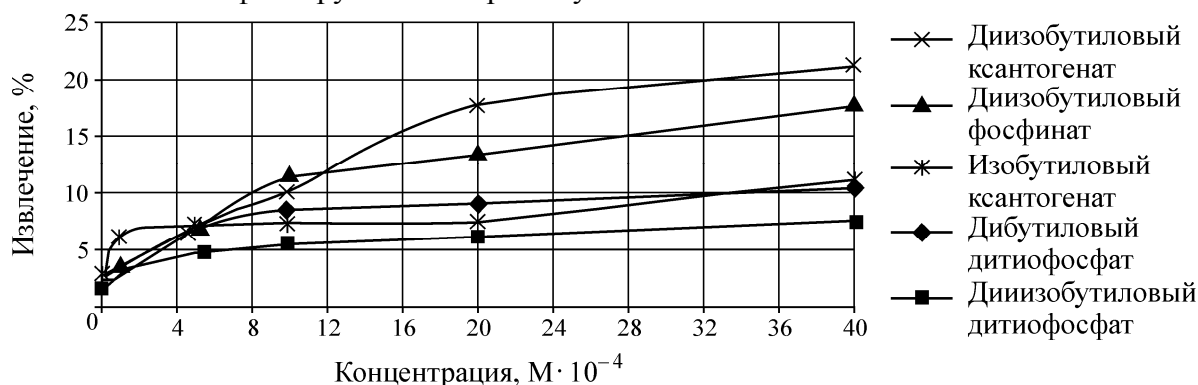


Рис. 5. Флотуемость пирита сульфгидрильными собирателями

Как видно из представленных на рис. 5 закономерностей, наименьшую флотуемость пирита обеспечивают диизобутиловый дитиофосфат, изобутиловый ксантогенат и дибутиловый дитиофосфат. Изомерия углеводородного радикала понижает флотационную активность пирита вследствие более низкой окисляемости собирателя.

На рис. 6 приведены зависимости селективности действия сульфгидрильных собирателей, которые отражают разницу между извлечением халькопирита и пирита в концентрат при беспенной флотации.

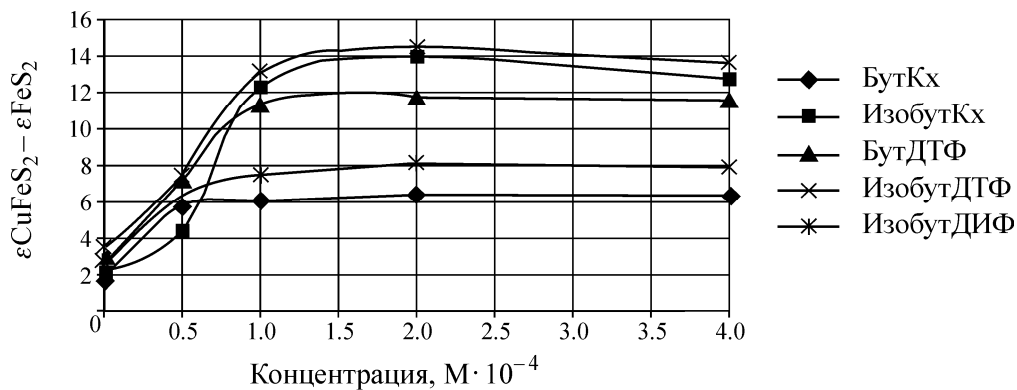


Рис. 6. Селективность флотации халькопирита по отношению к пириту с использованием разных собирателей

По увеличению разницы в извлечении между халькопиритом и пиритом исследованные сульфгидрильные ионогенные собиратели образуют следующий ряд: бутиловый ксантогенат < диизобутиловый дитиофосфинат < дибутиловый дитиофосфат < изобутиловый ксантогенат < диизобутиловый дитиофосфат.

Данные флотации мономинеральных фракций халькопирита и пирита показывают, что наибольшая разница в извлечении достигается при использовании диизобутилового дитиофосфата.

На рис. 7 представлена кинетика флотации и адсорбции собирателей в логарифмических координатах в условиях беспенной флотации для определения соответствующих констант скорости.

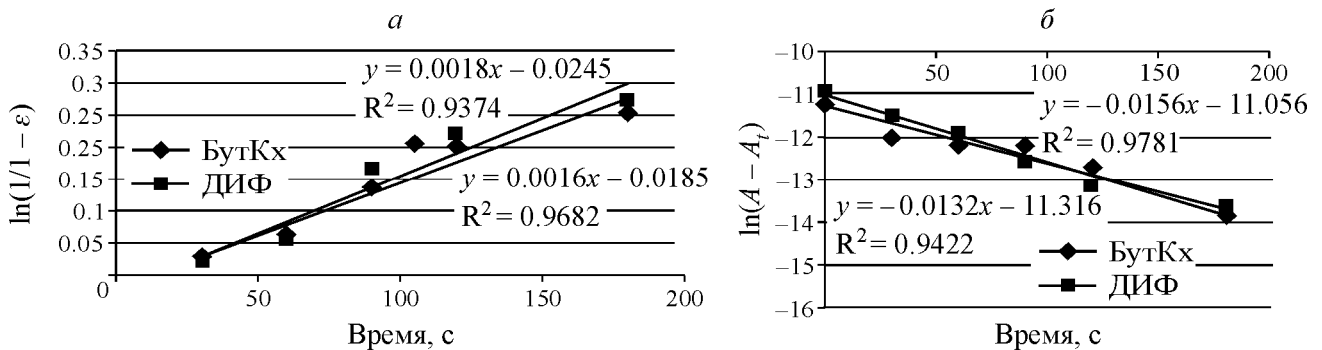


Рис. 7. Кинетика флотации пирита (а) и адсорбции собирателей (б) в условиях беспенной флотации

Результаты кинетики беспенной флотации пирита при исходной концентрации собирателя (бутиловый ксантогенат и ДИФ) показывают близкие значения извлечения, а константы скорости флотации и адсорбции несколько выше для ДИФ. В условиях беспенной флотации константа скорости адсорбции бутилового ксантогената составляет 0.0132 моль/(м²·с), что выше в 2.4 раза, чем в статических условиях проведения опыта; константа скорости адсорбции ДИФ составляет 0.0156 моль/(м²·с), что выше в 4.3 раза по сравнению со статическими условиями проведения опытов (см. табл. 2). В условиях беспенной флотации при 180 секундах относительная адсорбция ДИФ составляет 68.6% (при статических условиях 37.9%); относительная

адсорбция бутилового ксантогена — 61 % (при статических условиях 55.8 %). Отношение констант скорости флотации ДИФ и бутилового ксантогената равно 1.18, что близко к соотношению констант скорости адсорбции ДИФ и бутилового ксантогената на пирите при беспенной флотации — 1.19. При адсорбции в статических условиях проведения эксперимента, напротив, константа скорости адсорбции выше в 1.56 раза для бутилового ксантогената по сравнению с диизобутиловым дитиофосфинатом.

Повышение константы скорости адсорбции собирателей на пирите в условиях беспенной флотации может быть следствием действия кислорода воздуха, способствующего достижению оптимального соотношения форм сорбции бутилового ксантогената на поверхности пирита. Значительный рост адсорбции ДИФ при беспенной флотации обусловлен как ростом адсорбции на пирите, так и поверхностной активностью ДИФ на границе раздела “жидкость–газ”. Результаты изучения поверхностно-активных свойств ДИФ представлены в работе [11].

На рис. 8 приведены ИК-спектры МНПВО пирита, перешедшего в концентрат беспенной флотации, при использовании бутилового ксантогената, ДИФ и диизобутилового дитиофосфата.

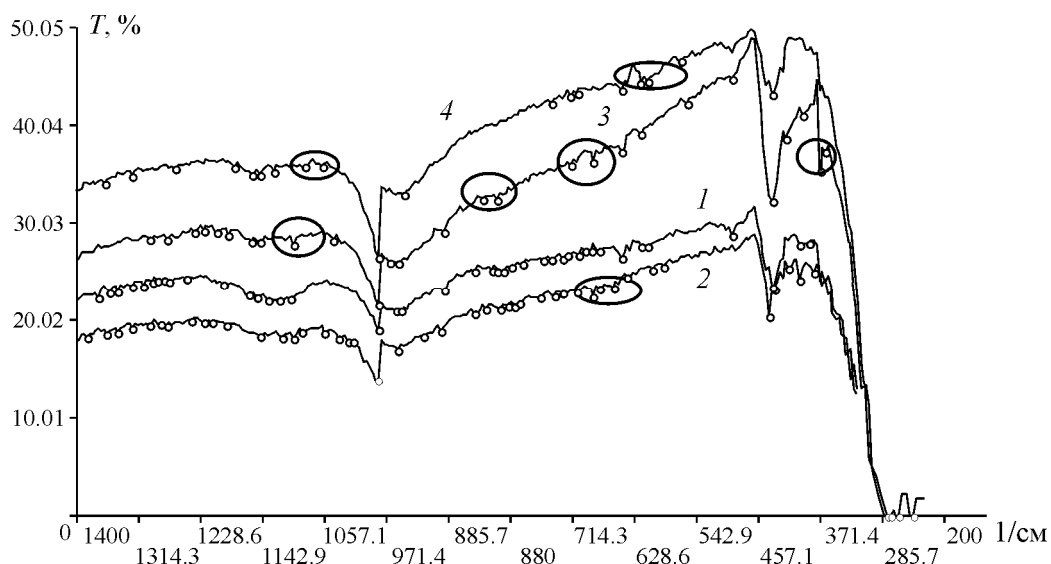


Рис. 8. ИК-спектры отражения пирита исходного (1) и флотированного в концентрат: бутиловым ксантогенатом (4), диизобутиловым фосфинатом (3), диизобутиловым дитиофосфатом (2); $C_{исх} = 10^{-4}$ моль/л

Бутиловый ксантогенат (спектр 4) имеет очень слабую полосу при 1256 см^{-1} , которая может быть отнесена к диксантогениду, как и полосы S–S в области волновых чисел $500–450 \text{ см}^{-1}$, которые также очень слабые; полосы в области волновых чисел $1050–1020 \text{ см}^{-1}$ относятся к связи C–S; полоса при 570 см^{-1} относится к связи S– Fe^{2+} . Диизобутиловый фосфинат (спектр 3) имеет следующие характеристические полосы, см^{-1} : 1155 (P = S), 800 и 781 (P–S); 696 (P–S), 658 (P–S), 375 (Me–S). Диизобутиловый дитиофосфат (спектр 2) — полоса O–P = S при волновом числе 936 см^{-1} (в исходном собирателе 995 см^{-1}); O–P–S при волновом числе $694 (680 \text{ см}^{-1}$ в исходном собирателе), что указывает на таутомерию и координирование солидофильной группы координирование посредством кислорода.

Исследование поверхностных соединений методом ИК МНПВО спектроскопии подтвердило, что флотированность минералов соотносится с набором и интенсивностью характеристических полос поверхностных соединений.

ВЫВОДЫ

Выполненный комплекс исследований на сульфидных мономинералах показывает высокую флотационную и поверхностную сорбционную активности ДИФ по отношению к пириту. Поверхностная активность ДИФ повышается в условиях беспенной флотации. Полученные закономерности позволяют обосновать низкую селективность действия дитиофосфинатов при флотационном обогащении колчеданных медно-цинковых рудах.

Наименьшей флотационной активностью к пириту обладают диизобутиловый дитиофосфат и изобутиловый ксантогенат.

Дитиофосфинаты представляют несомненный интерес при флотации других типов минерального сырья, прежде всего содержащих платиноиды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Каковский И. А., Комков В. Д.** Исследование флотационных свойств дитиофосфатов // Изв. вузов. Горн. журн. — 1970. — № 11.
2. **Leppinen J.** FTIR and flotation investigation of adsorption of diethyl dithiophosphate on sulfide minerals. Eespo, 1991.
3. **Рябой В. И., Асончик К. М., Полькин В. Н. и др.** Применение селективных собирателей при флотации медно-цинковых руд // Обогащение руд. — 2008. — № 3.
4. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1980.
5. **Недосекина Т. В., Глембоцкий А. В., Бехтле Г. А., Новгородова Э. Э.** О механизме действия сочетания тионокарбаматов с ксантогенатом при флотации медно-молибденовых пиритсодержащих руд // Цв. металлы. — 1968. — № 10.
6. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Пунцукова Б. Т., Алексейчук Д. А.** Исследования селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматом // ФТПРПИ. — 2010. — № 3.
7. **Kultin V. A., Zimin A. V., Nemchinova L. A. et al.** Improvement of Ural (Russia) pyrite copper-zinc ores dressing technology, XXVI International Mineral Processing Congress, New Delhi, 24-28 September, 2012.
8. **Игнаткина В. А.** Использование производных дитиофосфорных кислот при флотации колчеданных руд цветных металлов / Материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения 2012”. Петрозаводск, 10-14 сентября 2012. — Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2012.
9. **Сорокин М. М.** Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: учеб. пособие. — М: Изд. дом МИСиС, 2012.
10. **Самыгин В. Д., Григорьев П. В., Филиппов Л. О. и др.** Реактор с автоматизированным контролем кинетики образования // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2002. — № 4.
11. **Глухова Н. И., Лавриненко А. А., Саркисова Л. М., Подгаецкий А. В.** Влияние Aerofine 3418A на флотацию пирротина / Сб. материалов IX Конгресса обогатителей стран СНГ. Т. II. — М.: МИСиС, 2013.

Поступила в редакцию 7/VIII 2013