

УДК 622.7

**МЕХАНИЗМ РАБОТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ФОРМЫ СОРБЦИИ НА ПРИМЕРЕ АКТИВАЦИИ
СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

С. А. Кондратьев, Т. Г. Гаврилова

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

Рассмотрен вопрос активации сульфидов ионами тяжелых металлов. Дается краткий анализ современных представлений о механизме активации сфалерита, пирита, галенита сульфатом меди, нитратом свинца. Показано, что существующая теория не в полной мере отвечает экспериментальным и практическим сведениям по активации минералов. Предложен новый механизм активации флотации минералов на основе работы физической формы сорбции реагента-собираателя, который позволяет объяснить подавление флотации при увеличенных концентрациях активатора, флотацию сульфидов без применения собирателей. Он на единой теоретической базе объединил механизмы смешанного потенциала, активации минералов ионами тяжелых металлов и бесколлекторной флотации.

Флотация, активация, ионы тяжелых металлов, физическая форма сорбции, гидрофобизация, осадки ксантогената металла, бесколлекторная флотация, полисульфидные формы

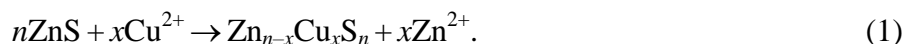
DOI: 10.15372/FTPRP120180312

Сфалерит ZnS не флотируется короткоцепочечными собирателями (ксантогенатами и дитиофосфатами) вследствие образования недостаточно прочной связи “цинк – ксантогенат”. Для флотационного извлечения сфалерита требуются активаторы, усиливающие связь минерала с собирателем. Ион меди Cu^{2+} в форме сульфата или нитрата наиболее широко используется в практике флотации цинковых минералов. Другие металлы — свинец, кадмий, железо, ртуть — также могут активировать флотацию ZnS, но эффект от их применения не столь значителен по сравнению с медью.

В одной из первых работ по флотации сфалерита с помощью солей тяжелых металлов [1] показано, что добавление в пульпу сульфата меди приводит к замещению атома Zn на поверхности сфалерита атомом Cu. Образовавшийся ксантогенат меди, произведение растворимости которого составляет $5.2 \cdot 10^{-20}$, более прочно закрепляется на минеральной поверхности в сравнении с ксантогенатом цинка, произведение растворимости которого $4.9 \cdot 10^{-9}$. В [2, 3] экспериментально доказана возможность проникновения активирующих ионов Cu^{2+} в кристаллическую решетку активируемого сфалерита. Глубина проникновения ионов меди определялась сравнением концентраций меди на поверхности обработанного активирующим раствором сфалерита и после снятия поверхностного слоя. Первоначально проводилась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) сфалерита, обработанного раствором меди с концентраци-

ей $1.5 \cdot 10^{-3}$ М в течение 30 мин. Концентрация элементов на минеральной поверхности вычислялось по площади пиков РФЭС. Затем ускоренными до 3 кВ ионами Ar^+ снимался слой минеральной поверхности заданной толщины и снова определялось содержание Cu^{2+} . Сигнал $\text{Cu}2p$ отмечен при снятии 15 нм поверхностного слоя. Таким образом, установлено, что глубина проникновения ионов меди достигла 15 нм после обработки минеральной поверхности раствором Cu^{2+} .

В настоящее время принят следующий механизм активации сфалерита медью. В кислой области рН ионы меди закрепляются на минерале в результате обмена ионов Cu^{2+} на ионы Zn^{2+} в отношении 1:1:



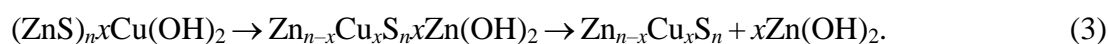
На поверхности сфалерита Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+ , в то время как сера окисляется до элементарной или полисульфидов [4]. Предполагается, что сульфид меди находится в форме полисульфида $(\text{Cu}^+)_2(\text{S}_2)^{2-}$, которая является сравнительно гидрофобной и обеспечивает флотиримость сфалерита без собирателя в области $\text{pH} < 6$. Сфалерит показывает высокую бесколлекторную флотиримость (~85%), которую многие связывают с дефицитом металла в поверхностном слое [3].

В [5] выполнялась бесколлекторная, с одним пенообразователем Dowfroth 250, флотация активированного медью сфалерита. Извлечение сфалерита достигло 91.9 % за время менее 5 мин ($\text{pH} < 5$). Установлено, что природа газа (N_2 или O_2), использованного в процессе активации и флотации, не оказывает заметного эффекта на результаты флотационного разделения. Выявлена также зависимость флотиримости сфалерита от плотности покрытия медью минеральной поверхности. Эффект от активации отмечается при плотности менее 0.1 % от условного монослоя, а максимальное извлечение достигается при плотности адсорбции меди 2 – 100 % монослоя. Факт достаточности 0.1 % условного монослоя сорбированного металла для повышения флотиримости сфалерита указывает на сравнительно малое содержание сульфида или полисульфида меди Cu_2S_n в поверхностном слое.

Увеличение рН и концентрации меди до величины, превышающей растворимость гидроксида меди, приведет к резкому снижению флотиримости в результате гидрофилизации поверхности сфалерита осадками гидроксидов. В области рН 9 активация синтетического сфалерита при различных концентрациях нитрата меди изучалась в [4]. Время кондиционирования составило 30 мин. Методом РФЭС показано, что при увеличенных концентрациях меди (концентрация Cu(II) $1.2 \cdot 10^{-3} - 1.2 \cdot 10^{-2}$ М) сфалерит плотно покрыт Cu(OH)_2 . Аналогичный результат получен в [3]. В [4] предполагается, что первоначально происходит процесс осаждения гидроксидов меди



Гидроксид Cu(II) термодинамически неустойчив, что приводит к замещению меди на цинк. На поверхности образуется гидроксид цинка, который растворяется или десорбируется в зависимости от гидрофобности поверхности:



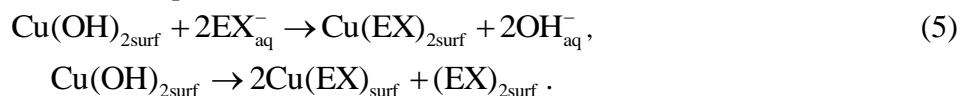
Медь на минеральной поверхности ряд исследователей рассматривают как самостоятельную фазу сульфида меди, другие считают, что ионы меди внедряются в кристаллическую решетку сфалерита. Термодинамически неустойчивая медь (II) в результате диспропорционирования может сформировать полисульфиды $(\text{Cu}^+)_2(\text{S}_2)^{2-}$. В нейтральной и щелочной области рН на гидрофобизированную поверхность выделяются гидроксиды Cu(OH)_2 , что приводит к ее гидрофилизации.

При добавлении собирателя в области низких значений рН ксантогенат меди CuEX является основным продуктом на поверхности минерала [6]. В результате взаимодействия Cu(II) и ксантогената EX образуется Cu(I) — ксантогенат и диксантогенид:



Анионы ксантогената взаимодействуют с медью, образуя более труднорастворимое соединение.

Флотация активированного сфалерита при рН > 6 возможна только при добавлении собирателя. Ксантогенат взаимодействует с катионами меди, входящими в кристаллическую решетку сфалерита, или образующими отдельную фазу сульфида меди. В щелочной области рН поверхностные гидроксиды Cu(OH)₂ могут взаимодействовать с ксантогенатом напрямую, обменивая ион OH⁻ на ион ксантогената [6]:



Активация сфалерита ионами Cu²⁺ приводит к формированию на минерале проводящего слоя с шириной запрещенной зоны 1.1 эВ. Натуральный сфалерит является изолятором с шириной запрещенной зоны 3.5 эВ, исключая закрепление собирателя по механизму смешанного потенциала. Уменьшение ширины запрещенной зоны позволяет сформировать труднорастворимое соединение тиольного собирателя с катионом меди и диксантогенид [7]. В [8] также полагают, что активация сфалерита ионами тяжелого металла увеличивает проводимость поверхностного слоя минерала изолятора. Внедренные в кристаллическую решетку атомы меди повышают акцепторную способность сфалерита.

Обзор работ по флотации сфалерита и его активации ионами тяжелых металлов дан в [9]. Низшие гомологи ксантогенатов не являются собирателями неактивированного сфалерита. Амилловый ксантогенат показал умеренную флотируемость, а с гексилловым получено полное извлечение минерала. Низкую флотируемость короткоцепочечными ксантогенатами связывают с высокой растворимостью ксантогенатов цинка. Устойчивое закрепление собирателя на активированном сфалерите объясняется образованием стабильных комплексов Cu(II) и Pb(II) с ксантогенатом.

При отдельной активации сульфатом меди и флотации этиловым ксантогенатом получено высокое извлечение сфалерита (80–90 %). Замена ксантогената диэтиловым диксантогенидом позволила поднять извлечение до 95–100 %. Высокая флотируемость сфалерита диксантогенидом объясняется образованием стабильных комплексов с цинком: диксантогенид формирует пятизвенные циклы, а ксантогенат — нестабильные четырехзвенные.

Активация и флотация у большинства исследователей ассоциируется с химией поверхностных соединений и повышением плотности сорбции собирателя на минерале, а не с процессом и кинетикой элементарного акта [10]. Закрепление на минеральной поверхности микрокапель диксантогенида или ассоциатов, ИК-спектры которых аналогичны спектрам Zn(ROCSS)₂, не повышает гидрофобность минерала. Прочность их закрепления обусловлена в основном гидрофобными взаимодействиями. В [10] утверждается, что гидрофобность не является синонимом флотируемости, с чем нельзя не согласиться. Не гидрофобность, а наличие физической формы сорбции, обладающей определенными свойствами, служит условием высокого извлечения требуемого компонента.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

По флотации активированных сульфидных минералов накоплен обширный экспериментальный материал. Выделим сведения, необходимые для понимания кинетики формирования флотационного контакта и влияния на нее добавления ионов тяжелых металлов.

Многослойность сорбционного покрытия с собирателем. В [11] изучено влияние адсорбции этилового, изопропилового, изобутилового, амилового и гексилового ксантогенатов на флотацию сфалерита. Показано, что в отсутствие активирующих ионов для флотации сфалерита необходимо осаждение на минеральную поверхность ксантогената цинка. Установлено, что ксантогенат сорбируется на сфалерит в две стадии. Первоначально происходит хемосорбция собирателя, затем на углеводородных фрагментах хемосорбированного реагента фиксируется ксантогенат цинка. Подтверждают образование на минерале новой фазы физически закрепившегося ксантогената цинка ИК-спектрометрические и электрокинетические измерения. Величина ζ -потенциала минеральной поверхности, контактировавшей с гексиловым ксантогенатом, находится между ζ -потенциалами сфалерита и гексилового ксантогената цинка. Доказательством влияния физически закрепившегося ксантогената металла на флотируемость минералов является параллельность линий $-\lg(X^-)^2$ и $-\lg(Zn^{2+})(X^-)^2$, выполненных в зависимости от длины углеводородной цепи ксантогената. Для удобства выбрана концентрация ксантогената, при которой достигается 50 % извлечение, и построена зависимость $(X^-)^2$ от длины углеводородного фрагмента ксантогената. Необходимость дополнительного выделения молекулярного ксантогената цинка на минеральную поверхность связана с недостаточной гидрофобизирующей способностью хемосорбированного ксантогенат иона [11]. Предполагается, что молекулярный ксантогенат цинка будет дополнительным гидрофобизатором минеральной поверхности.

Возможность активации сфалерита сульфатом цинка подтверждена в [12]. Показано, что сульфат цинка активирует флотацию ряда сульфидов меди, цинка, но при расходах до 50 мг/г руды. Увеличение концентрации ионов цинка вызывает подавление флотации минералов.

Образование многослойного покрытия сфалерита при обработке его раствором, содержащим ацетат свинца и этиловый ксантогенат калия, установлено ИК-спектроскопией в [13]. Верхний слой представлен молекулярным ксантогенатом свинца $PbEX_2$. Максимальное количество $PbEX_2$ в сорбционном покрытии отмечено через 15 мин после обработки, затем его содержание на минеральной поверхности понизилось. После 30 мин перемешивания пик при $\sim 1194 \text{ см}^{-1}$ показал преимущественное содержание монослоя ксантогената, образовавшего химическую связь с сорбированными ионами свинца. Предполагается, что снижение интенсивности в районе 1207 см^{-1} обусловлено десорбцией части молекулярно закрепившегося ксантогената свинца в результате снижения его механической стабильности. Полученный результат доказывает наличие слабой связи верхних, физически сорбированных форм собирателя, с нижним слоем ксантогената, закрепившегося химически.

В [14] показано, что ионы Pb^{2+} значительно повышают флотируемость галенита и особенно сфалерита этиловым ксантогенатом. Улучшение флотируемости галенита наблюдается в узкой области pH от ~ 8 до 9.5, сфалерита — во всем исследуемом диапазоне pH. Согласно экспериментальным данным, на минерале формируется монослой химически закрепившегося ксантогената по реакции $M-Pb-OH + (EX)^- = M-Pb-EX + (OH)^-$ и многослойное покрытие, представленное закрепившимся $Pb(EX)_2$. Факт повышения флотируемости галенита добавлением ионов Pb^{2+} не может быть объяснен увеличением проводимости поверхностного слоя галенита в соответствии с представлениями [8]. Ширина запрещенной зоны галенита составляет $\sim 0.37-0.4$ эВ. Он не может быть связан с повышением гидрофобности минеральной поверхности, так как молекулярный ксантогенат свинца закрепляется по гидрофобному механизму и приводит к снижению свободной энергии границы раздела “минерал–жидкость”.

В [15] изучалось влияние кинетики активации сфалерита медью на сорбцию ксантогената. ИК-фурье спектроскопией установлено, что количественный и качественный состав сорбционного слоя практически не изменился при увеличении времени активации с 2 до 15 мин.

ИК-спектры сорбированного этилового ксантогената, полученные при концентрации CuSO_4 $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и концентрации этилового ксантогената калия $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, но различных временах активации (2 и 15 мин), совпали. Установлено наличие двух форм сорбции собирателя на минеральной поверхности.

Необходимость формирования верхнего слоя молекулярного ксантогената металла (или другого физически сорбированного собирателя) — необходимое условие для флотационного извлечения минералов. В [16] выполнен сравнительный анализ ИК-спектров сульфида свинца после сорбции этилового ксантогената свинца из раствора в ацетоне и ксантогената калия из водного раствора. Предположено, что адсорбируемым веществом в системе “сульфид свинца – водный раствор ксантогената калия” является ксантогенат свинца в молекулярной форме и его закрепление описывается изотермой молекулярной адсорбции. Следовательно, покрытие поверхности будет определяться растворимостью минерала PbS и формированием осадка ксантогената свинца. Ксантогенаты металла в молекулярной форме гидрофобизируют минеральную поверхность и обеспечивают контакт минеральной частицы с пузырьком. Предлагаемый механизм может действовать во многих флотационных системах (оксиды или сульфиды) и объясняет разнообразие поведения разных образцов одного и того же минерала при флотации даже в одинаковых условиях.

В [17] исследовалось собирательное действие этилового ксантогената свинца, образовавшегося в объеме раствора, на флотацию галенита. Эксперименты показали, что флотация происходит при малых расходах ксантогената, значительная часть которого может связываться находящимися в растворе ионами свинца. Использование в качестве собирателя продуктов взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и этилового ксантогената калия привело к сравнительно высокому извлечению галенита (табл. 1). По мнению авторов, связывание ксантогената в жидкой фазе раствора не является непроизводительным расходом собирателя. Известно, что присутствие значительного количества растворимых солей, способных связать собиратель, ухудшает флотацию. В связи с этим предложена гипотеза, согласно которой снижение показателей флотации вызвано коагулирующим действием избытка катионов на образующиеся коллоидные труднорастворимые соединения. В результате укрупнения мицелл осадка снижается его собирательное действие (см. табл. 1). Авторы [17] считают, что осадки — продукты взаимодействия ксантогената с ионами тяжелых металлов — дополнительно гидрофобизируют флотируемый минерал.

ТАБЛИЦА 1. Флотация галенита продуктами взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и этилового ксантогената калия [17], %

Собиратель и условия его приготовления	Извлечение при флотации	Сорбция ксантогената от исходной
Этиловый ксантогенат калия, 50 г/т	91.75	68.3
Тонкодисперсный этиловый ксантогенат свинца (приготовлен сливанием $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и этилового ксантогената калия — 50 г/т). Образовавшийся осадок вместе с равновесным раствором переносится в камеру флотомашин	75.9	64.4
Грубодисперсный этиловый ксантогенат свинца (приготовлен сливанием растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и этилового ксантогената калия — 50 г/т). Укрупнение мицелл образовавшегося осадка достигается длительным перемешиванием	10.4	—
Тонкодисперсный этиловый ксантогенат свинца (приготовлен добавлением 50 г/т этилового ксантогената калия к водной вытяжке галенита, объем 160 мл	91–93.5	71.0

Взаимозаменяемость активатора и кислорода. В [18] флотация халькопирита этиловым ксантогенатом проводилась во флотационной машине Denver модели D1 объемом 3 л. Показано, что кислород выполняет функцию, аналогичную функции соли тяжелого металла в образовании флотационного агрегата. Кондиционирование пульпы и флотация, осуществляемые в условиях отсутствия окислителей, но при подаче CuSO_4 , и кондиционирование в среде с кислородом и с флотацией азотом (табл. 2, эксперименты № 2 и 4 соответственно) дали практически равные извлечения. Потенциал пульпы в эксперименте № 5 менялся от -260 мВ (насыщенный водородный электрод) в среде азота до $+170$ мВ в среде кислорода. Значительное увеличение извлечения халькопирита с 2.5 до 65 % без активатора отмечено только при поступлении кислорода (эксперимент № 5).

ТАБЛИЦА 2. Извлечение халькопирита в различных условиях кондиционирования и флотации [18]

Номер эксперимента	Использованный газ		Этиловый ксантогенат, мг	CuSO_4 , мг	Извлечение, %		
	Кондиционирование	Флотация			1 мин	4 мин	16 мин
1	N_2	N_2	5	—	1.5	3.4	9.4
2	O_2	N_2	5	—	75	85	90
3	N_2	N_2	5	100	11	34	43
4	N_2	N_2	5	200	48	80	84
5	N_2	N_2	50	—	2.5	9.4	65*

Примечание. Барботирование кислородом в течение 4 мин

Нечувствительность скорости флотации активированного свинцом сфалерита к замене кислорода азотом во время рудоподготовительных операций и самого процесса разделения отмечается в [10]. Извлечения минерала полностью совпали, хотя разница в потенциалах пульпы при флотации кислородом и азотом составила 200 мВ. Независимость показателей флотации активированного медью сфалерита от наличия в пульпе кислорода установлена и в [5].

Активация сфалерита железом отличается от активации медью и свинцом зависимостью от содержания в пульпе кислорода. Так, в [19] изучалась флотация цинка, активированного ионами железа. Установлено, что активирующим свойством обладают только Fe(II) ионы. Указанные ионы железа в области рН 8–11 в основном находятся в форме Fe(OH)^+ и поэтому могут служить активатором. Трехвалентное железо в области рН > 2.5 представлено Fe(OH)_3 и не является активатором флотации сфалерита.

Предложен механизм активации и последующей гидрофобизации сфалерита, включающий адсорбцию Fe(OH)^+ ионов, анодное их окисление на поверхности до Fe(OH)^{2+} , реакцию с ксантогенатом с образованием $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$ или Fe(OH)X_2 . На катодных участках минерала происходит восстановление кислорода. Необходимость кислорода для флотации активированного железом сфалерита доказана экспериментально. Осадки основного ксантогената железа являются гидрофобными и имеют заряд, близкий к заряду сфалерита, обработанного ксантогенатом и ионами железа. Авторы считают, что основной ксантогенат железа обеспечивает флотируемость сфалерита и не исключают, что поверх основного ксантогената железа могут закрепляться ксантогенат-ион или диксантогенид. Предполагается также, что $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$, Fe(OH)X_2 или их смесь придают минералу достаточную для флотации гидрофобность, т. е. основное назначение основных ксантогенатов железа — гидрофобизация минерала.

Подавление флотации активатором. В [15] установлено, что повышение концентрации сульфата меди свыше $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводит к подавлению флотации сфалерита. При достижении концентрации активатора $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л извлечение снижается с 86 до 26 %. В данном

эксперименте собиратель подавался после активатора. Только декантация после обработки сульфатом меди позволила достигнуть полного извлечения минерала при различных концентрациях ионов меди и pH 8. Подавление флотуемости сфалерита обсуждалось также в [8], но объяснение возникающему эффекту не было предложено.

В [10] экспериментально показано, что при концентрации свинца 200–400 ppm достигается максимальное извлечение сфалерита. Дальнейшее увеличение концентрации активатора приводит к резкому снижению извлечения (рис. 1а). Видно, что концентрация собирателя в растворе низкая при расходах свинца, превышающих 200 ppm. Увеличение pH выше 9 привело к резкому падению извлечения сфалерита и повышению остаточного содержания ксантогената в растворе. Предполагается, что рост остаточной концентрации собирателя обусловлен замещением EX^- на OH^- .

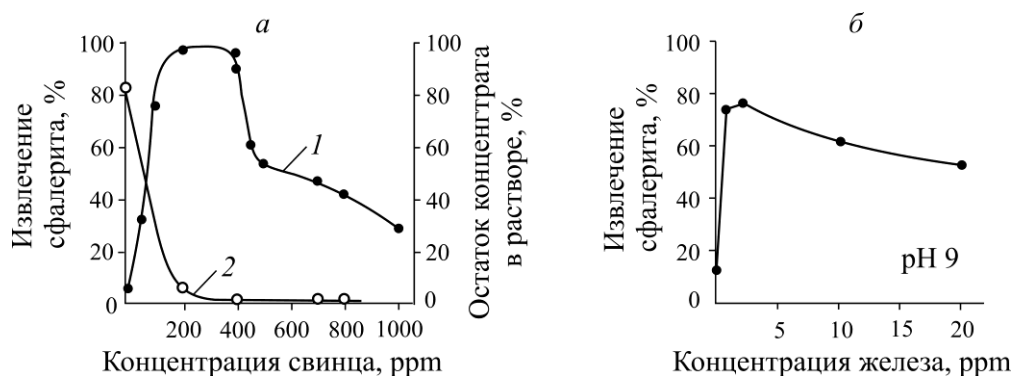


Рис. 1. Влияние концентрации активирующего свинца (а) [10] и концентрации ионов железа (б) на извлечение сфалерита [19]: 1 — извлечение сфалерита; 2 — остаточное содержание ксантогената

Подавление флотации избыточной подачей активатора обусловлено повышением гидрофильности в результате выделения на минеральную поверхность гидроксидов свинца. Внесение этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA), связывающей катионы металла, привело к удалению осадков гидроксидов меди и восстановлению флотуемости сфалерита.

В [19] установлен эффект подавления флотации сфалерита избыточным количеством активирующих ионов. На рис. 1б показано, что при превышении содержания Fe^{2+} более 2 ppm извлечение снижается. Каких-либо разъяснений о причине снижения флотуемости сфалерита в присутствии активатора не приводится. Обращает на себя внимание различие концентраций железа и свинца, при которых происходит подавление флотации сфалерита (рис. 1а, б).

Последовательность подачи реагентов. В [20] отмечается важность последовательности подачи активатора и собирателя. Сорбция ксантогената сфалеритом увеличивается, если сульфат меди подается после ксантогената, но при повышении расхода сульфата меди выше определенного значения отмечается ухудшение флотации сфалерита.

Эксперименты по флотации пирита изобутиловым ксантогенатом и меркаптобензотиазолом калия с активацией минерала сульфатом меди выполнены после анализа работы 12 южноафриканских обогатительных фабрик [21]. Последовательность подачи реагентов различна для действующих фабрик. При флотации пирита в слабокислой среде первоначально подается собиратель, а затем сульфат меди. Установлено, что добавление сульфата меди приводит к увеличению извлечения пирита, но одновременно растет вынос в концентрат сопутствующих минералов, что снижает качество концентрата. Причиной роста извлечения при добавлении сульфата меди полагается дополнительная гидрофобизация пирита осадками ксантогената меди. Выполненные эксперименты по определению плотности адсорбции реагента на минеральной поверхности без активатора и с активатором показали практически одинаковые значения.

Разнообразие физически сорбируемых форм собирателя. Из механизма работы физической формы сорбции [22] следует, что продуктами, имеющими собирательные свойства и придающими минералу флотуруемость, могут быть пенообразователи. Пенообразователи активны по отношению к границе раздела “газ–жидкость” и могут удалять жидкость из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа.

В [22, 23] подтверждена собирательная способность пенообразователей: изучено влияние амилового спирта и α -терпинеола на флотуруемость халькозина и кварца этиловым ксантогенатом. Концентрация ксантогената выбрана равной 10^{-7} моль/л, извлечение халькозина при этом составило 20 %. Совместное применение собирателя и пенообразователя привело к увеличению извлечения халькозина до 97 %. Для кварца эффект резкого подъема извлечения не наблюдался — извлечение сохранилось на уровне применения одного пенообразователя.

Необходимо отметить, что при длительной сорбции (более 30–50 мин) оба пенообразователя снижают сорбцию ксантогената. Таким образом, при равной или меньшей плотности сорбции ксантогената флотуемость сульфидного минерала резко возрастает.

Изучено влияние поверхностного давления (π) на извлечение минералов. Оно прослеживается при относительно малых его значениях. Максимум прироста извлечения у обоих пенообразователей отмечается при $\pi = 2 - 4$ мН/м. Увеличение извлечения халькозина при использовании α -терпинеола составило ~ 45 %, а при использовании амилового спирта ~ 40 %. Выполненные исследования указывают на связь сил, обусловленных поверхностным давлением пленки преобразователя, на его флотационную активность.

Аналогичные результаты по флотации халькозина одним пенообразователем получены в [18]. Извлечение минерала достигло 82 % при использовании пенообразователя PPG-400 (табл. 3). Остается неясным, каким образом молекулы пенообразователя, подаваемого в малых дозах, увеличивают гидрофобность минеральной поверхности.

ТАБЛИЦА 3. Флотация халькопирита пенообразователем PPG-400 [18]

Флотация, газ	Реагент	Расход, мг/л	Время флотации, мин	Извлечение, %
N ₂	—	—	2	32
N ₂	PPG-400	1	1/2	72
N ₂	PPG-400	1	1	82

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Повышение флотуемости сфалерита при увеличении длины углеводородной цепи собирателя и его полное извлечение гексилловым ксантогенатом, отмеченное в [9], находит свое объяснение в рамках работы физической формы сорбции [22]. Сорбция длинноцепочечных собирателей минеральной поверхностью увеличивается с ростом длины углеводородного фрагмента. В этой же последовательности увеличиваются и скорости растекания пленок по поверхности воды. Гексилловый ксантогенат в состоянии образовать пленку, поэтому его сорбция минеральной поверхностью приводит к растеканию собирателя по поверхности пузырька в момент прорыва прослойки. Ксантогенат с шестью атомами углерода в углеводородном фрагменте способен выполнить функцию удаления прослойки жидкости, препятствующей контакту объектов взаимодействия.

Показанная в [9] возможность флотации сфалерита диксантогенидом без активатора может быть обусловлена образованием стабильных комплексов с цинком в зависимости от растворимости собирателя. Основная масса диксантогенида на минеральной поверхности представлена в виде микрокапель и не может гидрофобизировать поверхность сфалерита, но может снять

кинетическое ограничение образования флотационного контакта. Коллоидная система, представленная микрокаплями диксантогената, обладает поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”.

Необходимость дополнительного выделения ксантогената цинка на минеральную поверхность связывают с недостаточной гидрофобизирующей способностью хемосорбированного иона ксантогената [11]. Закрепление осадков, представленных ассоциатами молекулярного ксантогената металла и анионами ксантогената, происходит по правилу уравнивания полярностей контактирующих сред. Свободная поверхностная энергия на границе раздела сред “минерал – жидкость” после закрепления осадков снизится. Следовательно, осадки ксантогената цинка имеют другое назначение: они не увеличивают проводимость поверхностного слоя минерала и не повышают гидрофобность минеральной поверхности. Слабая связь с минералом, т. е. способность десорбироваться на границу раздела “газ – жидкость” и растекаться по ней, указывает на выполнение осадками ксантогената цинка функции снятия кинетического ограничения образованию флотационного контакта. Рост флотуемости минерала при переходе от этилового собирателя к амиловому связан с увеличением сорбции ассоциатов длинноцепочечных собирателей минеральной поверхностью и ростом скорости их растекания по поверхности воды. Высокая скорость растекания производных продуктов ксантогенатов позволяет за время контактного взаимодействия минеральной частицы и пузырька газа удалить разделяющую их прослойку жидкости.

Просвечивающей электронной микроскопией и атомно-силовой микроскопией доказано, что в растворе с медью ксантогенат находится в коллоидной форме [24]. Золь, полученный при избытке реагента, содержит частицы размером 30 – 80 нм. В то же время частицы, полученные при избытке меди, представляют собой более крупные агрегаты размером 100 – 200 нм. Обе формы физически сорбированного собирателя “ксантогенат металла — анион ксантогената” и “диксантогенид — анион ксантогената” находятся на подложке (минерале) в форме отдельных дисперсных частиц и не могут гидрофобизировать ее поверхность. При прорыве прослойки такие частицы выполняют функцию снятия кинетического ограничения образования флотационного контакта. Увеличение концентрации металла и приближение к стехиометрическому соотношению реагирующих компонентов приводит к укрупнению частиц коллоидной системы. В этом случае образуются коллоиды с крупнодисперсными частицами, скорость растекания которых по границе раздела “газ – жидкость” значительно меньше скорости растекания коллоидов с тонкодисперсными частицами. Выделившиеся из раствора на минеральную поверхность эти коллоиды не могут оказать существенного влияния на удаление жидкости из прослойки.

На рис. 2 приведены скорости растекания на поверхности воды производных продуктов ксантогенатов в зависимости от “старения” коллоидной системы. Показано, что “старение” и сопровождающее его укрупнение коллоидных частиц, полученных при взаимодействии нитрата свинца с ксантогенатом, значительно снижают скорость растекания. Полученные данные подтверждаются результатами работы [17], где указано на укрупнение осадков этилового ксантогената свинца как на причину снижения извлечения галенита.

Возможность десорбции части молекулярно закрепившегося ксантогената свинца в результате снижения механической стабильности $PbEX_2$ доказана в [13]. Результат этой работы согласуется с предложенным механизмом работы физически закрепившегося собирателя [22]. Слабо связанные верхние слои покрытия, представленные производными формами собирателя, способны десорбироваться с минеральной поверхности на границу раздела “газ – жидкость” в момент прорыва прослойки и выполнять функцию снятия кинетического ограничения образования флотационного контакта.

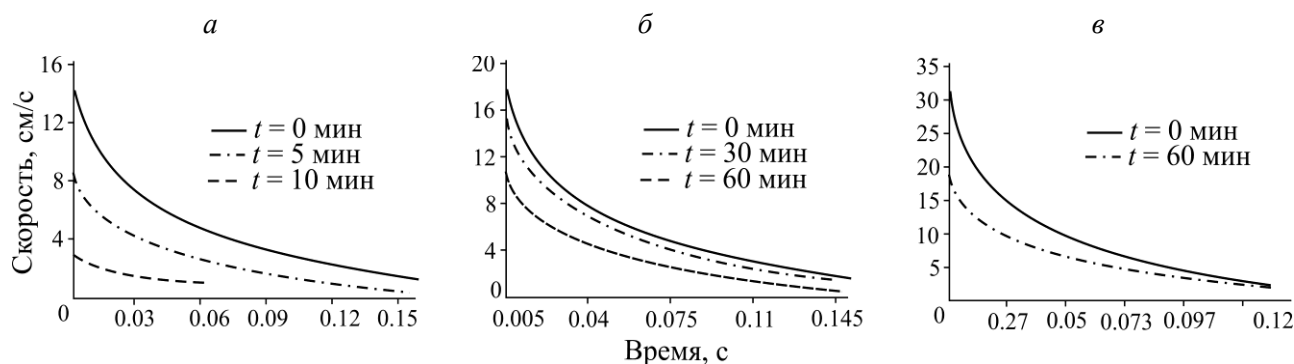


Рис. 2. Скорости растекания продуктов взаимодействия нитрата свинца с этиловым (а), бутиловым (б) и нониловым (в) ксантогенатами на поверхности воды в зависимости от времени и “старения” раствора. Концентрация ксантогената $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, мольное соотношение 1:10; скорость съемки 10 000 кадров/с

Значительное повышение флотуемости галенита и особенно сфалерита этиловым ксантогенатом при добавлении ионов Pb^{2+} , установленное в [14], не может быть связано с увеличением проводимости поверхностного слоя галенита в соответствии с представлениями [5] и [8]. Но повышение флотуемости может быть объяснено на основе механизма работы физической формы сорбции в элементарном акте флотации [22].

Эффект подавления флотации сфалерита при повышенной концентрации сульфата меди [15] обусловлен снижением скорости растекания производных форм собирателя, полученных при взаимодействии ксантогената с сульфатом меди. Концентрация меди в данном случае превысила стехиометрическую концентрацию. Избыток ионов меди привел к укрупнению ассоциатов и уменьшению скорости растекания производных форм, полученных от взаимодействия ксантогената и активатора, согласно результатам [22]. Только декантация после обработки сульфатом меди перед подачей ксантогената позволила достичь полного извлечения минерала при различных концентрациях ионов меди: $3 \cdot 10^{-5} - 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и рН 8.

В [18] показано, что кислород выполняет функцию, аналогичную функции соли тяжелого металла в образовании флотационного агрегата. Можно предположить, что в пульпе на минеральной поверхности содержатся продукты разные по содержанию, но придающие ей одинаковые или близкие флотационные свойства. Далее можно утверждать, что в случае флотации азотом и подаче сульфата меди физическая форма сорбции представлена ассоциатами или коллоидными частицами, структурными элементами которых являются “ксантогенат металла – анион ксантогената”. При флотации с использованием кислорода физическая форма сорбции представлена микрокаплями “диксантогенид – анион ксантогената”. Образование микрокапель диксантогенида, стабилизированных анионами ксантогената, происходит по механизму смешанного потенциала. Собирательный эффект такой системы больше, что подтверждается сравнением собирательных активностей продуктов взаимодействия $CuSO_4$ с этиловым ксантогенатом калия (извлечение 84 %) и системы, содержащей ассоциаты “анион ксантогената – диксантогенид” (извлечение 90 %).

Флотуемость халькозина одним пенообразователем, экспериментально доказанная в работе [18], также объясняется на основе механизма работы физической формы сорбции. Согласно предложенному механизму, гидрофобность минерала не увеличивается. Природной гидрофобности халькопирита достаточно для закрепления на его поверхности молекул пенообразователя по правилу уравнивания полярностей. После прорыва прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, пенообразователь попадает на границу раздела “газ – жидкость” и выполняет функцию снятия кинетического ограничения образования флотационного контакта.

Установленная в [10] флотуемость кварца этиловым ксантогенатом калия объясняется возможностью закрепления сульфидов свинца на его поверхности и гидрофобизацией минеральной поверхности. Принятая в настоящее время рабочая гипотеза по активации минералов ионами металлов не согласуется с экспериментальными фактами в отношении последовательности подачи реагентов и времени активации. Например, в [20, 21] установлена предпочтительность подачи активирующего металла после собирателя, что нарушает условие предварительного проникновения ионов активатора в кристаллическую решетку сфалерита и ставит под сомнение принятую рабочую гипотезу.

Более того, доказанная в [15] независимость сорбции этилового ксантогената от времени активации сфалерита сульфатом меди также не согласуется с требованием проникновения ионов меди в кристаллическую решетку минерала. Содержание ксантогената меди на минеральной поверхности при длительности агитации минеральной суспензии с сульфатом меди 2 и 15 мин и рН 8 было практически одинаковым. Экспериментально установленная быстрая сорбция ксантогената и длительность замещения ионов цинка ионами меди из осадков гидроксида меди по реакции (2) не согласуются с принятым механизмом активации сфалерита ионами металлов и предполагают другой механизм активации сфалерита и флотации. Возможность флотации сфалерита без проникновения ионов меди в его кристаллическую решетку вовсе не означает, что ионы меди не диффундируют вглубь минерала.

БЕСКОЛЛЕКТОРНАЯ ФЛОТАЦИЯ

В [25] методом РФЭС доказана возможность окисления железа кристаллической решетки халькопирита в щелочной среде и перевода его в раствор. Предполагается, что бесколлекторная флотация халькопирита обусловлена повышением относительного содержания серы в поверхностном слое минерала и гидрофобности извлекаемого минерала. Флотуемость сфалерита без собирателя в области $\text{pH} < 6$ вызвана формированием полисульфидов $(\text{Cu}^+)_2(\text{S}_n)^{2-}$, сообщающих ему гидрофобные свойства [4]. В [26] экспериментально доказана возможность повышения флотуемости халькопирита и активированного сфалерита добавлением сульфида натрия Na_2S . Автор считает, что влияние сульфида натрия заключается в удалении продуктов окисления с минеральной поверхности и придании ей природной гидрофобности.

Механизм работы физически закрепившегося собирателя выполняется во всех случаях образования флотационного контакта. Данный механизм на единой теоретической базе объединил механизмы смешанного потенциала и активации минералов ионами тяжелых металлов. Применимость его положений к объяснению бесколлекторной флотации в окислительной среде неочевидна по причине отсутствия на минеральной поверхности органических соединений, активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. В связи с этим выполнены эксперименты по определению поверхностно-активных свойств полисульфидных форм, образование которых предполагается на активированном сфалерите в кислой области рН и халькопирите в широком диапазоне рН.

Бесколлекторная флотация в слабокислой области рН, возможно, происходит за счет окисления полисульфида щелочного металла до смеси сульфидов (полисульфидов водорода) (H_2S_3 , H_2S_4 , H_2S_5 , $\text{H}_2\text{S}_{\geq 6}$) и образования полисульфидов тяжелых цветных металлов путем замещения водорода в сульфиде на катионы металлов [27]. Для проведения исследования по определению поверхностно-активных свойств полисульфидов меди (I) в раствор полисульфида калия, полученный путем смешения сульфида калия с элементарной серой, добавляли порошковую медь при рН 6–7 [28]. Фильтрат полученного раствора исследовали на проявление поверхностно-активных свойств. Таким образом, не удаление продуктов окисления с минерала, со-

гласно [26], а формирование полисульфидов металлов в присутствии сульфида натрия и поверхностных серы и меди обеспечивает бесколлекторную флотацию халькопирита. В данном случае известный депрессор сульфидной флотации является генератором поверхностно-активной по отношению к границе раздела “газ – жидкость” физической формы сорбции.

Определение скорости растекания полисульфидных форм по поверхности воды осуществлялось на установке, представляющей собой кювету с водой [22]. Кювета устанавливалась под камерой, которая могла записывать видеофайл растекания поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость” полисульфидов. Съемка проводилась скоростной камерой Evercam 4000-16-C. Видео записывалось в разрешении 1280×304 со скоростью 10000 кадров/с.

Экспериментально установлено, что полисульфидные формы активны по отношению к границе раздела “газ – жидкость” и могут растекаться по ней. На рис. 3 представлены стоп-кадры видеосъемки растекания полисульфидных форм по поверхности воды, а на рис. 4 — скорость их растекания в зависимости от времени. Видно, что скорость растекания полисульфидов сопоставима со скоростью растекания карбоновых кислот и производных продуктов ксантогенатов.

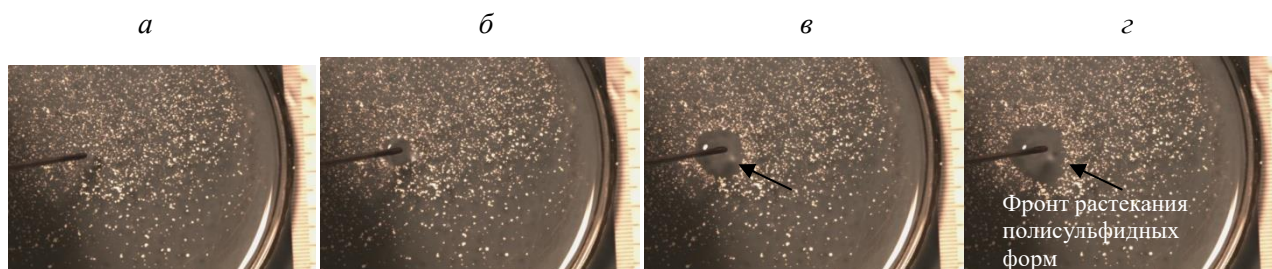


Рис. 3. Растекание полисульфидных форм меди по поверхности воды: *a* — через 0.01 с; *b* — через 0.02 с; *c* — через 0.04 с; *d* — через 0.1 с (белые крапинки — тальк на поверхности воды)

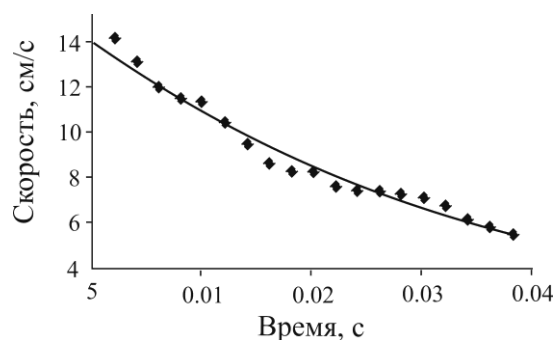


Рис. 4. Скорость растекания полисульфидов меди по поверхности воды в зависимости от времени

Установленная бесколлекторная флотация активированного сфалерита [4] и халькопирита [18] в слабокислой области рН также нашла свое объяснение на основе механизма работы физической формы сорбции. Для выполнения полисульфидными формами функции снятия кинетического ограничения образованию флотационного контакта не требуется высокая плотность сорбции активирующего металла — достаточно покрытия с плотностью $\sim 0.1\%$ условного моно слоя ионов меди [5]. Из этого следует, что для образования флотационного контакта и полного извлечения сфалерита в концентрат требуется ограниченное количество полисульфидов.

Из полученных экспериментальных результатов по флотации активированного медью сфалерита одним пенообразователем Dowfroth 250 следует, что собирательную функцию физиче-

ски сорбированного собирателя выполняет окисленная до полисульфидов сера или пенообразователь. Оба реагента обладают способностью растекаться по границе раздела “газ–жидкость” и снимать кинетическое ограничение образованию флотационного контакта. Гидрофобности металлдефицитной минеральной поверхности достаточно для закрепления на ней периметра контакта трех агрегатных состояний.

Полученные в [23] результаты находят свое объяснение в рамках механизма работы физической формы сорбции. Высокое извлечение халькозина при малом расходе ксантогената является результатом снятия пенообразователями кинетического ограничения образования флотационного контакта. Закрепление пенообразователя на гидрофобизированной ксантогенатом минеральной поверхности происходит в результате физической адсорбции. При прорыве прослойки пенообразователь попадает на границу раздела “газ–жидкость”, растекается по ней, захватывая в свое движение прилегающие слои жидкости в прослойке. Это приводит к перемещению периметра контакта трех агрегатных состояний от места локального прорыва прослойки до ребер минеральной частицы.

Согласно механизму работы физической формы сорбции, скорость растекания пенообразователя по границе раздела “газ–жидкость” определяется величиной локального поверхностного давления, возникающего в момент прорыва прослойки жидкости. Его величина равна разности поверхностных натяжений пузырька воздуха и поверхностного натяжения раствора с концентрацией, равной поверхностной концентрации пенообразователя на минеральной поверхности. Увеличение концентрации пенообразователя приведет к повышению плотности сорбции минеральной поверхностью и росту локального поверхностного давления в момент прорыва прослойки. Сорбция короткоцепочечного пенообразователя пузырьками воздуха и понижение их поверхностного натяжения незначительны. Дальнейший рост концентрации увеличит сорбцию пенообразователя пузырьками воздуха и снизит локальное поверхностное давление. Влияние механизма работы физической формы сорбции на извлечение минерала сократится, что подтверждается экстремальной зависимостью прироста извлечения при добавлении пенообразователя [23]. Сохранение высокого добавочного извлечения в случае использования амилового спирта обусловлено его высокой растворимостью и малой сорбцией пузырьками воздуха.

ВЫВОДЫ

Разработан механизм активации пенной флотации ионами тяжелых металлов. Он заключается в формировании физически сорбируемых продуктов нестехиометрического взаимодействия собирателя с активирующими ионами в виде ассоциатов, выделении их на гидрофобизированной минеральной поверхности и снятия ими кинетического ограничения образованию флотационного контакта.

Механизм раскрывает физическую природу активации пенной флотации, позволяет объяснить подавление флотации при избытке активирующих ионов. Показано, что подавление флотации обязано укреплению осадков — частиц коллоидной системы — и снижению скорости их растекания по границе раздела “газ–жидкость”. В результате время индукции увеличивается, а флотируемость минерала падает. Одновременно повышение концентрации активирующего металла до величины, соответствующей растворимости гидроксидов металла, увеличивает гидрофильность минеральной поверхности за счет выделения гидроксидов.

Предложена гипотеза, согласно которой бесколлекторная флотация халькопирита и активированного сфалерита обусловлена физически сорбируемыми формами, которые могут быть представлены полисульфидами металлов, а в кислой области рН и сульфанами. Указанные со-

единения обладают поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ–жидкость” и могут снимать кинетическое ограничение образования флотационного контакта.

Механизм активации и гипотеза бесколлекторной флотации сульфидных материалов являются составными элементами общего механизма работы физически сорбируемого собирателя по формированию флотационного агрегата в пенной флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Митрофанова А. С., Митрофанов С. И.** Осветление граней при селективной флотации // Минеральное сырье и его переработка. — 1928. — № 4. — С. 246–255.
2. **Prestidge C. A., Thiel A.G., Ralston J., and Smart R. St. C.** The interaction of ethyl xanthate with copper (II)-activated zinc sulphide: kinetic effects, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, Vol. 85. — P. 51–68.
3. **Fornasiero D., Ralston J.** Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite, *Int. J. of Mineral Processing*, 2006, Vol. 78. — P. 231–237.
4. **Prestidge C. A., Skinner W. M., Ralston J., and Smart R. St. C.** Copper (II) activation and cyanide deactivation of zinc sulphide under mildly alkaline condition, *Applied Surface Science*, 1997, Vol. 108. — P. 333–344.
5. **Baldwin D. A., Manton M.R., Pratt J. M., and Storey M. J.** Studies on the flotation of sulphides. I. The effect of Cu (II) ions on the flotation of zinc sulphide, *Int. J. of Mineral Processing*, 1979, Vol. 6. — P. 173–201.
6. **Leppine O. J.** FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals, *Int. J. of Mineral Processing*, 1990, Vol. 30. — P. 245–263.
7. **Chandra A. P. and Gerson A. R.** A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 145. — P. 97–110
8. **Finkelstein N. P. and Allison S. A.** The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide. A review, In: M.C. Fuerstenau (editor), *Flotation. A.M. Gaudin Memorial Volume. AIME*, New York, 1976, Ch. 14. — P. 414–457.
9. **Reddy G. S. and Reddy C. K.** The chemistry of activation of sphalerite – a review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An Int. J.*, 1988, Vol. 4. — P. 1–37.
10. **Trahar W. J., Senior G. D., Heyes G. W., and Creed M. D.** The activation of sphalerite by lead — a flotation perspective, *Int. J. of Mineral Processing*, 1997, Vol. 49. — P. 121–148.
11. **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. — P. 307–318.
12. **Чжо Зай Яя.** Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации сфалерита на основе соединений железа (II), меди (II) и цинка: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — 2018. — С. 25.
13. **Popov S. R., Vucinic D. R., Strojek J. W., and Denca A.** Effect of dissolved lead ions on the ethylxanthate adsorption on sphalerite in weakly acidic media, *Int. J. of Mineral Processing*, 1989, Vol. 27. — P. 51–62.
14. **Vučinić D. R., Lazić P. M., and Rosić A. A.** Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions, *Colloids and Surface, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, Vol. 279. — P. 96–104.
15. **Popov S. R. and Vucinic D. R.** Ethylxanthate adsorption on copper-activated sphalerite under flotation-related conditions in alkaline media, *Int. J. of Mineral Processing*, 1990, Vol. 30. — P. 229–244.
16. **Nowak P.** Xanthate adsorption at PbS surfaces: molecular model and thermodynamic description, *Colloids and surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1993, Vol. 76. — P. 65–72.

17. **Богданов О. С., Поднек А. К., Хайнман В. Я., Янис Н. А.** Вопросы теории и технологии флотации // Тр. института “Механообр”. — Л.: Механообр, 1959. — Вып. 124. — С. 392.
18. **Heyes G. W. and Trahar W. J.** The natural floatability of chalcopyrite, *Int. J. of Mineral Processing*, 1977, Vol. 4. — P. 317–344.
19. **Zhang Q., Rao S. R., and Finch J. A.** Flotation of sphalerite in the presence of iron ions, *Colloid and Surfaces*, 1992, Vol. 66. — P. 81–89.
20. **Дуденков С. В., Гусаров Р. М., Шубов Л. Я.** О некоторых особенностях механизма действия медного купороса во флотации // Обогащение руд. — 1975. — № 6. — С. 16–20.
21. **O’Connor C. T., Botha C., Walls M. J., and Dunne R. C.** The role of copper sulphate in flotation, *Minerals Engineering*, 1988, Vol. 1, No. 3. — P. 203–212.
22. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А.** Оценка собирательной способности легко десорбируемых форм ксантогенатов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 164–173.
23. **Malysa K., Barzyk W., and Pomianowski A.** Influence of frothers on floatability. Flotation of single minerals (quartz and synthetic chalcocite), *Int. J. of Mineral Processing*, 1981, Vol. 8. — P. 329–343.
24. **Михлин Ю. Л., Воробьев С. А., Романченко А. С., Карачаров А. А., Карасев С. В., Кузьмин В. И., Кузьмин Д. В., Гудкова Н. В., Жижжаев А. М., Сайкова С. В.** Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского края. — Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2016. — 105 с.
25. **Zachwieja J. B., McCarron J. J., Walker G. W., and Buckley A. N.** Correlation between the surface composition and collectorless flotation of chalcopyrite, *J. of Colloid and Interface Science*, 1989, Vol. 132, No. 2. — P. 462–468.
26. **Yoon R. H.** Collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide, *Int. J. of Mineral Processing*, 1981, Vol. 8. — P. 31–48.
27. **Muller E. and Hynes J. B.** Methods of preparation of sulfanes, *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, No 46. — С. 2341–2346.
28. **Некрасов Б. В.** Основы общей химии.— М.: Химия, 1973. — Т. 1. — С. 325.

Поступила в редакцию 20/IV 2018