



**ВЛИЯНИЕ ОСАДКОВ КСАНТОГЕНАТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНОЙ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ**

Т. Г. Гаврилова

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

Исследована возможность активации свинцово-цинковой руды продуктами нестехиометрического взаимодействия бутилового ксантогената калия с солями тяжелых металлов. Установлено, что меняя соотношение компонентов, можно регулировать собирательные свойства полученных смесей. Для оценки их активационной эффективности использован критерий “мощности поверхностного потока” пленки производных продуктов собирателя на границе раздела “газ–жидкость”. Предложен механизм, раскрывающий причины изменения показателей флотации при использовании осадков ксантогенатов различных металлов.

Флотация, ксантогенаты, сульфидные руды, осадки ксантогенатов, физическая форма сорбция, активация, соли тяжелых металлов

**INFLUENCE OF HEAVY METAL XANTHATE PRECIPITATION
ON FLOTATION INDICES OF SULPHIDE LEAD ZINC ORE**

T. G. Gavrilova

*Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
E-mail: gavrilova.t.g@mail.ru, Krasny pr. 54, Novosibirsk 630091, Russia*

The possibility of activation of lead-zinc ore by products of non-stoichiometric interaction of potassium butyl xanthate with heavy metal salts is investigated. It is possible to regulate the collecting properties of the mixtures obtained by changing the ratio of components. To assess their activation efficiency, the criterion of “surface flow power” of the film of collector derivatives at the gas-liquid interface was used. A mechanism is proposed to reveal the causes of changes in flotation indices when using xanthate precipitates of various metals.

Flotation, xanthate, sulphide ores, xanthate precipitates, physical form of sorption, activation, heavy metal salts

Вовлечение в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава ведет к поиску форм флотационного реагента, способных сообщить минералу флотируемое состояние. Существующие способы выбора реагентов-собирателей и активаторов сульфидной флотации основаны на термодинамических и электрохимических представлениях. Несмотря на широкую применимость данных подходов они не в состоянии объяснить возможность активации флотации сфалерита осадками ксантогената цинка [1] или ионами двухвалентного железа [2], причины флотируемости минерала металлом-активатором, у которого растворимость сульфида больше или наоборот слабые активационные свойства металла-активатора, сульфид которого обладает меньшей растворимостью по отношению к флотируемому минералу [3]. Также данные подходы не раскрывают причины флотируемости минерала при отсутствии проводимости его поверхностного слоя для ряда металлов-активаторов [4].

Известно, что в зависимости от концентрации в пульпе ионы тяжелых металлов могут выступать как активаторами, так и депрессорами флотации. Ввиду вышесказанного интерес представляют работы по исследованию влияния стехиометрического соотношения между ксантогенатом щелочного металла и солями тяжелых металлов.

Представленные в работе [5] результаты свидетельствуют о том, что в момент достижения стехиометрии между сульфгидрильным собирателем и сульфатом меди, видимые ассоциаты частиц осадка наблюдаются у всех рассматриваемых собирателей с числом углерода в радикале, равным 2. Автором выдвинуто предположение, что адгезия коллоидных гидрофобных осадков бутилового ксантогената меди на поверхности минералов снижает селективность разделения сульфидных минералов за счет неселективного налипания.

Авторами [6] исследованы реакции образования наноразмерных частиц ксантогенатов меди в условиях, близких к флотационным. Результаты исследования влияния молярного отношения реагентов на гидродинамический диаметр частиц получаемых авторами гидрозолей показали, что большой избыток ионов меди снижает стабильность гидрозолей и приводит к образованию осадка. Вблизи стехиометрического отношения реагентов обнаружено резкое увеличение гидродинамического диаметра частиц, а при избыточной концентрации ксантогената наблюдается стабилизация зелей и гидродинамический диаметр частиц составляет менее 80 нм для всех рассматриваемых в работе ксантогенатов, за исключением этилового. В ходе спектральных исследований обнаружено, что при увеличении количества меди свыше стехиометрического максимума, характерные для ксантогената, исчезают и наблюдается появление новых полос, которые в литературе связывают с поглощением диксантогенида.

Частицы малорастворимых ксантогенатов тяжелых металлов могут влиять на гидрофобные свойства поверхности минерала и, возможно, участвовать в разрушении пленки воды на границе минерал – вода – пузырек воздуха. Свежеобразованные осадки ксантогената и металла-активатора с нарушенной стехиометрией физически сорбируются на предварительно гидрофобизированной минеральной поверхности [7]. При образовании флотационного агрегата устанавливается контакт границы раздела “газ – жидкость” с поверхностью минерала и указанные формы реагента могут способствовать удалению прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха. Растекание физически сорбируемых форм собирателя вызвано локальным поверхностным давлением, которое создается на границе раздела “газ – жидкость”.

Цель работы — изучить влияние физической формы сорбции, представленной производными продуктами нестехиометрического взаимодействия короткоцепочечного ксантогената щелочного металла с ионами тяжелых металлов, на активацию флотации свинцово-цинковой руды.

Поверхностное давление производных форм, полученных при взаимодействии бутилового ксантогената (СТО 00204168-003-2009) с сульфатом меди (ГОСТ 19347-2014), сульфатом никеля (ГОСТ 4465-2016), сульфатом цинка (ГОСТ 4174-77) и двухлористым оловом (ТУ 6-09-5393-88) рассчитывалось как разность поверхностных натяжений воды и коллоидной системы. Коллоидная система готовилась путем растворения солей перечисленных металлов и ксантогената калия при разной степени нарушенности стехиометрического соотношения. Определение поверхностного натяжения продуктов нестехиометрического взаимодействия бутилового ксантогената с солями металлов выполнялось на тензиометре LAUDA MPT C. Методом скоростной видеосъемки вычислялась скорость растекания указанных коллоидных систем по поверхности воды. Съемка осуществлялась скоростной камерой Evercam 4000-16-с. Видео записывалось с разрешением 1280 × 192 и скоростью 15000 кадров в секунду. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Мощность поверхностного потока и собирательные свойства коллоидных систем ряда тяжелых металлов

Металл	Соль Ме:КВХ	Начальная скорость, м/с	Поверхностное давление, мН/м	Мощность поверхностного потока, мНм/с	Извлечение, %	
					Pb	Zn
Никель	1:3	Коллоидная система не растекалась по поверхности границы раздела "газ – жидкость" 0.0001	1.05	— 0.00010	43.02	19.79
	1:10	0.2634	2.35	0.61899	68.55	50.23
Медь	1:3	0.1754	1.80	0.31572	80.83	74.13
	1:10	0.2287	3.30	0.75471	80.00	74.38
Цинк	1:3	0.2565	18.20	4.66830	72.23	49.89
	1:10	0.2829	8.75	2.47537	70.02	49.93
Олово	1:3	0.1860	2,40	0.44640	77.43	65.17
	1:10	0.2987	3,50	1.04545	83.57	78.77
Ксантогенат калия	—	0.1800	2.20	0.39600	57.28	33.21

Значения скоростных характеристик свидетельствуют о том, что полученные формы реагента способны вовлекать в свое движение жидкость и тем самым удалять ее из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа. Однако высокий показатель скорости растекания не всегда соответствует высоким показателям извлечения. В свою очередь при увеличении нестехиометрического соотношения между компонентами увеличивается поверхностное давление, за исключением опытов с солями цинка, для которых наблюдается обратная связь.

Результаты исследований показывают, что для оценки флотационной активности нестехиометрических растворов реагентов оценивать только скорость растекания или величину поверхностного давления недостаточно. Необходимо применить параметр — мощность поверхностного потока, который способен учитывать обе эти характеристики.

На основании полученных значений скорости растекания и поверхностного давления коллоидных систем рассчитывался критерий мощности поверхностного потока

$$N = \pi_0 Q \text{ мНм/с,}$$

где π_0 — поверхностное давление, Н/м; Q — поток коллоидной системы по поверхности воды, м²/с). Результаты расчетов показаны в табл. 1.

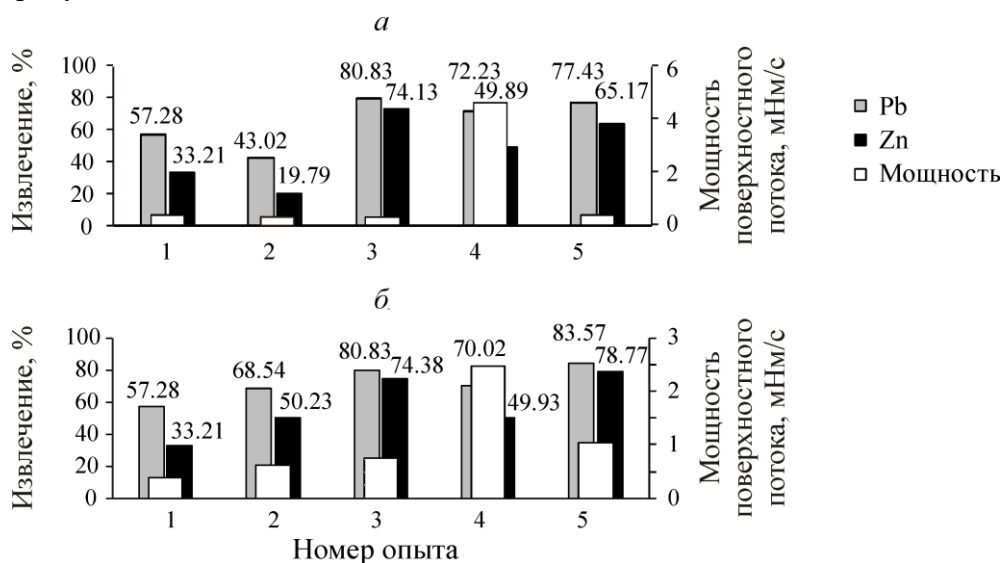
Для доказательства активации флотации по механизму работы физической формы сорбции [7] показатели флотации сопоставлялись со значением критерия мощность поверхностного потока. Флотационные эксперименты проводились на свинцово-цинковой руде Горевского месторождения. Химический состав руды приведен в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Химический состав руды Горевского месторождения, %

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
Na ₂ O	0.036	FeO	15.400	P ₂ O ₅	0.067
MgO	3.580	SiO ₂	34.500	TiO ₂	0.160
Al ₂ O ₃	3.810	Pb	5.310	S	3.700
K ₂ O	0.690	Cu	<0.010	Cd	<0.001
CaO	10.000	As	<0.001	CO ₂	15.630
MnO	1.240	Zn	4.970	—	—

Перед флотацией навеска руды (100 г) измельчалась в рольганговой мельнице при соотношении Т:Ж:Ш = 1:1:7. Крупность флотируемого материала составляла до 85 % класса – 71 мкм. Флотация выполнялась на оборудовании 189.ФЛ с объемом камеры 0.3 л при расходах бути-

лового ксантогената калия и пенообразователя Т-80 100 г/т для всех экспериментов и соотношениях в осадках 1 : 3 и 1 : 10 для каждого из металлов-активаторов (никель, медь, цинк, олово). Связь извлечения полезного компонента с величиной критерия мощности поверхностного потока показана на рисунке.



Извлечение свинца и цинка в концентрат и мощность поверхностного потока пленки собирателя в зависимости от металла-активатора: 1 — KBX; 2 — NiSO₄ : KBX; 3 — CuSO₄ : KBX; 4 — ZnSO₄ : KBX; 5 — SnCl₂ : KBX. Соотношение соль Me : KBX = 1 : 3 (а) и 1 : 10 (б)

На основании полученных результатов можно говорить о том, что показатели обогащения коррелируют со значением мощности поверхностного потока. Для ряда металлов, исследуемых в качестве активаторов (никель, олово), извлечение полезного компонента увеличивается с ростом нестехиометрического соотношения между реагентом-собирателем и солью металла, для цинка происходит обратная картина, при которой показатели извлечения хоть и незначительно, но возрастают при соотношении, близкому к стехиометрии. Результаты экспериментов показывают, что меняя соотношение компонентов, можно регулировать собирательные свойства полученных смесей. Высокие показатели активации медью обусловлены ее окислительными свойствами по отношению к ксантогенату и образованию ионно-молекулярных ассоциатов “ксантогенат – диксантоген”. Данные ассоциаты обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды и мощным поверхностным потоком пленки производных форм реагента-собирателя. Смесь ионно-молекулярных ассоциатов с ксантогенатом тяжелого металла также характеризуется высокой активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Таким образом, продукты взаимодействия ксантогената калия и сульфата меди демонстрируют высокие показатели извлечения вне зависимости от нестехиометрических соотношений.

ВЫВОДЫ

Установлена корреляционная связь извлечения ценного компонента и критерия мощность поверхностного потока для продуктов нестехиометрического взаимодействия бутилового ксантогената калия и солей металлов-активаторов. Корреляция мощности поверхностного потока с извлечением полезных компонентов доказывает, что осадки способны удалять прослойку жидкости, разделяющую пузырек газа и минеральную частицу. Взаимодействие производных форм собирателя с молекулами воды обеспечивает их растекание и требуемый поверхностный поток. Таким образом, физическая форма сорбции должна обладать определенной дифильностью и взаимодействовать с гидрофобной минеральной поверхностью и молекулами воды.

Для того чтобы физическая форма сорбции закрепилась на гидрофобизированной минеральной поверхности необходимо формирование хемосорбционного покрытия, которое появляется в результате ионообменного и электрохимического процессов. Предложенный механизм активации, основанный на работе физической формы сорбции в элементарном акте флотации способен дополнить существующие механизмы активации флотации сульфидов ионами тяжелых металлов, а также раскрыть возможные причины повышения показателей флотации сфалерита ионами цинка и различия в активационных свойствах металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Fuerstenau M. C., Clifford K., Kuhn M. C.** The role of zinc — xanthate precipitation in sphalerite flotation, *Int. J. of Min. Proc.*, 1974, vol. 1, pp. 307 – 318.
2. **Zhang Q., Rao S.R., Finch J.A.** Flotation of sphalerite in the presence of iron ions, *Colloids and Surfaces*, Amsterdam, 1992, vol. 66, pp. 81 – 89.
3. **Sutherland K. L.** Principles of Flotation, *Australas. Inst. Min. and Met.*, 1955, pp. 157 – 159.
4. **Bessiere J., Chlihi K., Thiebaut J. M., and Roussy G.** Dielectric study of the activation and deactivation of sphalerite by metallic ions, *Int. J. of Min. Proc.*, 1990, no. 28, pp. 1 – 13.
5. **Ignatkina V. A.** Investigation of the formation of precipitates of copper cations with sulfhydryl collectors, *University News, Non-ferrous metallurgy*, 2009, vol. 4, pp. 14–16. (in Russian) [Игнаткина В. А. Исследование процесса образования осадков катионов меди с сульфгидрильными собирателями // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2009. — № 4. — С. 14–16.]
6. **Mikhlin Yu .L., Vorobiev S. A., and Romanenko A. S.** Ultrafine particles in the processing of non-ferrous and rare metals ores of the Krasnoyarsk Krai., monograph, Krasnoyarsk, SFU, 2016, 108 pp. (in Russian) [Михлин Ю. Л., Воробьев С. А., Романенко А. С. Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского края: монография. — Красноярск: СФУ, 2016. — 108 с.]
7. **Gavrilova T. G.** On the issue of activation sulfide ores flotation by heavy metals xanthates precipitate, *Fundamental and Applied Mining Science*, 2019, vol. 6, no. 3, pp. 22–27. (in Russian) [Гаврилова Т. Г. К вопросу активации флотации сульфидных руд осадками ксантогенатов тяжелых металлов // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. — 2019. — Т. 6. — № 3. — С. 22–27.]