

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АКТИВАЦИИ ФЛОТАЦИИ СФАЛЕРИТА ИОНАМИ СВИНЦА

С. А. Кондратьев, И. А. Коновалов

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

На основе механизма работы физически сорбируемого реагента-собираателя предложена модель активации флотации сфалерита ионами свинца. Флотация исследовалась для определения извлечения цинка и качества флотационного концентрата в зависимости от объемных концентраций свинца и ксантогената, соотношения их мольных концентраций, pH флотационной системы. Установлено соотношение мольных концентраций свинца и ксантогената, при котором наблюдается повышенная флотируемость сфалерита, что является условием его непреднамеренной активации. Раскрыты причины подавления флотируемости сфалерита при превышении определенной концентрации активатора или ксантогената. На основе условий подавления флотации сфалерита даны рекомендации повышения селективности разделения сульфидов в цикле флотации свинца.

Флотация свинцово-цинковых руд, активация, катионы свинца, повышение селективности извлечения

DOI: 10.15372/FTPRPI20250312
EDN: RWDGFQ

Активация флотации минералов ионами металлов — предмет многих исследований. Их большая часть посвящена химии процесса активации, малая — изучению роли металла-активатора во взаимодействии минеральной частицы с пузырьком газа [1]. Активация флотации имеет промышленное значение. Известно, что сфалерит не может быть сфлотирован с использованием этилового ксантогената без активатора. Добавление металла-активатора позволяет извлекать этот минерал. Непреднамеренная активация флотации минералов ионами металлов нарушает избирательность извлечения целевого минерала при обогащении комплексных руд [1–3]. Сложность обогащения свинцово-цинковых и медно-цинковых руд обусловле-

на близостью флотационных свойств сульфидов свинца или меди с сульфидом цинка, активированного ионами соответствующих металлов. Для обоих случаев характерно образование на поверхности сфалерита металлсодержащих соединений собирателя. Предотвращение образования таких соединений на сульфидах цинка в условиях селективной флотации или их разрушение требует понимания законов активации флотации. Необходимо знать, какую функцию выполняют указанные металлсодержащие соединения собирателя в элементарном акте флотации. Накоплен обширный экспериментальный материал по активации сфалерита ионами свинца, но предлагаемые гипотезы его объяснения довольно противоречивы. Многие вопросы остаются без ответа в отношении природы и механизма активации флотации. Знание законов активации можно использовать для полноты извлечения целевого компонента, селективного разделения флотацией свинцово-цинковых и полиметаллических руд.

Цель настоящей работы — выявление законов, по которым происходит активация ионами свинца флотации сфалерита, подавление его флотации в свинцовом цикле.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

В большинстве работ реагент рассматривается как активатор, если он повышает сорбцию собирателя [4]. Гидрофобность, определяемая природой сорбированных химических соединений на минеральной поверхности, не всегда синоним флотируемости. Влияние продуктов взаимодействия собирателя с металлом активатором на закрепление минеральной частицы на пузырьке воздуха изучено недостаточно. Известно, что большинство сульфидных минералов (пирит, халькопирит, галенит) легко флотируются в присутствии тиоловых собирателей [5]. Тем не менее сфалерит практически не флотируется короткоцепочечными тиоловыми собирателями, но может быть сфлотирован длинноцепочечным ксантогенатом ($C > 6$), обладающим поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Флотация сфалерита может происходить также при активации солями металлов и их ионами: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} [6 – 8].

Активация сфалерита свинцом рассматривалась в рамках известной ионообменной модели гидрофобизации минеральной поверхности, согласно которой замещение цинка свинцом возможно, когда произведение растворимости PbS меньше, чем у ZnS . Разница растворимостей сравнительно небольшая: у ZnS составляет 10^{-26} , у PbS — 10^{-28} [9]. Модель ионного обмена по реакции $\text{ZnS}_s + \text{M}_{aq}^{2+} \leftrightarrow \text{MS}_s + \text{Zn}_{aq}^{2+}$ обсуждалась в [1, 10]. Основной параметр, характеризующий ионный обмен (отношение $\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+} = 1:1$), не выполняется. Радиус Pb^{2+} (119 пм) намного больше, чем у Zn^{2+} (74 пм), а средняя длина связи Pb-S 2.72 Å больше среднего значения 2.29 Å для Zn-S , что неизбежно приведет к деформации кристаллической решетки сфалерита [11]. Исследования ионообменной модели активации сфалерита свинцом не подтверждают ее достоверности. Активация свинцом пирита не показала образования новой фазы сульфида свинца [12].

Отсутствуют убедительные доказательства относительно активации извлечения сфалерита свинцом по электрохимической модели флотации. Проводимость активированного свинцом Pb^{2+} сфалерита недостаточна для каталитического окисления ксантогената [13], а при использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наблюдался значительный поверхностный заряд [14]. Скорость флотации одинакова как с барботированием пульпы воздухом, так и с применением азота. Изменение потенциала пульпы составило 200 мВ. В [3] предполагается, что реакция активированного ZnS с тиоловыми собирателями и его последую-

щая флотация не требуют проводящей поверхности. Стандартный электродный потенциал у Pb^{2+}/Pb (-0.13 В) [15]. В этой связи Pb^{2+} — слабый окислитель анионов ксантогената. В [16, 17] установлено, что диксантоген не образуется на поверхности галенита. Не наблюдается он и на поверхности активированного свинцом сфалерита, поэтому образование поверхностно-активных смесей “диксантоген – ксантогенат ион” невозможно на активированных частицах сфалерита.

Определение природы поверхностных соединений при активации сфалерита свинцом — тема ряда исследований. За флотацию сфалерита в слабокислой области ($\text{pH } 3-6$) ответственен ион Pb^{2+} , замещающий Zn в кристаллической решетке и реагирующий с ксантогенатом X с образованием связи $\text{Pb}-\text{X}$ [18]. Имеются доказательства замещения ионов Zn^{2+} на Pb^{2+} в кислом диапазоне pH в соотношении Pb/Zn , равном единице [7]. При $\text{pH } 4$ ионный обмен может составлять до 25 % [10]. В [19] предложен другой возможный механизм закрепления свинца на сфалерите в слабокислых средах и показано, когда прямая сорбция ионов свинца на поверхности сфалерита энергетически невыгодна. Ионы свинца не могут мигрировать в объемную решетку ZnS или связываться с S на поверхности. Выдвинуто предположение, что адсорбции ионов свинца будет способствовать связывание через кислород, при этом образуется поверхностный продукт типа $\text{Zn}-\text{O}-\text{Pb}$.

В [3] рассмотрена активация сульфидных минералов применительно к флотации и выявлено, что Pb^{2+} может активировать флотацию сфалерита в щелочных условиях. Активация происходит через поверхностные комплексы свинца (гидроксиды, карбонаты) [3]. Показатель ионного обмена при $\text{pH } 9$ не превысил 6 % [10]. В слабощелочной области ($\text{pH } 7-9$) за флотацию сфалерита ответственен ион $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Активация постепенно уменьшается с увеличением pH , и сфалерит не проявляет флотируемости выше $\text{pH } 11$. При $\text{pH } 7-10$ механизм активации описывается уравнением Бернаскони по схеме $\text{ZnS}/\text{Zn}-\text{O}-\text{Pb}^+$ [20]. Методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии и протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения установлено, что прямая сорбция ионов свинца на поверхности сфалерита энергетически невыгодна: Pb не сможет легко мигрировать в объемную решетку ZnS и формировать связь с S на поверхности сфалерита. Это объясняет, почему Pb связан с поверхностью через кислород [19]. Этилендиаминтетрауксусная кислота, растворяющая гидроксиды свинца, но не сульфиды свинца, подавляла флотацию в щелочных условиях даже после длительного кондиционирования. Таким образом, адсорбированные гидролизованные виды свинца — эффективные активаторы.

Основная причина плохой флотируемости сульфидов цинка без применения активатора, несмотря на значительную сорбцию ксантогената на их поверхности, — отсутствие диксантогена в сорбционном слое собирателя [21]. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что при активации сульфидов цинка медью на поверхности образуется диксантоген. Минеральная поверхность с короткоцепочечными алкилксантогенатами не станет гидрофобной, пока на монослой хемосорбированного ксантогената $\text{Pb}-\text{X}$ не закрепится диксантоген или молекулярный PbX_2 для улучшения водоотталкивающих характеристик первого слоя [22]. Хемосорбируемого короткоцепочечного ксантогената недостаточно для флотации, нужен диксантоген или молекулярный ксантогенат металла. Высокие собирательные свойства смесей “ксантогенат ион – диксантоген” экспериментально доказаны в [23]. Эффективная флотация минерала происходит при наличии на его поверхности химически закрепившегося и физически сорбированного собирателя [24]. Смесь “ксантогенат ион – диксантоген” представляет собой физическую форму сорбции, что объясняет эффективную флотацию с ее применением.

Согласно [25], ксантогенат в растворе с катионами представлен в виде коллоидов Pb_nX_m , обладающих поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость” и являющихся физической формой сорбции. Механизм работы физически сорбируемых форм собирателя в элементарном акте флотации описан в [26].

Интересный результат получен в [27]. Флотация выполнялась ксантогенатом кварца, активированного свинцом. Она отсутствовала при $pH < 5.8$ и содержании Pb^{2+} $1 \cdot 10^{-5}$ М, X^- $2.5 \cdot 10^{-5}$ М, а при pH 6–7 возрастала до 80 %. При pH 7–8 отмечено снижение флотируемости, затем ее рост до $pH \sim 10$. Увеличение расхода ксантогената до $1 \cdot 10^{-4}$ М привело к флотируемости в диапазоне pH 5.5–9.5 практически до 100 %. Увеличение концентрации металла и собирателя выше $1 \cdot 10^{-4}$ М обусловило подавление флотации. Депрессия флотации объясняется образованием и выпадением осадка ксантогената свинца (высокое содержание Pb^{2+}) и недостаточным содержанием $Pb(OH)^+$ в пульпе. Образование крупнозернистого осадка, появляющегося непосредственно после смешивания при концентрациях собирателя (этиловый ксантогенат) и активатора (нитрат свинца) $> 1 \cdot 10^{-4}$ М, экспериментально доказано в [28].

Данные [27] частично подтверждены в [29]. Неполное соответствие результатов флотации отмечается при повышенных расходах активатора и ксантогената. В [27] увеличение концентрации металла до $1 \cdot 10^{-4}$ М и собирателя до $2 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$ М привело к подавлению флотации, в [29] флотируемость достигла ~ 100 %, когда концентрации металла и активатора были равны и соответствовали $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М. В обоих случаях флотация выполнялась на мономинеральных образцах.

Сфалерит практически не флотируется короткоцепочечными тиоловыми собирателями, в отличие от длинноцепочечного ксантогената ($C > 6$), обладающего поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. При этом сфалерит может быть сфлотирован N-арилгидроксамовыми кислотами, обладающими поверхностно-активными свойствами [30]. Извлечение составило 80 % при использовании реагента с достаточно развитым углеводородным фрагментом $C_6H_5CH_2CH_2$.

Ксантогенаты тяжелых металлов сильно ковалентны, на что указывает их растворимость в органических растворителях [31], а систематические исследования инфракрасных спектров показывают, что их полярность приближается к полярности диксантогенов [32, 33]. Нестехиометрическое соотношение металла-активатора и собирателя способствует образованию тонкодиспергированных коллоидов, обладающих зарядом, дипольным моментом и поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. В щелочной области pH образуются основные ксантогенаты металла, активные по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Физически сорбируемые собиратели или их производные, обладающие поверхностной активностью, снимают кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса. В [34, 35] доказано, что ассоциаты “ксантогенат ион – диксантоген” и продукты взаимодействия собирателя с катионами металла являются физической формой сорбции собирателя, могут понижать поверхностное натяжение раствора и растекаться по поверхности воды. Наблюдаются одни и те же закономерности — максимальная скорость растекания продуктов взаимодействия бутилового собирателя и свинца отвечает максимальной флотируемости галенита [35].

Анализ литературы по активации флотации сфалерита свинцом показал, что модели ионного обмена, активации флотации сфалерита свинцом по электрохимической модели не нашли убедительных доказательств их достоверности. Авторы перечисленных работ считают, что в условиях активации сфалерита свинцом хемосорбции ксантогената достаточно для гидрофо-

бизации и флотации минерала. Необходимость физической формы сорбции, доказанной в [21, 24], не обсуждается. Вопросы кинетики элементарного акта флотации и роль поверхностно-активных продуктов взаимодействия металла с собирателем не рассматривались. Сфалерит может быть сфлотирован обладающими поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ–жидкость” продуктами взаимодействия ионов металла с ксантогенатом. Для флотации необходимы смеси “ксантогенат ион–дисксантоген” или “ксантогенат ион–ксантогенат металла” в соответствии с представлениями [22]. Существует определенный диапазон расходов свинца, при котором наблюдается повышенная флотируемость сфалерита, т. е. непреднамеренная его активация. Задача раскрытия законов активации флотации сфалерита солями свинца остается актуальной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на цинковой руде (Zn 5.75 %) Турунтаевского месторождения. Навеска руды 100 г измельчалась в рольганговой мельнице до крупности частиц –71 мкм ~85 %. Соотношение Т : Ж : Ш = 1 : 1 : 14. Использовалась флотационная машина 189 ФЛ с объемом камеры 300 мл. Время флотации 10 мин. Расход вспенивателя Т-80 50 г/т. Концентрация бутилового ксантогената $8.33 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация катионов свинца менялась в зависимости от $[Pb^{2+}] : [X^-]$. Ксантогенат и медный купорос в камеру подавался в виде 1 % раствора. Флотация осуществлялась в слабокислой и слабощелочной области рН. Значение рН во всех экспериментах регулировалось перед подачей реагентов 5 %-м раствором HCl до рН ≈ 5 и 2 %-м раствором NaOH до рН ≈ 8 . Результаты флотационных экспериментов (выход цинкового пенного продукта) приведены на рис. 1.

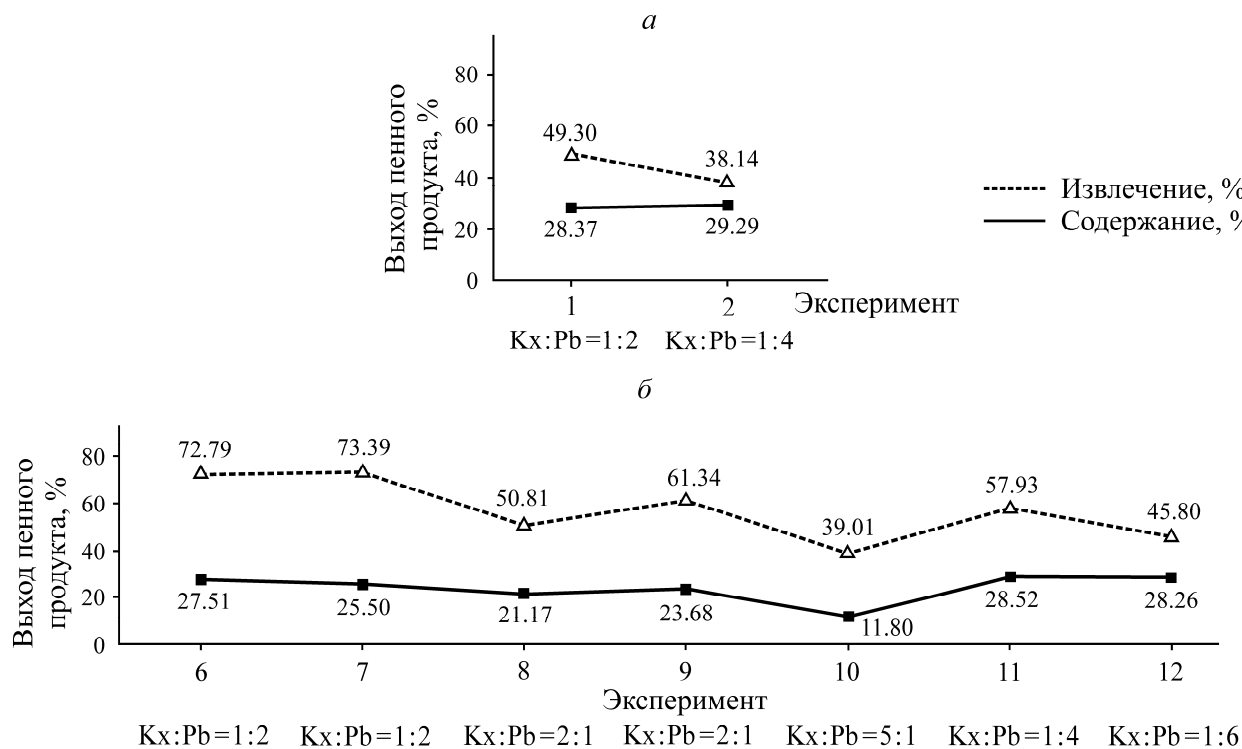


Рис. 1. Зависимость флотации цинка бутиловым ксантогенатом калия с активатором (ионами свинца): а — от соотношения их концентраций при рН 5; б — от порядка подачи реагентов и соотношения их концентраций при рН 8

В следующих флотационных экспериментах менялась концентрация бутилового ксантогената: в экспериментах 1–3 она составила $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. Молярное соотношение $Kx:Pb = 20:1$ (в избытке ксантогенат), pH во всех случаях регулировался перед подачей реагентов 5 %-м раствором HCl до $pH \approx 5$. Результаты приведены на рис. 2.

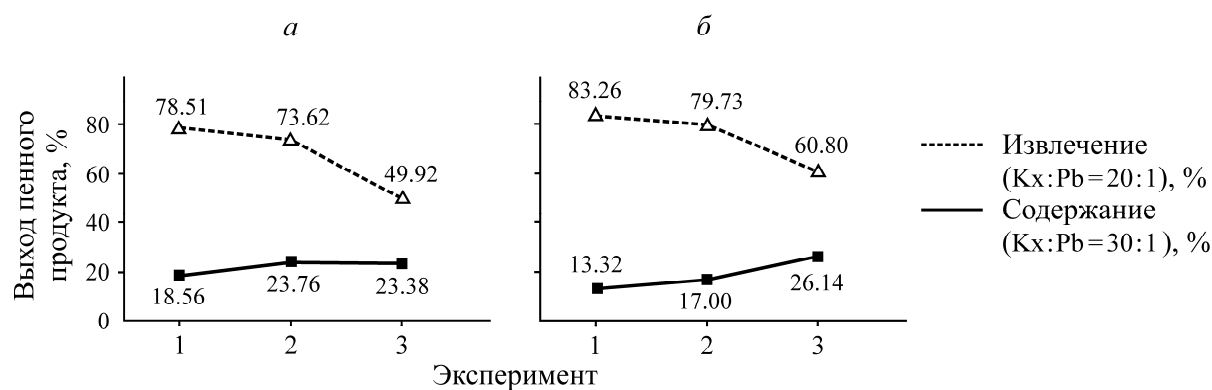


Рис. 2. Показатели флотации цинка бутиловым ксантогенатом калия с активатором (ионами свинца) в зависимости от pH: 5.20, 5.13, 5.14 (а); 9.06, 9.10, 9.85 (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В [10, 18] указывалось, что за флотацию сфалерита в кислой области (pH 3–6) ответственен ион Pb^{2+} , на < 25 % замещающий цинк в кристаллической решетке и реагирующий с ксантогенатом X. Более труднорастворимое соединение ксантогенат свинца гидрофобизирует минеральную поверхность. Согласно механизму работы физически сорбируемого собирателя, одной гидрофобизации целевого минерала недостаточно для его флотации. Необходимо дополнительное образование или выделение на гидрофобизированную поверхность сфалерита поверхностно-активных соединений типа Pb_nX_m , наличие которых установлено в [24]. Указанные соединения закрепляются на минерале физически, содержат свинец и ксантогенат преимущественно в нестехиометрическом соотношении, обладают поверхностной активностью применительно к границе раздела “газ–жидкость” [34]. Их основная функция не гидрофобизация минеральной поверхности, а снятие кинетического ограничения образованию флотационного контакта. Флотируемость активированного свинцом сфалерита в кислой области pH несколько ниже его флотируемости в щелочном диапазоне pH (см. рис. 1) [36]. Снижение флотируемости в кислой области pH подтверждено экспериментально в [34]. Скорость растекания по поверхности воды соединений Pb_nX_m , приготовленных при pH раствора < 6, меньше скорости растекания этих соединений, приготовленных в щелочной области pH. Уменьшение отношения концентраций катионов свинца к анионам ксантогената повышает скорость растекания продуктов их взаимодействия. Следовательно, растет извлечение сфалерита в концентрат (рис. 1, эксперименты 1 и 2).

Увеличенное соотношение ксантогенат/свинец повышает скорость растекания пленки соединений Pb_nX_m . В эксперименте 1 (рис. 2а) концентрации компонентов указывают на быстрое образование осадков [28]. Высокое извлечение обусловлено достаточным количеством физически сорбируемого собирателя на поверхности сфалерита. В эксперименте 2 извлечение снизилось, что связано с меньшей плотностью сорбции физически закрепившегося собирателя.

Эксперимент 3 выполнялся при концентрациях, указывающих на возможность образования осадков, без визуального их обнаружения. Флотационная активность физически сорбируемого собирателя зависит от скорости его растекания по границе раздела “газ – жидкость”, которую можно найти на основании анализа формулы [17]:

$$V = k \frac{\partial \sigma}{\partial C} \Delta C,$$

где высокая скорость растекания возможна при достаточной разности концентраций собирателя на минеральной частице и пузырьке. Высокая растворимость соединений “ксантогенат – свинец” не позволяет получить осадков на поверхности сфалерита. Низкое извлечение сфалерита в эксперименте 3 обусловлено малым градиентом концентраций продуктов взаимодействия ксантогената со свинцом.

Активация флотации кварца свинцом в данной области pH не привела к его извлечению в концентрат [27]. Нахождение ионов Pb^{2+} и образование нестехиометрического соединения Pb_nX_m в пульпе недостаточно для флотации минерала. В кислой среде катионы Pb^{2+} не закрепляются на положительно заряженных диссоциированных силанольных группах кварца. В слабокислой среде силанольные группы гидратированы. Следовательно, продукты взаимодействия свинца и собирателя Pb_nX_m не могут закрепиться на гидрофильной поверхности кварца. Согласно эксперименту, активация флотации кварца при $pH < 6$ не реализуется, что подтверждено в [28]. Атомно-силовая съемка не установила наличие свинца и ксантогената на поверхности кварца при pH 4.

В [18] утверждается, что активация флотации сфалерита в умеренно щелочных условиях аналогична активации флотации кварца Pb [27]. При $pH \geq 6$ начинается гидролиз ионов свинца, образуются первые гидроксиды свинца $Pb(OH)^+$, выделяемые на отрицательно заряженных группах SiO^- кварца [37]. Происходит гидрофобизация его поверхности по схеме $Si-O-Pb-X$. На гидрофобизированную поверхность минерала выделяются основные ксантогенаты свинца $Pb(OH)(AX)_{aq(или s)}$. Возможно также выделение поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость” соединений типа Pb_nX_m . Скорость выделения свинца в щелочной области pH больше, чем в кислой, но процент ионного обмена меньше.

Гидрофобизация поверхности сфалерита происходит по схеме $SZn-O-Pb-X$. На гидрофобизированную поверхность сфалерита выделяются основные ксантогенаты свинца $Pb(OH)(BX)$ и ионно-молекулярные ассоциаты “ксантогенат ион – основной ксантогенат свинца”. Ионно-молекулярные ассоциаты обладают поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”.

Увеличение скорости выделения свинца в щелочной области pH и образование поверхностно-активных ионно-молекулярных ассоциатов объясняет повышение извлечения сфалерита в слабощелочной области pH по сравнению со слабокислой (см. рис. 1). Повышение pH пульпы изменяет состав коллоидных частиц. Продукты Pb_nX_m будут замещаться ассоциатами “ксантогенат ион – основной ксантогенат свинца”, обладающими большей поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Дальнейшее повышение pH (> 10) снизит поверхностную активность смеси. В промежуточной области (pH 6 – 7) депрессия флотации сфалерита обусловлена перестройкой коллоидов Pb_nX_m на минеральной поверхности собирателя в соединения $Pb(OH)(X)$ и замещениями ими Pb_nX_m .

Эксперименты показали, что флотуемость цинка значительно больше в случае превышения мольной концентрации активатора мольной концентрации ксантогената (рис. 1б, эксперименты 6, 7 по сравнению с 8, 9). Это не соответствует высокой флотуемости кварца в диапазоне pH 5.5–9.5, когда расход ксантогената составил $1 \cdot 10^{-4}$ М, активатора — $1 \cdot 10^{-5}$ М [26].

Для понимания причин неравенства соотношений концентраций ксантогената и свинца, при которых достигается высокое извлечение и скорость растекания их смеси, следует учесть следующее. Во-первых, активной во флотационном отношении формой свинца является $Pb(OH)^+$. Его содержание в растворе в результате гидролиза меняется. Например, при концентрации $4.8 \cdot 10^{-4}$ М содержание $Pb(OH)^+ \sim 52\%$ [18]. Во-вторых, часть активатора формирует гидрофобное покрытие сфалерита по схеме $SZn-O-Pb-X$ [18]. В-третьих, нельзя исключить конкуренцию минералов, находящихся в пульпе, за активирующие ионы. В [27] выполнялась мономинеральная флотация, а эксперименты выполнены на цинковой руде.

Полученные результаты флотации сфалерита не соответствуют и экспериментальным данным [34]. Растекание продуктов взаимодействия, приготовленных при pH 9, по поверхности воды отсутствует при увеличенных отношениях концентраций ионов свинца к ксантогенату ($Pb^{2+}:Kx^- = 1:1$ и $1:2$). Уменьшение мольного отношения $Pb^{2+}:Kx^-$ до $1:50$ повысило скорость их растекания до 32.3 см/с. Увеличение отношения концентраций катионов свинца к анионам ксантогената до $6:1$ (как и в кислой среде) снизило скорость растекания и привело к росту времени индукции, что соответствует эксперименту 12 (рис. 1б).

Причины несовпадения значений $Pb^{2+}:Kx^-$, при которых достигаются максимальная скорость растекания продуктов взаимодействия собирателя с активатором и извлечение сфалерита, заключаются в следующем. Первое, значительная часть активирующего металла сорбируется минералами вмещающих пород. Вторая причина объясняется на примере флотации несulfидных минералов с применением короткоцепочечных спиртов или карбоновых кислот. Собирательная активность этих соединений незначительна, для удовлетворительной флотации необходимы концентрации до 10^{-2} моль/л. Низкая собирательная активность определяется высокой растворимостью и отсутствием физически сорбируемого собирателя на минеральной поверхности. В момент прорыва прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек, разность концентраций физически закрепившегося собирателя на указанных объектах недостаточна для создания потока пленки спиртов или карбоновых кислот. В то же время нанесение короткоцепочечных спиртов или кислот на поверхность воды приводит к высокой скорости их растекания (> 40 см/с). Предположим, что продукты взаимодействия с малым отношением $Pb^{2+}:Kx^-$ по своим тензометрическим и собирательным параметрам соответствуют короткоцепочечным кислотам и пенообразователям. Их собирательная активность увеличится при соответствующих концентрациях. Существует определенное соотношение концентраций активатора и собирателя, при которых ассоциаты “ксантогенат ион – основной ксантогенат свинца” сорбируются в достаточном количестве и растекаются с требуемой скоростью, необходимой для сокращения времени индукции.

Если ксантогенат подается первым, то флотуемость цинка несколько больше, что подтверждает гипотезу о конкуренции минералов за активирующие ионы: вероятность образования соединений “катион – ксантогенат” и “гидроксид – ксантогенат” увеличивается (рис. 1б, сравнение экспериментов 6, 7 с 8, 9). Концентрации ксантогената и активатора в экспериментах 6 и 7 указывают на образование основных ксантогенатов свинца и появление слабой мутности, согласно [28]. Аналогичный результат получен в эксперименте 11. В экспериментах 8

и 9 концентрация свинца уменьшилась в 2 раза, что привело к сокращению концентрации основных ксантогенатов свинца и снижению извлечения сульфида цинка. Бóльшее снижение концентрации свинца в эксперименте 10 обусловило значительное снижение извлечения сфалерита. Уменьшенное соотношение мольных концентраций ($Pb^{2+} : Kx^- \leq 1 : 2$) снижает извлечение сфалерита в концентрат, что указывает на недостаток ионов свинца (рис. 1б, эксперименты 8, 10). Изменение соотношения концентраций выполнялось за счет снижения расхода Pb^{2+} . Этот результат коррелирует со снижением флотуемости кварца в щелочной области pH при повышенном содержании ксантогената [27]. Снижение флотуемости объясняется тем, что практически весь добавленный свинец осаждается в виде ксантогената свинца, в результате чего в системе отсутствует ион $PbOH^+$. В эксперименте 12 увеличение концентрации свинца привело к получению растворимых продуктов взаимодействия и выходу их из области образования осадков, согласно [28]. Отсутствие физически сорбируемых осадков на минеральной поверхности понизило извлечение требуемого компонента.

ВЫВОДЫ

Ионообменная модель и ее развитие (электрохимическая модель активации флотации сфалерита свинцом) не получили достаточных доказательств их достоверности. Предложена модель активации флотации сфалерита на основе механизма работы физически сорбируемого собирателя, согласно которой флотация обусловлена снятием кинетического ограничения образованию флотационного комплекса.

Существует определенное соотношение мольных концентраций свинца и собирателя, при котором наблюдается повышенная флотуемость сфалерита или непреднамеренная активация его флотации. Высокое извлечение сфалерита из руды Турунтаевского месторождения в слабощелочной области pH наблюдается при подаче реагентов в стехиометрическом отношении мольных концентраций $Pb : X = 2 : 1$. Данное соотношение мольных концентраций зависит от сорбции металла активатора минералами вмещающих пород, гидролиза собирателя, предварительной гидрофобизации поверхности сфалерита по схеме $SZn - O - Pb - X$.

Найдена причина несоответствия соотношений концентраций $Pb^{2+} : Kx^-$, при которых достигается высокая скорость растекания продуктов взаимодействия активатора с собирателем, нанесенных на поверхность воды, и максимальная флотуемость сфалерита.

Качественное отделение сульфидов от сфалерита заключается в выполнении флотации вне установленного диапазона соотношения мольных концентраций активатора и собирателя, при которых достигаются высокие извлечения цинка. Наиболее селективная флотация сопутствующих сульфидов цветных металлов наблюдается при $Kx : Pb = 5$ (при недостатке активатора).

В слабокислой области pH извлечение активированного свинцом сфалерита связано с образованием коллоидов Pb_nX_m , содержащих свинец и ксантогенат в нестехиометрическом соотношении. Коллоиды обладают поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость” и снимают кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basilio C. I., Kartio I. J., and Yoon R.-H. Lead activation of sphalerite during galena flotation, *Miner. Eng.*, 1996, Vol. 9, No. 8. — P. 869–879.
2. Trahar W. J., Senior G. D., Heyes G. W., and Creed M. D. The activation of sphalerite by lead — a flotation perspective, *Int. J. Miner. Proc.*, 1997, Vol. 49. — P. 121–148.

3. **Finkelstein N. P.** The activation of sulphide minerals for flotation: A review, *Int. J. Miner. Proc.*, 1997, Vol. 52. — P. 81–120.
4. **Finkelstein N. P. and Allison S. A.** The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulphide: A review, *Am. Institute Min., Metal. Petrol. Eng.*, 1976. — P. 414–451.
5. **Moslemi H. and Gharabaghi M.** A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process, *J. Industrial Eng. Chemistry*, 2017, Vol. 47. — P. 1–18.
6. **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 Surf., Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, Vol. 279. — P. 96–104.
7. **Ralston J. and Healy T. W.** Activation of zinc sulphide with CuII, CdII and PbII. I. Activation in weakly acidic media, *Int. J. Miner. Proc.*, 1980, Vol. 7. — P. 175–201.
8. **Ralston J. and Healy T. W.** Activation of zinc sulphide with CuII, CdII and PbII: II. Activation in neutral and weakly alkaline media, *Int. J. Miner. Proc.*, 1980, Vol. 7. — P. 203–217.
9. **El-Shall H. E., Elgillani D. A., and Abdel-Khalek N. A.** Role of zinc sulfate in depression of lead-activated sphalerite, *Int. J. Miner. Proc.*, 2000, Vol. 58. — P. 67–75.
10. **Liu J., Ejtemaei M., Nguyen A. V., Wen S., and Zeng Y.** Surface chemistry of Pb-activated sphalerite, *Miner. Eng.*, 2020, Vol. 145. — 106058.
11. **Steele H. M., Wright K., and Hillier I. H.** A quantum-mechanical study of the (110) surface of sphalerite (ZnS) and its interaction with Pb²⁺ species, *Phys. Chem. Miner.*, 2003, Vol. 30. — P. 69–75.
12. **Antonićević M. M., Dimitrijević M. D., Serbula S. M., Dimitrijević V. L. J., Bogdanović G. D., and Milic S. M.** Influence of inorganic anions on electrochemical behaviour of pyrite, *Electroch. Acta*, 2005, Vol. 50. — P. 4160–4167.
13. **Bessiere J., Chlihi K., Thiebaut J. M., and Roussy G.** Dielectric study of the activation and deactivation of sphalerite by metallic ions, *Int. J. Miner. Proc.*, 1990, Vol. 28. — P. 1–13.
14. **Morey M. S.** Improving galena/sphalerite selectivity at Hellyer: The lead activation of sphalerite, mechanisms and solutions, Ph.D. thesis, University of South Australia, Australia, 1998.
15. **Buckley A. N. and Woods R.** An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite, *Aust. J. Chem.*, 1984, Vol. 37. — P. 2403–2413.
16. **Allison S. A., Goold L. A., Nicol M. J., and Granville A. A.** Determination various solution, products of the products of reaction between sulfide minerals and aqueous xanthate and a correlation of the with electrode rest potentials, *Metal. Transact.*, 1972, Vol. 3. — P. 2613–2618.
17. **Chen J-H., Li Y-Q., Lan L-H., and Guo J.** Interactions of xanthate with pyrite and galena surfaces in the presence and absence of oxygen, *J. Industrial Eng. Chem.*, 2014, Vol. 20. — P. 268–273.
18. **Rashchi F., Sui C., and Finch J. A.** Sphalerite activation and surface Pb ion concentration, *Int. J. Miner. Proc.*, 2002, Vol. 67. — P. 43–58.
19. **Patrick R. A. D., Charnock J. M., England K. E. R., Mosselmans J. F. W., and Wright K.** Lead sorption on the surface of ZnS with relevance to flotation: A fluorescence reflexafs study, *Miner. Eng.*, 1998, Vol. 11, No. 11. — P. 1025–1033.
20. **Houot R. and Raveneau P.** Activation of sphalerite flotation in the presence of lead ions, *Int. J. Miner. Proc.*, 1992, Vol. 35. — P. 253–271.
21. **Абрамов А. А., Куляшов Ю. Г., Штойк Г. Г.** Роль активатора при флотации сульфидов цинка // Обогащение руд. — 1977. — № 4 (132). — С. 21–31.
22. **Leja J.** Surface chemistry of froth flotation, Plenum Press, New York, 1982. — 757 p.
23. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М., СПб., 1993. — 206 с.

24. **Абрамов А. А.** Требования к выбору и конструированию селективных реагентов-собирателей. Ч. 1. Теоретические основы выбора селективных реагентов-собирателей // Цв. металлы. — 2012. — № 4. — С. 17–20.
25. **Vorobyev S. A.** Colloidal and immobilized nanoparticles of Lead xanthates, Am. Chem. Society, ACS Omega, 2019, Vol. 4, 7. — P. 11472–11480.
26. **Кондратьев С. А.** Подходы к выбору флотационных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. — 2022. — № 5. — С. 109–124.
27. **Fuerstenau M. C., Miller J. D., and Pray R. E.** Metal ion activation in xanthate flotation of quartz, Soc. Min. Eng., 1965, Vol. 232. — P. 359–365.
28. **Sheikh N. and Leja J.** Stability of lead ethylxanthate in aqueous systems, Trans. AIME, 1973, Vol. 254. — P. 260–264.
29. **Liu B., Wang X., Dua 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. Miner. Proc., 2016, Vol. 151. — P. 33–39.
30. **Natarajan R. and Nirdosh I.** New collectors for sphalerite flotation, Int. J. Miner. Proc., 2006, Vol. 79. — P. 141–148.
31. **Rao S. R.** Xanthates and related compounds, M. Dekker, New York, 1971. — 504 p.
32. **Poling G. W.** Reactions between thiol reagents and sulphide minerals. In: M. C. Fuerstenau (Editor), Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1. A.I.M.E., New York, 1976. — P. 334–363.
33. **Hamilton I. C. and Woods R.** Surfactant properties of alkyl xanthates, Int. J. Miner. Proc., 1986, Vol. 17. — P. 113–120.
34. **Кондратьев С. А., Бурдакова Е. А., Коновалов И. А.** О собирательной способности физически сорбируемых ассоциатов “ксантогенат ион–диксантогенид” // ФТПРПИ. — 2016. — № 3. — С. 123–133.
35. **Кондратьев С. А., Коновалов И. А.** Влияние физической формы сорбции собирателя на флотацию галенита ксантогенатом в присутствии ионов Pb^{2+} // ФТПРПИ. — 2023. — № 4. — С. 118–129.
36. **Özün S. and Ergen G.** Determination of optimum parameters for flotation of galena: effect of chain length and chain structure of xanthates on flotation recovery, Am. Chem. Society Omega, 2019, Vol. 4, No. 1. — P. 1516–1524.
37. **Кожевникова Н. С., Садовников С. И., Урицкая А. А., Гусев А. И.** Гомогенные и гетерогенные ионные равновесия свинца в водных растворах // Химия и химическая технология. — 2012. — № 3. — Т. 55. — С. 13–18.

Поступила в редакцию 20/IV 2025

После доработки 15/V 2025

Принята к публикации 16/V 2025