РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

2023

УДК 622.765.4

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РАБОТЫ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРУЕМОГО СОБИРАТЕЛЯ

С. А. Кондратьев, И. А. Коновалов, Т. Г. Гаврилова

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

Рассмотрены основные механизмы активации флотации ионами металлов, дан их критический анализ. Показано, что ионы металлов могут быть активаторами или депрессорами флотационного процесса. На основе механизма работы физически сорбируемых собирателей раскрывается, в каких случаях металлы являются активаторами, а в каких — депрессорами. Предложен один из методов повышения селективности выделения целевого минерала при нежелательной активации флотации сопутствующих компонентов. Результаты работы могут быть полезны при выборе металла активатора, соотношения концентраций активатора и собирателя, pH флотационной системы.

Флотация, ионы металлов, извлечение, физическая форма сорбции, поверхностная активность

DOI: 10.15372/FTPRPI20230610

Фундаментальные исследования субпроцессов, составляющих процесс флотации, еще не оказали серьезного влияния и на работу ученых по выбору или изменению композиции реагентов, не оказывают они заметного влияния и на работу операторов флотации. Одна из причин этого — низкий уровень принимаемых во внимание связей химических процессов с гидродинамикой элементарного акта флотации. В большинстве моделей сложный набор химических факторов и взаимодействий сводится к одному скалярному параметру — краевому углу [1]. В то же время отмечается частое нарушение зависимости флотируемости от краевого угла смачивания [2, 3]. Наиболее наглядно это нарушение проявляется при активации флотации минералов катионами металлов. В ряде работ доказывается, что соединения гидроксидов с собирателем (ксантогенатом, олеатом, сульфонатом и т. д.) являются ответственными за активацию флотации [4]. Подавление флотации пирита, галенита и других минералов в нейтральной области рН также связывается с образованием соединений собирателя с гидроксидом [5]. Ненамеренная активация сопутствующих минералов часто приводит к потере селективности извлечения целевого минерала. В связи с этим задача раскрытия механизма активирующего действия катионов металлов и повышения селективности разделения минералов имеет практическое значение.

№ 6

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-27-00084), http://rscf.ru/project/22-27-00084.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, доказывающий зависимость процесса флотации от кинетических параметров элементарного акта флотации. В [6, 7] утверждается, что увеличение флотируемости пирита и галенита в щелочной области pH обусловлено поверхностно-активными свойствами ксантогената гидроксометалла, меняющих гидродинамику взаимодействия объектов: пузырька и частицы минерала. Цель работы — доказательство связи извлечения полезного компонента с поверхностно-активными свойствами соединений гидроксидов с собирателем. Другая цель — повышение селективности извлечения полезного компонента в условиях нежелательной активации флотации сопутствующих минералов.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ АКТИВАЦИИ ФЛОТАЦИИ

Ионы металла как активаторы. Предполагается, что перезарядка минерала катионами металлов способствует закреплению анионов собирателя.

В [8] исследовалась флотация ильменита олеатом натрия в присутствии ионов свинца. Установлено, что в оптимальном диапазоне pH 6–8 ильменит имеет удовлетворительную флотируемость. Обработка ильменита ионами свинца повысила извлечение на 30 %. Экспериментально доказано, что катионы свинца (при концентрации 10^{-4} M) смещают pH изоэлектрической точки от 5.2 до 7.8. Предполагается, что перезарядка минерала способствует его взаимодействию с отрицательно заряженными ионами собирателя. Образовавшиеся на минеральной поверхности гидрофобные соединения Pb(OL)₂ и Fe(OL)₂ ответственны за флотируемость минерала. Отмечается, что нейтральный диапазон pH (7.48), где формируются ассоциаты (RCOO)₂H⁻, совпадает с областью pH максимальной флотируемости ильменита.

Как возражение на предложенный механизм следует указать, что при одновременной подаче активатора и собирателя перезарядки минерала не наблюдается [9, 10]. Более того, увеличение флотируемости отмечается и в области pH 8–10, в которой минерал сохраняет отрицательный потенциал. Основное внимание авторами уделено гидрофобизации минеральной поверхности без связи с гидродинамикой элементарного акта флотации. Ассоциаты (RCOO)₂H⁻ оказывают значительное влияние на гидродинамику образования флотационного комплекса. Их высокие поверхностно-активные свойства, высокая скорость растекания по границе раздела "газ – жидкость" позволяют сократить время индукции.

Ионы гидроксида как активаторы. Иное объяснение повышению флотируемости кварца при загрузке активирующих катионов дается в [11]. Установлено, что при флотации сфалерита олеатом натрия одновременно активируется флотация кварца ионами Zn(II) и Pb(II) в области pH 9.0–11,5 и 6.5–10.5 соответственно. Флотируемость без активирующих ионов составила около 20%, добавление ионов свинца или цинка увеличило извлечение кварца до 90% (рис. 1).



Рис. 1. Результаты флотации кварца олеиновой кислотой в зависимости от pH без активатора и в его присутствии: a — расход собирателя 500 г/т, активатора (PbCl₂) 1000 г/т; δ — расход собирателя 500 г/т, активатора (ZnSO₄) 750 г/т [11]

Столь значительное увеличение флотируемости кварца объясняется появлением в пульпе первых положительно заряженных гидроксидов ZnOH⁺, PbOH⁺, установленных в [12]. По утверждению авторов, их выделение на отрицательно заряженной поверхности кварца и последующее взаимодействие с анионами собирателя RCOO⁻ по механизму ионного обмена привело к гидрофобизации минерала.

Следует отметить, что ZnOH⁺ при указанной концентрации формируются в области pH 7–9 [13], не совпадающей с диапазоном pH (9.0–11.5) максимальной флотируемости кварца. Механизм работы физически сорбируемого собирателя показывает, что продукты взаимодействия свинца с олеиновой кислотой обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды (рис. 2). Их попадание на кварц приведет к снятию кинетического ограничения образованию флотационного комплекса [14]. Определение скорости растекания олеата свинца по поверхности воды осуществлялось по методике, изложенной в [6].



Рис. 2. Скорость растекания олеата свинца по поверхности воды в зависимости от времени. Соотношение мольных концентраций свинца и олеата 1 : 5, pH приготовления эмульсии 6

Активация флотации кварца ионами металлов возможна при использовании сульфгидрильных собирателей [15]. Показано, что кварц не может быть флотирован амиловым ксантогенатом калия ни при каком значении pH. При добавлении активатора — свинца Pb^{2+} — кварц полностью извлекается в диапазоне pH 5.8–8.5. Использование Zn^{+2} позволяет извлечь кварц в диапазоне pH 7.5–8.1. Авторы полагают, что активной формой активатора являются первые гидроксиды PbOH⁺ и ZnOH⁺. Здесь также отсутствует полное совпадение диапазонов pH нахождения в пульпе PbOH⁺ (6–11) и флотируемости активированного им кварца (5.8–8.5). Отметим, что вне зависимости от природы подложки свинец может быть активатором флотации многих минералов (ильменита, кварца), как это следует из [8, 11].

На примере активированной свинцом флотации кварца исследованы физические формы закрепления ксантогената на минеральной поверхности [16]. Эксперименты проводились при равной концентрации свинца и ксантогената ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Получено полное извлечение кварца в диапазоне pH 6–12. Методами атомно-силовой микроскопии (AFM) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) доказано островковое закрепление соединений свинца с ксантогенатом. Показано, что кварц может быть флотирован амиловым ксантогенатом в присутствии катионов свинца в нейтральной и щелочной области pH, где основными формами являются PbOH⁺ и Pb(OH)₂. Повышение флотируемости связано с ростом краевого угла, но фрагментарное закрепление соединений ксантогената с гидроксидами указывает на слабые гидрофобизирующие свойства физической формы сорбции собирателя.

Изменением соотношений концентраций свинца и ксантогената $1 \cdot 10^{-4} : 1 \cdot 10^{-5}$ и $1.0 \cdot 10^{-4} : 2.5 \cdot 10^{-5}$ М флотация кварца в нейтральной области рН подавлена. Также установлено, что при равных и низких концентрациях активатора и собирателя флотируемость значи-

тельно снизилась в области pH 7. Следовательно, флотация может быть подавлена и при перезарядке минерала первыми гидроксидами при определенном соотношении концентраций активатора и собирателя. Подавление ксантогенатной флотации при перезарядке минерала указывает на несостоятельность предложенного механизма активации флотации.

Механизм работы физически сорбируемого собирателя (осадков ксантогената свинца) дает понимание условий активации и подавления флотации. Выполненные эксперименты показали высокую скорость растекания продуктов взаимодействия нитрата свинца с этиловым ксантогенатом (рис. 3).



Рис. 3. Скорость растекания продуктов взаимодействия этилового ксантогената с нитратом свинца в зависимости от времени при различных pH. Мольное соотношение концентраций Pb(NO₃)₂ и KEX (1:5): *1* — pH 7; *2* — pH 10

Понижение скорости растекания производных форм нестехиометрического взаимодействия ксантогената с металлом в нейтральной области pH (рис. 3) замедлит удаление жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия. Время индукции увеличится, соответственно понизится извлечение. Такой же эффект — подавление флотации — наблюдается и при увеличении мольного соотношения концентраций Pb(NO₃)₂/KEX. Полученные результаты дают объяснение снижению флотируемости при изменении соотношений концентраций свинца и ксантогената в нейтральном диапазоне pH [16].

Возможна активация флотации кварца металлами при использовании сульфонатов [4]. Экспериментально установлено, что кварц не может быть флотирован при любом pH длинноцепочечным сульфонатом. Различные катионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} действуют как активаторы только при тех значениях pH, при которых происходит гидролиз по катиону. Поскольку произведение растворимости различных сульфонатов металла превышалось при соответствующих концентрациях, гидроксиалкансульфонаты выпадали в осадок, т. е. в этих системах $Fe(RSO_3)_2OH$ должен выполнять функцию коллектора. Осадок $Fe(RSO_3)_2OH$ обладает поверхностной активностью и в соответствии с механизмом работы физически сорбируемого собирателя может сокращать время индукции.

Зависимость адсорбции гидроксидов от pH может быть связана с их поверхностным осаждением на минерале. Для объяснения указанной зависимости от pH нет необходимости ссылаться на электростатическое взаимодействие или хемосорбцию гидролизованного металла, как это сделано в [11, 17]. Более того, можно предположить, что произведение растворимости, которое определяет осаждение в объеме раствора, контролирует также и поверхностное осаждение [18].

В [19] показана возможность активации флотации берилла ионами свинца и железа. Концентрация солей железа и свинца равна 1·10⁻⁴, собирателя сульфоната — 5.5·10⁻⁵ М. Флотация реализуется в области pH, где возможно образование первых гидроксидов. Если активатор железо, активация протекает в области pH 2.4-3.1, а при использовании свинца — в области pH 6.0-11.5. Поскольку гидроксильная группа в сульфонате металла, по-видимому, необходима для флотации, а флотация происходит только в присутствии осадка, то формой собирателя является осажденный гидроксисульфонат металла, например $M(OH)_x(RSO_3)_y$, где x и y могут иметь значения, отличные от единицы. Активация флотации ионами металлов возможна вне зависимости от природы собирателя: олеат натрия, сульфонат или ксантогенат.

Исследована флотация берилла, активированного ионами железа и кальция, с использованием смеси олеиновой кислоты (75%) и додециламина (25%) в качестве собирателя [20]. Активация флотации берилла Fe³⁺ происходит в диапазоне pH 6–9, а Ca²⁺ в области pH>11.6. Эффективной формой железа и кальция являются Fe(OH)₃ и CaOH⁺ соответственно. Наиболее высокое содержание анионов олеиновой кислоты (RCOO⁻) находится в области pH>8 [21].

Комплекс гидроксид-реагент как собиратель. В последние годы предложен обновленный механизм активации флотации: ионы металлов могут напрямую реагировать с коллектором в пульпе и образовывать катион-коллекторный комплекс или осадок, который действует как собиратель [22]. В [23] исследовалась возможность активации флотации касситерита хлоридом железа. В качестве собирателя использовалась бензогидроксамовая кислота (ВНА). Показано, что при последовательной подаче хлорида железа, а затем ВНА на минеральной поверхности образуется гидроксид железа, который препятствует сорбции кислоты. Доказано, что хлорид железа в растворе с гидроксамовой кислотой образует комплексы. Например, при флотации касситерита в растворе образуются комплексы [Fe(OH)₃(BHA)]⁻ железа с бензогидроксамовой кислотой. Использование этих комплексов показало более высокую флотируемость, чем последовательная подача хлорида железа, а затем ВНА (рис. 4). Результат исследования противоречит классической теории, полагающей, что активатор необходимо добавлять перед собирателем.



Рис. 4. Извлечение касситерита в зависимости от pH [23]: [FeCl₃] 10 мг/л; BHA 40 мг/л; pH 8-9

При оптимальном значении pH флотации ~9 установлено, что [Pb(BHA)]⁺ и Pb(BHA)OH преобладают в долях от общего количества ионов свинца (II) в системе по данным вольтамперометрических измерений [24]. Комплексы бензогидроксамовой кислоты и свинца (Pb– BHA) обладают повышенной флотационной активностью также по отношению к шеелиту и вольфрамиту [25, 26].

На основании исследования механизма флотации шеелита олеатом натрия утверждается, что добавление Pb(NO₃)₂ приводит его к реакции с NaOL в растворе с образованием комплексов, содержащих Pb(II) и NaOL [27]. Извлечение шеелита несколько увеличилось при совмест-

ной подаче реагентов в виде комплекса Pb – OL, образовавшегося в результате реакции нитрата свинца с олеатом натрия, в сравнении с последовательной загрузкой указанных реагентов (рис. 5).



Рис. 5. Влияние олеата натрия на флотацию шеелита без добавления нитрата свинца и в его присутствии [27]: [Pb(NO₃)₂] = [NaOL], pH = 8

Анализ литературных источников показал:

— поиск причин повышения флотируемости в результате применения ионов металлов ведется традиционно в рамках повышения гидрофобности минеральной поверхности, увеличения контактного угла и не затрагивает гидродинамики элементарного акта флотации;

— ионы металлов (свинец, цинк, железо, магний, кальций и т. д.) могут быть активаторами флотации различных минералов вне зависимости от их природы. Активация флотации возможна при использовании оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей, что указывает на единый механизм активации флотации;

 — флотационно-активными формами являются соединения первых гидроксидов с собирателями (ксантогенатами, сульфонатами, бензогидроксамовой и олеиновой кислотами); осаждаясь на поверхность минералов, они действуют как новая форма коллектора;

— совместная подача собирателя (бензогидроксамовой кислоты или олеата натрия) и активатора в виде комплекса "собиратель – активатор" показывает более высокую флотационную активность, чем последовательная подача активатора, а затем собирателя. Полученные результаты не согласуются с традиционными представлениями о необходимости загружать активатор перед собирателем.

Таким образом, механизм активации флотации с образованием катион-коллекторного комплекса или осадка, который действует как неселективный собиратель, заслуживает наибольшего доверия. Возможность активации флотации минералов различной природы собирателями разного типа указывает на применимость механизма работы физически сорбируемого собирателя для раскрытия роли ионов металлов в активации флотации или ее подавления. Метод повышения селективности разделения минералов в условиях их нежелательной активации может быть предложен на основе механизма работы физически сорбируемого собирателя.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ БАЗА ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Необходимость для флотационного процесса физической формы сорбции, поверхностноактивной по отношению к границе раздела "газ – жидкость", заключается в ее свойстве изменять гидродинамику элементарного акта флотации и сокращать время индукции. Поверхностно-активный, физически закрепившийся собиратель нарушает баланс энергетических состояний на границах раздела контактирующих сред [14]. Нарушение баланса происходит после локального прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Нарушение термодинамически равновесного состояния реализуется вне зависимости от состояния минеральной поверхности и природы физически закрепившегося на ней собирателя, что является основной причиной снижения избирательности процесса. В [6, 7] показано, что увеличение флотируемости пирита и галенита в щелочной области рН обусловлено поверхностноактивными свойствами физически сорбируемых гидроксиксантогенатов. Снижение поверхностной активности соединений и скорости их растекания в нейтральной области рН привело к подавлению флотации (рис. 2, 3).

Самопроизвольное осушение минеральной поверхности происходит вследствие стремления термодинамической системы к более устойчивому состоянию и восстановлению баланса энергий. Перемещение линии смачивания по минеральной поверхности, т. е. увеличение площади "сухого" пятна, и соответствующий рост контактного угла возвращают системе равновесное состояние. Высокая скорость растекания физически сорбируемых форм собирателя приводит к увеличению отклонения от равновесного состояния на линии контакта сред трех агрегатных состояний. Как результат, увеличивается скорость перемещения линии смачивания при возвращении к устойчивому состоянию и сокращается время индукции. Область pH высокой скорости растекания соответствует области pH образования гидроксиксантогенатов [12, 13] и высокой флотируемости минералов [11, 15].

Как показано в [16], флотация кварца в нейтральной области pH была подавлена, когда концентрация свинца $1 \cdot 10^{-4}$ превышала концентрацию амилового ксантогената ($1 \cdot 10^{-5}$ или $2.5 \cdot 10^{-5}$ M), а при равных и низких концентрациях активатора и собирателя флотируемость значительно снизилась в области pH 7. Утверждение, что флотируемость кварца обусловлена увеличением краевого угла недостаточно обосновано. Закрепление тонко диспергированных гидроксиксантогенатов на гидрофильном кварце понизит поверхностное натяжение минерала. Энергия на границе раздела "кварц – жидкость" соответственно увеличится, что приведет к увеличению краевого угла смачивания. Тонко диспергированные гидроксиксантогенаты также обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды и значительно сокращают время индукции. Укрупнение фрагментов осадков на поверхности кварца приведет к уменьшению краевого угла, но также снизит скорость их растекания по поверхности воды и увеличит время индукции.

Полученные результаты полностью совпадают с поведением флотируемости галенита, установленным в [6]. В данной работе флотируемость минерала коррелировала со скоростью растекания осадков соединений металла активатора с ксантогенатом по поверхности воды.

Нежелательная активация флотации сопутствующих минералов ионами металлов, находящимися в пульпе, часто приводит к нарушению избирательного извлечения полезного компонента. Ионы металлов Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺ активируют флотацию сфалерита, нарушая селективность его отделения от других сульфидов. Активация происходит в кислой или щелочной области pH и редко в нейтральной [22]. Предполагается, что формирование поверхностных комплексов M-OH-X является основной причиной подавления флотации в нейтральной области pH [28–30].

Согласно механизму работы физически закрепившегося собирателя, подавление флотации в нейтральной области обусловлено увеличением времени индукции. Низкая скорость растекания М-OH-X приводит к увеличению времени удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия. Задача повышения селективности извлечения требуемого компонента в условиях нежелательной активации флотации сопутствующих минералов решается созданием условий, при которых собиратель (его соединения с первыми гидроксидами) теряет поверхностно-активные свойства. Это способствует подавлению флотации всех минералов, в том числе требуемых. Для их флотации вводится гетерогенный собиратель, обладающий поверхностно-активными свойствами. Сокращение расхода физически сорбируемого собирателя (при постоянной его активности по отношению к границе раздела "газ – жидкость") приводит к уменьшению извлечения полезного компонента и одновременно повышает его содержание в концентрате [14]. В связи с этим компромиссное соотношение извлечение/содержание в концентрате можно достичь изменением расхода физически сорбируемого собирателя.

В соответствии с выполненным анализом и механизмом работы физически сорбированного собирателя, предлагается следующая схема повышения селективности флотационного извлечения:

— подавление поверхностно-активных свойств соединений ксантогената с ионами металлов изменением pH флотационной системы и / или увеличением содержания металла в пульпе;

— применение в качестве физически сорбируемого реагента гетерополярного собирателя с заданным дипольным моментом. Выбор дипольного момента реагента определится состоянием поверхностей разделяемых минералов и требуемым качеством их разделения;

— изменение скорости растекания десорбировавших с минерала на границу раздела "газ – жидкость" физически закрепившихся соединений гидроксидов с собирателем и, соответственно, выбор требуемого времени индукции;

— применение в качестве физически сорбируемого реагента сочетания гетерополярного и ионогенного длинноцепочечного собирателей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент по разделению минералов проводили на свинцово-цинковой руде (химический состав приведен ниже), крупность материала – 0.071 мм составила 85 %:

Компонент Содержани		Компонент	Содержание	Компонент	Содержание		
Na ₂ O	0.036	FeO	15.40	P_2O_5	0.067		
MgO	3.580	SiO_2	34.50	TiO ₂	0.160		
Al_2O_3	3.810	Pb	5.31	S	3.700		
K ₂ O	0.690	Cu	< 0.01	Cd	< 0.001		
CaO	10.000	As	< 0.001	CO_2	15.630		
MnO	1.240	Zn	4.97				

Флотация выполнялась в лабораторной машине ФМП-Л1, объем камеры 500 мл, масса навески 100 г. Использованные реагенты: собиратели — бутиловый ксантогенат (ГОСТ 7927-75) и Флотэк (ТУ 2452-006-62494573-2012). Для регулирования рН применялась азотная кислота, в качестве активатора флотации — 6-водный хлорид железа (III) (ГОСТ 4147-74). Выбор железа в качестве металла-активатора обусловлен его свойством к подавлению флотации [5, 6]. Последовательность подачи реагентов и коэффициент селективности извлечения галенита приведены в табл. 1. Расходы реагентов и время агитации представлены в табл. 2. Активация галенита и сфалерита осуществлялась контактированием в растворе хлорида железа.

Номер эксперимента	Режим флотации	pН	S (Pb)
1	$Kx \rightarrow HNO_3 \rightarrow T-80$	6.2	6.147
2	$Fe \rightarrow HNO_3 \rightarrow Kx \rightarrow T-80$	6.2	3.883
3	$Fe \rightarrow HNO_3 \rightarrow Kx \rightarrow \Phi$ лотэк $\rightarrow T-80$	6.3	3.899
4	Fe \rightarrow HNO ₃ \rightarrow Kx \rightarrow Флотэк \rightarrow T-80	6.3	4.531
5	Fe \rightarrow HNO ₃ \rightarrow Kx \rightarrow Флотэк \rightarrow T-80	6.2	5.544

ТАБЛИЦА 1. Режимы флотации, коэффициент селективности и рН

Извлечение свинца и цинка в концентрат, их содержание в концентрате, а также их выход приведены на рис. 6.



Рис. 6. Выход, извлечение свинца и цинка в концентрат (*a*); их содержание в концентрате (*б*) в зависимости от присутствия ионов железа и гетерополярного собирателя Флотэк

Расчет коэффициента селективности выполнялся по Трушлевичу (табл. 1):

$$S = \frac{\beta_k - \beta_{xb}}{\alpha}$$

где β_k — содержание Pb (или Zn) в концентрате, %; β_{xb} — содержание Pb (или Zn) в хвостах, %; α — исходное содержание Pb (или Zn) в руде, %.

	Номер эксперимента										
Реагент	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	<i>t</i> _a , мин
	Расход, г/т				Расход, 10 ⁻⁵ моль/л						
Хлорид железа (FeCl ₃ ·6H ₂ O)		72	72	36	36						3
Железо (Fe ³⁺)		14.8	14.8	7.41	7.41		5.3	5.3	2.65	2.65	3
Азотная кислота							—	_	—		3
Бутиловый ксантогенат	10	10	10	5	5	1.06	1.06	1.06	0.53	0.53	3
Флотэк			150	100	50						3
T-80	50	50	50	50	50	—		—			1

ТАБЛИЦА 2. Виды реагентов, их расход, время агитации (t_a) и флотации

Примечание. Время флотации при всех режимах составляло 5 мин

Показатели флотационного разделения свинцово-цинковой руды ксантогенатом (10 г/т) при рН 6 сравнительно высокие: извлечение свинца 72.07 %, его содержание в концентрате 26.13 % (рис. 6). Извлечение цинка 15.28 %, его содержание в концентрате 6.59 %. Введение во

флотационную пульпу ионов железа привело к нежелательной активации флотации цинка его извлечение поднялось с 15.28 до 71.69 %. Высокое извлечение цинка обусловлено появлением физической формы сорбции на минерале. Извлечение свинца практически не изменилось, но его содержание в концентрате сократилось с 26.13 до 14.10 %. Уменьшение содержания свинца в концентрате произошло в результате непреднамеренной активации минералов, содержащихся в пульпе, железом и увеличения их выхода в концентрат с 11.16 до 17.26. Подача гетерополярного собирателя Флотэк увеличила извлечение свинца с 72.73 до 78.90 %, при этом извлечение цинка упало с 71.69 до 49.28 %.

Содержание свинца в концентрате выросло с 14.10 до 15.63 % при одновременном снижении содержания цинка с 17.05 до 11.70 %. Дальнейшее совершенствование процесса повышения качества разделения минералов путем снижения расходов ксантогената и Флотэк до 5 и 100 г/т соответственно привело к увеличению содержания свинца в концентрате с 15.63 до 17.24 % и снизило содержание цинка с 11.70 до 9.98 %. Извлечение свинца (76.02 %) превышало извлечение, полученное без металла-активатора (72.07 %).

Результаты флотации показывают, что предложенный метод повышения селективности разделения флотации свинцово-цинковой руды путем подавления активности продуктов взаимодействия ксантогената с ионами железа значительно повысил селективность флотации.

выводы

Выполнен анализ основных механизмов активации флотации ионами металлов. Активация с образованием катион-коллекторного комплекса непосредственно в пульпе, который действует как неселективный собиратель, с последующим осаждением на минеральную поверхность подтверждена экспериментально. Осадки, представленные соединениями собирателя с металлами или гидроксидами металлов и обладающие поверхностной активностью, являются физической формой сорбции реагента. Они сокращают время индукции и снимают кинетическое ограничение образованию флотационного агрегата.

Активация минералов слабо зависит от состояния минеральной поверхности и природы физически закрепившегося собирателя, что служит основной причиной снижения избирательности процесса. Активизация флотации ионами металлов в основном определяется поверхностно-активными свойствами физически закрепившегося собирателя: его поверхностным давлением и скоростью растекания по границе раздела "газ – жидкость"

Повышение селективности разделения минералов может быть достигнуто подавлением собирательной активности осадков (корректировкой pH, изменением соотношения концентраций металла и собирателя) и применением гетерополярного физически сорбируемого собирателя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nagaraj D. R. and Farinato R. S. Evolution of flotation chemistry and chemicals: A century of innovations and the lingering challenges, Min. Eng., 2016.
- Babel B. and Rudolph M. Investigating reagent-mineral interactions by colloidal probe atomic force microscopy, Int. Miner. Proc. Congress, Moscow, 2018. — P. 1384–1391.
- **3.** Li H., Liu M., and Liu Q. The effect of non-polar oil on fine hematite flocculation and flotation using sodium oleate or hydroxamic acids as a collector, Min. Eng., 2018, Vol. 219. P. 105–115.
- **4. Fuerstenau M. C., Martin C. C., and Bhappu R. B.** The role of hydrolysis in sulfonate flotation of quartz, State bureau of mines and mineral resources New Mexico institute of mining and technology campus station Socorro, New Mexico, Transactions of SME, 1963, Vol. 226. P. 449–454.

- 5. Jiang C. L., Wang X. H., Parekh B. K., and Leonard J. W. The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions, Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects, 1998, Vol. 136. P. 51–62.
- 6. Кондратьев С. А., Коновалов И. А. Влияние физической формы сорбции собирателя на флотацию пирита в присутствии ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ // ФТПРПИ. 2022. № 1. С. 119–129.
- 7. Кондратьев С. А., Коновалов И. А. Влияние физической формы сорбции собирателя на флотацию галенита ксантогенатом в присутствии ионов PB²⁺ // ФТПРПИ. 2023. № 4. С. 118–129.
- 8. Chen P., Zhai J., Sun W., Hu Y., and Yin Z. The activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using sodium oleate as a collector, Min. Eng., 2017, Vol. 111. P. 100–107.
- **9. Hukki R.T., Palomaki A., and Orivouri E.** Elektrophoretic Investigation of the Activation of Sphalerite by Copper Sulfate in Flotation, Soumen Kemistilehti, 1952, Vol. B 25. P. 42.
- 10. Salatic D., Pustic A., and Djakovic D. Proceeding IMPC XI, Special Issue, 1975, Cagliari, 1975, Int. Miner. Proc. Congr, Cagliari, Sardinia, 1975. P. 59–71.
- 11. Ejtemaei M., Irannajad M., and Gharabaghi M. Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector, Int. J. Min. Proc., 2012, Vol. 114–117. P. 40–47.
- Clarke P., Arora P., Fornasiero D., Ralston J., and Smart R. Separation of chalcopyrite or galena from sphalerite: a flotation and x-ray photoelectron spectroscopic study, In: Mehrotra, S.P., Shekhar, Rajiv (Eds.), Mineral Processing: Recent Advances and Future Trends. Allied Publishers Limited, New Delhi, 1995. — P. 369-378.
- Liu C., Zhu G., Song S., and Li H. Flotation separation of smithsonite from quartz using calcium lignosulphonate as a depressant and sodium oleate as a collector, Min. Eng., 2019, Vol. 131. P. 385-391.
- 14. Кондратьев С. А. Подходы к выбору флотационных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. 2022. № 5 С. 109–124
- 15. Fuerstenau M. C., Miller J. D., Pray R. E., and Perinne B. F. Metal ion activation in xanthate flotation of quartz, AIME Transactions, 1966, Vol. 235. P. 359–365.
- 16. Liu B., Wang X., Du H., Liu J., Zheng S., Zhang Y., and Miller J. D. The surface features of lead activation in amyl xanthate flotation of quartz, Int. J. Min. Proc., 2016, Vol. 151. P. 33–39.
- 17. Liu W., Zhang S., Wang W., Zhang J., Yan W., Deng J., Feng Q., and Huang Y. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOL, Miner. Eng, 2015, Vol. 79. P. 40–46.
- **18.** Ananthapadmanabhan K. P. and Somasundaran P. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation, Colloids Surf., 1985, Vol. 13. P. 151–167.
- Fuerstenau M. S., Rice D. A., Somasundaran P., and Fuerstenau D. W. Metal ion hydrolysis and surface charge in beryl flotation, AIME Transactions, 1965, Vol. 241. P. 381–391.
- **20. Wang Y.-H. and Yu F.-S.** Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl, J. China University Min. and Technol., 2007, Vol. 17, No.1. P. 35–39.
- **21.** Kanicky J. R. and Shah D. O. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pka of longchain fatty acids, J. Colloid and Interface Sci., 2002, Vol. 256. — P. 201–207.
- 22. Gao Z., Jiang Z., Sun W., and Gao Y. Typical roles of metal ions in mineral flotation: A review, The Nonferrous Metals Society of China, 2021, Vol. 31. P. 2081–2101.
- 23. Tian M., Zhang C., Han H., Liu R., Gao Z., Chen P., Wang L., Li Y., Ji B., Hu Y., and Sun W. Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe (III) ions on its adsorption on cassiterite surface, Miner. Eng., 2018, Vol. 127. P. 32–41.
- 24. Tian M., Hu Y., Sun W., and Liu R. Study on the mechanism and application of a novel collectorcomplexes in cassiterite flotation, Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, Vol. 522. — P. 635–641.

- 25. Han H-S., Liu W-L., Hu Y-H., Sun W., and Li X-D. A novel flotation scheme: selective flotation of tungsten minerals from calcium minerals using Pb–BHA complexes in Shizhuyuan, Rare Metals, 2017, Vol. 36 (6). P. 1–8.
- 26. Han H., Hu Y., Sun W., Li X., Cao C., Liu R., Yue T., Meng X., Guo Y., Wang J., Gao Z., Chen P., Huang W., Liu J., Xie J., and Chen Y. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice, Int. J. Miner. Proc., 2017, Vol. 159. P. 22–29.
- 27. Wang J., Mao Y., Cheng Y., Xiao Y., Zhang Y., and Bai J. Effect of Pb(II) on the flotation behavior of scheelite using sodium oleate as collector, Miner. Eng., 2019, Vol. 136. P. 161–167.
- Palsson B. and Forssberg Eric K. S. Computer-assisted calculations of thermodynamic equilibria in sphalerite-xanthate systems, Int. J. Miner. Proc., 1989, Vol. 26. — P. 223–258.
- **29.** Palsson B., and Forssberg Eric K. S. Computer-assisted calculations of thermodynamic equilibria in the galena–ethyl xanthate system, Int. J. Miner. Proc., 1988, Vol. 23. P. 93–121.
- 30. Wang X., Forssberg Eric K. S., and Bolin N. J. Thermodynamic calculations on iron-containing sulphide mineral flotation systems, I. The stability of iron-xanthates, Int. J. Miner. Proc., 1989, Vol. 27. P. 1–19.

Поступила в редакцию 26/X 2023 После доработки 08/XI 2023 Принята к публикации 16/XI 2023