

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.4

### ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ФОРМЫ СОРБЦИИ СОБИРАТЕЛЯ НА АКТИВАЦИЮ ФЛОТАЦИИ СФАЛЕРИТА

Т. Г. Гаврилова, С. А. Кондратьев

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

Изучены механизмы активации флотации сфалерита ионами тяжелых металлов. Показано, что ионообменный и электрохимический механизмы не в состоянии объяснить экспериментальные факты: активацию флотации медных минералов ионами свинца, удовлетворительную активацию флотации сфалерита цинком, флотацию при отсутствии проводимости поверхностного слоя в случае применения серебра, ртути. Предложена гипотеза активации, основанная на механизме работы физической формы сорбции собирателя в элементарном акте флотации. Установлена возможность активации пенной флотации продуктами нестехиометрического взаимодействия ксантогената с ионами ряда тяжелых металлов. Описано влияние степени отклонения от стехиометрического соотношения концентраций ксантогената и соли металла-активатора на собирательную активность продуктов взаимодействия. Для оценки их активационной эффективности использован критерий “мощность поверхностного потока” пленки производных продуктов собирателя на границе раздела “газ – жидкость”.

*Флотация, активация, ионообменный и электрохимический механизмы, ионы тяжелых металлов, физическая форма сорбции*

DOI: 10.15372/FTPRPI20200313

В настоящее время существуют два механизма активации сфалерита. Согласно первому, предполагается, что в кислой среде активация сфалерита медью происходит по механизму ионного обмена катионов  $Zn^{2+}$  на катионы  $Cu^{2+}$  в отношении 1 : 1 [1–4]. В нейтральной и щелочной среде медь осаждается в форме гидроксидов и вследствие их неустойчивости катионы меди  $Cu^+$  замещают катионы цинка в кристаллической решетке сфалерита. Добавление ксантогената в суспензию сфалерита с измененным поверхностным слоем приводит к образованию ксантогената меди, который имеет более низкое произведение растворимости в сравнении с ксантогенатом цинка. В результате собиратель более прочно закрепляется на минеральной поверхности. Одной из первых работ по флотации сфалерита с применением солей тяжелых

металлов, в которой в качестве рабочего рассматривался ионнообменный механизм, является исследование Митрофановых [1]. В [5] изучен широкий список предполагаемых металлов-активаторов флотации и выявлено наличие некоторого параллелизма между эффективностью металла как активатора и нерастворимостью его сульфида, но не дан ответ на вопрос, определяет ли растворимость сульфида металла-активатора процесс активации. Таллий, сульфид которого имеет большую растворимость, чем сульфид цинка, активирует флотацию, а олово, сульфид которого имеет меньшую растворимость, чем сульфид цинка, не влияет на флотацию сфалерита. Поэтому сделан вывод о ненадежности применения сведений о растворимости для оценки активирующих свойств металла. Тем не менее сравнение растворимостей сульфида цинка и сульфида металла, предполагаемого активатора, является полезным критерием выбора металла-активатора.

В механизм ионного обмена не укладывается активация флотации медных минералов ионами свинца. Значительное количество  $Pb(II)$  может адсорбироваться халькопиритом, халькозином, борнитом, ковеллином [6]. Произведение растворимости сульфида свинца  $2.5 \cdot 10^{-27}$ , а  $Cu_2S$  и  $CuS$   $2.5 \cdot 10^{-48}$  и  $6.3 \cdot 10^{-36}$  соответственно. Механизм активации в этом случае может быть аналогичным [7]. В значительной степени наличие свободных валентностей на поверхности минералов, кислотно-основные свойства определяют их адсорбционные свойства.

Второй механизм активации носит электрохимический характер [8]. Это название происходит из определения механизма закрепления тиольного собирателя и его производных форм на узкозонных сульфидных минералах. Известно, что закрепление тиольного собирателя реализуется на анодных участках минерала, а на катодных происходит восстановление кислорода [9]. Роль катодной реакции сводится к снабжению анодной дырками. Процесс хемосорбции возможен при наличии на поверхности достаточного количества дырок. Во флотационной пульпе в минералах-полупроводниках это достигается изменением поверхностного электрического заряда [10]. Анодная поляризация или повышение окислительно-восстановительного потенциала пульпы приводят к образованию двойного электрического слоя на границе раздела “минерал – раствор”. На поверхности минерала появляется отрицательный заряд, а область пространственного заряда полупроводника представлена дырками валентной зоны. Результатом локализации электронов в акцептороподобных поверхностных состояниях будет изгибание границ запрещенной зоны вверх и уменьшение отношения электроны / дырки в поверхностной области твердого тела. Для достижения баланса через границу раздела “полупроводник – электролит” пройдет ток до соответствующего изменения потенциала  $\Delta\varphi_3$  поверхности и изгиба энергетических зон на величину  $e\Delta\varphi_3$ , зависящую от степени легирования полупроводника ( $\Delta\varphi_3$  — изменение потенциала в области пространственного заряда полупроводника;  $e$  — заряд электрона). Уменьшение отношения электроны / дырки обеспечит адсорбцию ксантогената [11], а затем последующее образование ксантогената металла. Согласно этому механизму, анодные участки поверхностного слоя минерала приобретают возможность акцептировать электроны. Небольшая ширина запрещенной зоны многих сульфидов позволяет поставлять новые дырки к анодным участкам полупроводника. Реализация электронно-каталитического окисления анионов собирателя приводит к их хемосорбции, а также взаимодействию образовавшихся радикалов ксантогената и генерации диксантогена [11, 12]. Методом инфракрасной спектроскопии подтверждено получение диксантогена на обработанной сульфатом меди поверхности сфалерита [13].

Электрохимический механизм закрепления производных форм собирателя выполняется не на всех сульфидах. Натуральный сфалерит является изолятором с шириной запрещенной зоны  $\sim 3.5$  эВ. Низкая электропроводность минерала ( $\sim 8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) затрудняет закрепление собирателя и исключает генерацию диксантогена по электрохимическому механизму. Высокое сопротивление не позволяет поставлять дырки к анодным участкам минерала. Можно ожидать, что медь или серебро, замещающие цинк на поверхности сфалерита, будут вводить поверхностные акцепторные состояния в запрещенную зону. Реализация электрохимического механизма и активации флотации возможна в результате уменьшения ширины запрещенной зоны в поверхностном слое сфалерита и повышения его электропроводности. Из измерений люминесценции на ZnS известно, что медь и серебро в качестве объемных легирующих примесей вводят акцепторные состояния в запрещенную зону, примерно на 1.0 и 0.6 эВ соответственно выше потолка валентной зоны [14]. Согласно [15], активация сфалерита ионами  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к формированию на минерале проводящего слоя с шириной запрещенной зоны 1.1 эВ, формированию труднорастворимого соединения тиольного собирателя с катионом меди и диксантогена. Активация сфалерита ионами тяжелого металла увеличивает проводимость поверхностного слоя минерала-изолятора [16].

Возможность активации флотации минералов ионами тяжелых металлов не всегда объясняется формированием проводящего слоя и реализацией электрохимического механизма. Ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и т. д. удовлетворительно активируют сфалерит [16, 17]. В [18] измерениями диэлектрической проницаемости суспензии доказана повышенная проводимость поверхностного слоя сфалерита при активации его медью. Диэлектрические измерения относительно ZnS, активированного  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ , показывают, что поверхностный слой ZnS сохраняет свое состояние изолятора [18]. Непроводимость сфалерита, активированного  $\text{Hg}^+$ , согласуется с изолирующими свойствами красной киновари, которая появляется на поверхности. Сульфид серебра с нестехиометрической структурой ведет себя аналогично [18]. Нитрат серебра — хороший активатор в нейтральной и удовлетворительный — в кислой области pH. Такими же свойствами обладает ртуть. Следовательно, электрохимический механизм не может объяснить активацию флотации сфалерита ионами ртути и серебра, образование диксантогена в этом случае невозможно.

Известно, что пирит (ширина запрещенной зоны 0.9 эВ) и пирротин имеют хорошую проводимость, но активация этих минералов ионами  $\text{Cu}^{2+}$  применяется в практике флотации [19]. Об активации флотации пирита цинком сообщается в [20]. Производство активности этилового ксантогенат цинка равно  $4.9 \cdot 10^{-9}$ , этилового ксантогената двухвалентного железа составляет  $8 \cdot 10^{-8}$  [21]. В электрохимический механизм не укладывается активация флотации медных минералов ионами свинца. Сульфиды меди и свинца имеют удовлетворительную проводимость.

В [8] предложен электрохимический механизм закрепления  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности сфалерита при разных концентрациях кислорода. На анодных участках сфалерита возможно образование  $\text{S}^0$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{S}_x\text{O}_y^{2-}$ , на катодных — восстановление  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}_2$ . Предполагается, что сфалерит обладает удовлетворительной электропроводностью. Такое объяснение закрепления меди не согласуется с причиной необходимости активации флотации сфалерита, которая заключается в сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и повышении проводимости минерала. Выполнение этих требований позволяет реализовать электрокаталитическое образование радикалов ксантогената и генерацию диксантогена на поверхности минерала. Отсутствие диксантогена объясняется широкой запрещенной зоной минерала и невозможностью осуществления электрохимического получения диксантогена и предполагаемого электрохимического закрепления меди.

В [22] методом EXAFS спектроскопии изучено закрепление свинца на поверхности сфалерита и показано, что в слабокислой области pH образуется связь Pb–O. Результаты компьютерного моделирования подтвердили: Pb не проникает в кристаллическую решетку минерала, что объясняет закрепление свинца через кислород. Предложена модель закрепления тиольного собирателя на поверхности сфалерита Zn–O–Pb–S<sub>2</sub>. Она коренным образом отличает механизм активации сфалерита Pb от электрохимического механизма его активации Cu. Формирование связи Pb–O при активации сфалерита ионами свинца также установлено в [23]. Из экспериментальных фактов следует, что не только увеличение проводимости поверхностного слоя сульфида или применение металла-активатора с меньшей растворимостью, чем сульфид цинка, но и другие причины обуславливают активацию флотации сульфидов ионами тяжелых металлов.

Отсутствие связи проводимости поверхностного слоя минерала с его флотируемостью отмечено и в других работах. Флотируемость сфалерита наблюдается при активации минерала ионами цинка (рис. 1а). В [24] изучено влияние адсорбции этилового, изо-пропилового, изобутилового, амилового и гексилового ксантогенатов на флотацию сфалерита. В отсутствие активирующих ионов для флотации сфалерита необходимо осаждение на минеральную поверхность ксантогената цинка. Ксантогенат сорбируется на сфалерит в две стадии. Первоначально происходит хемосорбция собирателя, затем на углеводородных фрагментах хемосорбированного реагента фиксируется ксантогенат цинка в молекулярной форме.

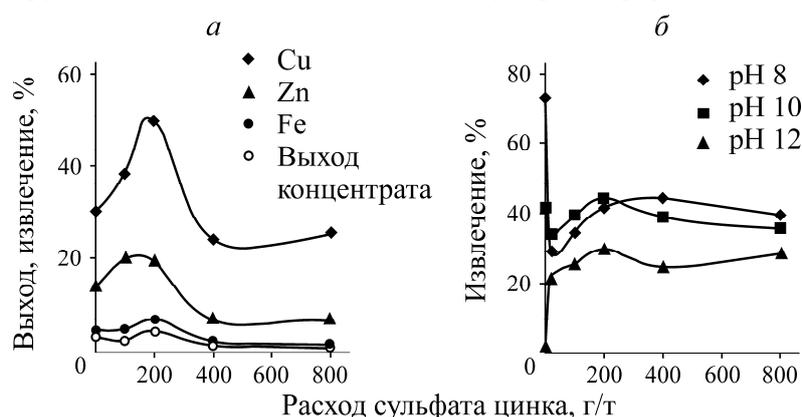


Рис. 1. Зависимость выхода и извлечения меди, цинка и железа от расхода сульфата цинка (а) и извлечение пирита в зависимости от расхода сульфата цинка при pH 8–12 (б) [20, 25]

Работ по изучению влияния количества металла-активатора на извлечение сфалерита немного. При этом не доказано, что для флотации короткоцепочечными ксантогенатами необходим монослой или полислойное покрытие сульфидом металла-активатора. В [14] показано, что для флотации достаточно менее одного условного монослоя меди. В [26] установлено, что значительный эффект от применения меди достигается при покрытии 0.1 % условного монослоя и максимальный эффект при 2 % и выше. Для активации флотации сульфидов меди, цинка и железа требуется определенное количество сульфата цинка (рис. 1а) [25]. При малых расходах бутилового ксантогената (10 г/т руды) и загрузке сульфата цинка < 400 г/т руды последний является активатором флотации меди, цинка и в незначительной степени пирита. Увеличение концентрации активатора снижает флотируемость минералов. Флотация выполнялась в известковой среде (pH 8–10).

Медь, цинк и железо активируют флотацию пирита при определенных расходах металлов (рис. 1б) [20]. Повышение расхода металлов сверх критического значения приводит к снижению их эффективности как активаторов. В [27] отмечается существование критического

уровня концентрации сульфата меди, при котором достигается максимальное извлечение сфалерита. Дальнейшее увеличение концентрации меди приведет к снижению извлечения. Снижение флотуемости для крупных частиц проявляется более заметно с увеличением расхода  $\text{CuSO}_4$ . Объясняется снижение флотуемости крупных частиц уменьшением гидрофобности минеральной поверхности. Предложенное объяснение нельзя признать убедительным — режим флотации (рН, расход  $\text{CuSO}_4$  и ксантогената) остался без изменений.

Повышение концентрации сульфата меди свыше  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л приводит к подавлению флотации сфалерита [3]. 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 позволяет достигнуть полного извлечения минерала при различных концентрациях ионов меди и рН 8. Подавление флотуемости сфалерита описано в [16], но объяснение возникающему эффекту не предложено. В [28] показан механизм подавления флотации при превышении расхода металла-активатора определенного предела, обусловленного потерей флотационной активности осадками ксантогенатов тяжелых металлов.

Одной хемосорбции сульфгидрильного собирателя недостаточно для флотации [29]. Соединения металла с анионом сульфгидрильного реагента являются такими же собирателями, как, например, диксантоген. Ксантогенат металла (маталлсурфактант) либо диксантоген, образующийся на границе раздела сред “твердое – жидкость”, должны адсорбироваться на первом слое хемосорбированного собирателя. Образование диксантогена — не обязательное условие флотации. Флотация, точнее прилипание порошка галенита к пузырькам газа, наблюдалась в [30] при потенциалах примерно на 100 мВ ниже обратимого потенциала образования диксантогена, но этот потенциал был выше потенциала, необходимого для образования ксантогената свинца.

Аналогичные выводы изложены в [31]. На основе анализов ИК-спектров считается, что в системе “галенит – вода – ксантогенат” физически сорбированной формой является ксантогенат свинца  $\text{PbX}_2$  в молекулярной форме. Первый монослой представлен ксантогенатом свинца, сформировавшимся в результате обменной реакции между ксантогенат-ионом и сульфид-ионом. Последующие слои, дополнительно гидрофобизирующие поверхность, образованы ксантогенатом свинца в молекулярной форме. Экспериментально установлено наличие молекулярных форм сорбции собирателя на минерале во флотационной системе и зависимость флотуемости минерала от его растворимости, т. е. содержания ионов свинца в растворе. Полученный результат объясняет различие во флотуемости образцов галенита в идентичных условиях и при одинаковом расходе ксантогената.

В [7] исследовалась флотация амиловым ксантогенатом кварца, активированного нитратом свинца, и выполнена атомно-силовая микроскопия продуктов взаимодействия кварца с ионами свинца и обработанного свинцом кварца с последующим добавлением ксантогената. Съемка показала наличие на поверхности кварца островков гидроксидов свинца, а после добавления ксантогената — островков ксантогената металла. Установлено увеличение краевого угла смачивания до  $93^\circ$  на минеральной поверхности. Второй способ подачи реагентов заключался в одновременной загрузке ксантогената и активатора. Количество ксантогената и металла-активатора ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  М) одинаково, время активации коллоидной системы 20 мин. При таком способе подачи реагентов краевой угол смачивания минеральной поверхности уменьшился до  $65^\circ$ .

Согласно механизму работы физически сорбированных форм собирателя, повышенную флотационную активность имеют свежееобразованные осадки ксантогената и металла-активатора с нарушенной стехиометрией. Таким образом приготовленная коллоидная система влияет на флотуруемость. Данные островки ксантогената металла могут локально гидрофобизировать минеральную поверхность и существенно сократить время индукции.

В [29, 31] экспериментально доказано наличие и необходимость для флотации сульфидов ксантогената металла в молекулярной форме. Обзор литературы показал, что разные по природе диксантоген и ксантогенат тяжелого металла являются физически сорбируемыми формами и ими выполняется одна и та же функция в образовании флотационного контакта.

Ионообменный и электрохимический механизмы активации не могут объяснить активацию флотации сульфидов меди, цинка и железа сульфатом цинка, слабо выраженные свойства металла-активатора у никеля и олова. В связи с широким практическим применением процесса активации для повышения эффективности флотации ряда минералов требуется дальнейшее его исследование. Цель настоящей работы — изучение влияния физической формы сорбции, представленной производными продуктами нестехиометрического взаимодействия ксантогената с ионами тяжелых металлов, на активацию флотации сфалерита.

#### МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Экспериментально определялось 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), двухлористым оловом (ТУ 6-09-5393-88). Коллоидная система готовилась растворением 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. Поверхностное давление рассчитывалось как разность поверхностных натяжений воды и коллоидной системы. Вычислялась скорость растекания указанной коллоидной системы по поверхности воды методом скоростной съемки на установке, представленной в [32]. Съемка осуществлялась скоростной камерой evercam 4000-16-с. Видео записывалось с разрешением  $1280 \times 192$  и скоростью 15000 кадров в секунду.

Флотационные эксперименты проводились на свинцово-цинковой руде Горевского месторождения. Химический состав руды приведен в табл. 1. Перед флотацией навеска руды (100 г) измельчалась в рольганговой мельнице при соотношении Т : Ж : Ш = 1 : 1 : 7. Крупность флотуемого материала составляла до 85 % класса – 71 мкм. Флотация выполнялась во флотационной машине 189.ФЛ с объемом камеры 0.3 л при расходах бутилового 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).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав руды Горевского месторождения, %

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

Скорость растекания производных форм собирателя пропорциональна градиенту поверхностного натяжения  $P = \partial\sigma / \partial x$  ( $x$  — ось на поверхности раздела двух жидкостей, направленная в сторону растекания жидкости с меньшим поверхностным натяжением по жидкости с большим поверхностным натяжением). Градиент поверхностного натяжения можно разложить на два сомножителя:  $P = (\partial\sigma / \partial c)(\partial c / \partial x)$ , где  $\partial\sigma / \partial c$  — поверхностная активность производных форм реагента-собирателя,  $\partial c / \partial x$  — градиент концентрации в направлении движения пленки указанных форм. Учитывая, что скорость растекания пропорциональна градиенту поверхностного натяжения, имеем  $V = k(\partial\sigma / \partial c)\Delta C$ . Из соотношения следует, что скорость растекания тем выше, чем сильнее поверхностная активность производных продуктов реагента-собирателя, больше его сорбция на извлекаемом минерале и меньше на границе раздела “газ–жидкость”. Последнее утверждение согласуется с результатами исследований [33–35]. Формула показывает, что поток поверхностно-активных форм зависит от расхода собирателя, подаваемого в камеру флотационной машины, и сорбции его минералом. Растворимость ксантогенатов металлов в растворе различна, и количество осадков, выделившихся на гидрофобизированных минералах, также различается. Поэтому при расчете мощности поверхностного потока должна вводиться поправка на изменение градиента концентрации  $\Delta C$  производных форм собирателя на частице и пузырьке. Можно принять концентрацию производных форм собирателя на пузырьке равной нулю, т. е. считать, что используются “свежие” пузырьки.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки возможности повышения показателей флотации, т. е. ее активации путем использования коллоидной системы, проведены сравнительные флотационные эксперименты. Флотация выполнялась ксантогенатом (контрольная флотация) и коллоидной системой (экспериментальная флотация), представленной продуктами нестехиометрического взаимодействия солей металлов и бутилового ксантогената. С целью доказательства активации флотации по механизму работы физической формы сорбции показатели флотации сопоставлялись со значением критерия “мощность поверхностного потока”. Он рассчитывался по формуле  $N = \pi_0 Q$  ( $\pi_0$  — поверхностное давление, Н/м;  $Q$  — поток коллоидной системы по поверхности воды, м<sup>2</sup>/с). Поток формируется в момент образования контакта границы раздела “газ–жидкость” с минеральной поверхностью, т. е. в момент прорыва прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа. Поток представлен ранее сорбированными минеральной поверхностью молекулами и ионно-молекулярными ассоциатами. Образовавшийся при прорыве прослойки мениск, т. е. “шейку”, соединяющую минерал с пузырьком газа, можно принять по геометрическим параметрам равной для всех извлекаемых частиц. Тогда поперечное сечение потока производных форм собирателя будет равным для всех частиц и его условно можно принять равным единице. При определении сравнительной оценки флотационной активности коллоидной системы поток можно заменить скоростью ее растекания по поверхности воды. Для учета разности в количестве коллоидов, выделившихся из раствора на минеральную поверхность, вводилась поправка на величину  $\Delta C$ , в зависимости от растворимости системы.

В табл. 2 приводятся начальные скорости растекания и поверхностные давления ряда коллоидных систем, полученных при нестехиометрическом взаимодействии ряда тяжелых металлов с бутиловым ксантогенатом. Мольное соотношение металл:ксантогенат выбрано 1:3 и 1:10. Мощность поверхностного потока рассчитывалась как произведение поверхностного давления на скорость растекания пленки производных форм собирателя.

ТАБЛИЦА 2. Мощность поверхностного потока и собирательные свойства коллоидных систем ряда тяжелых металлов

Металл	Соль Me : KBX	Начальная скорость (время 0.003 с)		Поверхностное давление, мН/м	Мощность поверхностного потока, мНм/с	Извлечение, %	
		см/с	м/с			Pb	Zn
Никель	1 : 3	Полученная коллоидная система не растекалась по поверхности границы раздела “газ – жидкость” 0.0001		1.05	— 0.00010	43.02	19.79
	1 : 10	26.34	0.2634	2.35	0.61899	68.55	50.23
Медь	1 : 3	17.54	0.1754	1.80	0.31572	80.83	74.13
	1 : 10	22.87	0.2287	3.30	0.75471	80.00	74.38
Цинк	1 : 3	25.65	0.2565	18.20	4.66830	72.23	49.89
	1 : 10	28.29	0.2829	8.75	2.47537	70.02	49.93
Олово	1 : 3	18.60	0.1860	2.40	0.44640	77.43	65.17
	1 : 10	29.87	0.2987	3.50	1.04545	83.57	78.77
Ксантогенат калия	—	—	0.1800	2.20	0.39600	57.28	33.21

Существующие механизмы ионообменный и электрохимический не в состоянии объяснить возможность активации флотации сульфидов меди и сфалерита ионами цинка. Вновь образованный ксантогенат цинка не меняет прочность закрепления ксантогената на сфалерите — его растворимость не изменилась. Не меняется и электропроводность сульфида цинка. Указанные механизмы активации не в состоянии раскрыть причины слабовыраженных активационных свойств никеля, олова и ряда других металлов, зависимость активации от количества металла. Не в состоянии они объяснить и возможность активации флотации сфалерита ионами двухвалентного железа и активацию флотации пирита ионами цинка. Известно, что произведение активности  $Fe(C_2H_5OCS_2)_2$  составляет  $8 \cdot 10^{-8}$ , а произведение активности ксантогената цинка  $Zn(C_2H_5OCS_2)_2$  равно  $4.9 \cdot 10^{-9}$  [21]. Считается, что последнее значение слишком большое для прочного закрепления собирателя на минеральной поверхности. Электрохимический и ионообменный механизмы не дают ответа на причины активации флотации медных минералов ионами свинца. Сульфиды меди и свинца имеют удовлетворительную проводимость, а произведение растворимости у ксантогената свинца больше, чем у ксантогената меди.

Механизм активации флотации физически сорбируемыми продуктами нестехиометрического взаимодействия солей металлов с ксантогенатом раскрывает возможные причины повышения показателей флотации сфалерита ионами цинка, разъясняет различие в активационных свойствах металлов. Рассчитанная мощность поверхностного потока пленки собирателя коррелирует с извлечением свинца и цинка в пенный продукт (рис. 2). Мощность поверхностного потока определяет работу, совершаемую пленкой в единицу времени, по удалению жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия: минеральную частицу и пузырек газа. Осадки ксантогенатов металлов выполняют функцию физически сорбированного собирателя,

т. е. снимают кинетическое ограничение образованию флотационного контакта. Можно утверждать, что активация флотации ряда сульфидов солями тяжелых металлов есть не что иное, как реализация механизма физически сорбируемых форм собирателя [36].

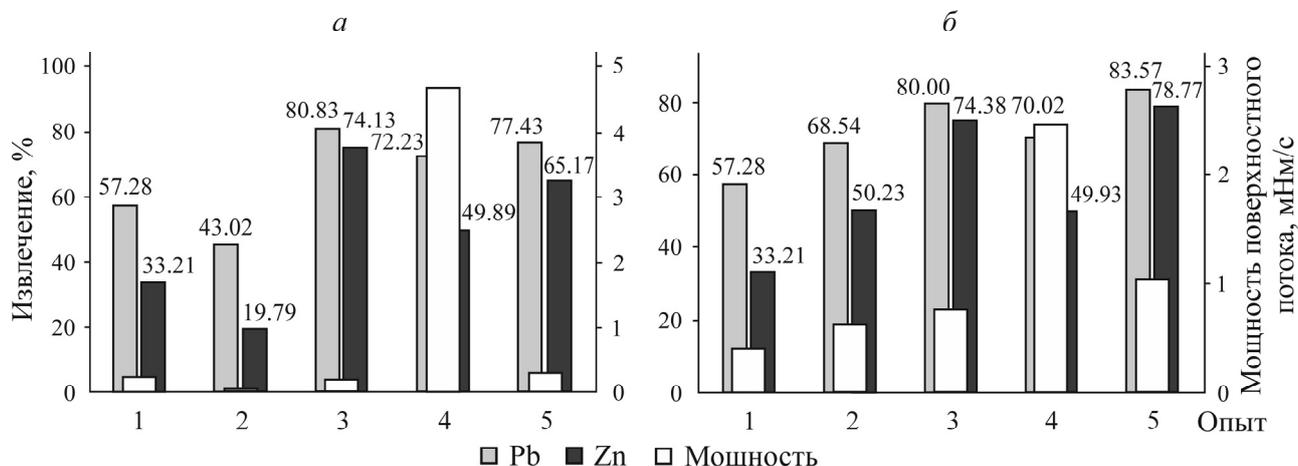


Рис. 2. Извлечение свинца и цинка в концентрат и мощность поверхностного потока пленки собирателя в зависимости от металла-активатора: 1 — KBX; 2 — NiSO<sub>4</sub> : KBX; 3 — CuSO<sub>4</sub> : KBX; 4 — ZnSO<sub>4</sub> : KBX; 5 — SnCl<sub>2</sub> : KBX. Соотношение соль Me : KBX = 1 : 3 (а) и 1 : 10 (б)

В [29, 31] высказано предположение о собирательном действии ксантогенатов тяжелых металлов, заключающееся в налипании их на минеральную поверхность и ее гидрофобизацию. Доказана возможность выделения коллоидных частиц ксантогенатов тяжелых металлов на минералах [7]. Но собирательное действие коллоидных осадков заключается не в гидрофобизации ими минерала, а в снятии кинетического ограничения образованию флотационного агрегата. В этом случае не требуется прочного закрепления осадков на минерале. Вследствие непрочного закрепления они имеют возможность переходить на границу раздела “газ – жидкость” в момент прорыва прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа.

Рассчитанная мощность поверхностного потока осадков цинка превышает мощность поверхностного потока осадков других металлов-активаторов и не коррелирует с извлечением свинца и цинка. Одна из предполагаемых причин этого явления — большая в сравнении с другими ксантогенатами металлов растворимость ксантогената цинка. Во флотации количество сорбированных минералами коллоидов зависит от их растворимости. Согласно [21], произведение активности этилового ксантогенат цинка равно  $4.9 \cdot 10^{-9}$ , этилового ксантогената меди —  $5.2 \cdot 10^{-20}$ . Следовательно, растворимость ксантогената меди  $2.35 \cdot 10^{-7}$ , ксантогената цинка  $1.07 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При анализе результатов флотации необходимо учитывать поправку на величину  $\Delta C$ , обусловленную малой сорбцией флотируемые минералами сравнительно хорошо растворимой коллоидной системы ксантогената цинка в сравнении с другими исследованными коллоидными системами. Эксперименты по определению скорости растекания коллоидных систем выполнялись единообразно: на поверхность воды наносилась микрокапля коллоидной системы с одинаковой массой исходных компонентов. Во флотации равенство сорбированных минералом масс не выполняется и зависит от растворимости коллоидов. При построении диаграмм (рис. 2) поправка  $\Delta C$  на мощность поверхностного потока не вводилась.

Обоснование существования на минеральной поверхности осадков ксантогенатов дается в [29, 31]. Осадки необходимы для дополнительной гидрофобизации минеральной поверхности. Аналогичное мнение высказано в [37], где осадки основных ксантогенатов двухвалентного

железа  $\text{Fe}(\text{OH})\text{X}$  придают поверхности гидрофобные свойства. Возможно также образование  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ , но слабая гидрофобность этого соединения вызывает сомнение в его способности гидрофобизировать минеральную поверхность.

Корреляция мощности поверхностного потока с извлечением полезных компонентов доказывает, что осадки выполняют в элементарном акте флотации другую функцию. Для осуществления этой функции (удаления прослойки жидкости, разделяющей пузырек газа и минеральную частицу) необходимо взаимодействие осадков с водой. Взаимодействие производных форм собирателя с молекулами воды обеспечит их растекание и требуемый поверхностный поток. Итак, физическая форма сорбции должна обладать определенной дифильностью и взаимодействовать с гидрофобной минеральной поверхностью и с молекулами воды [38, 39].

Расход металла-активатора оказывает значительное влияние на активирующую способность металла. Как показано в табл. 2 и на рис. 2, приближение к стехиометрическому соотношению приводит к снижению скорости растекания пленки, представленной производными формами собирателя, уменьшению поверхностного давления коллоидной системы. Наиболее заметно это свойство проявляется для металлов, обладающих слабыми активационными свойствами: никеля и олова (рис. 2а). При мольном соотношении 1 : 3 мощность поверхностного потока указанных металлов резко снижается. Можно предположить, что слабые активационные свойства этих металлов связаны с содержанием на минеральной поверхности металла-активатора и ксантогената в соотношении, близком к стехиометрическому.

Высокие активационные свойства меди обусловлены ее окислительными свойствами по отношению к ксантогенату и образованием ионно-молекулярных ассоциатов “ксантогенат – диксантоген” [40]. Ионно-молекулярные ассоциаты “ксантогенат – диксантоген” обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды и мощным поверхностным потоком пленки производных форм собирателя. Смесь ионно-молекулярных ассоциатов с ксантогенатом тяжелого металла также характеризуется высокой активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Поэтому при мольном соотношении расходов металла и ксантогената, близком к стехиометрическому, медь будет обладать сильными активационными свойствами.

Снижение флотируемости крупных частиц с увеличением расхода  $\text{CuSO}_4$ , отмеченное в [27], также находит объяснение в рамках механизма работы физической формы сорбции. Увеличение расхода металла-активатора приводит к уменьшению поверхностной активности производных форм собирателя по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Снижение поверхностной активности собирателя уменьшает эффект гашения амплитуды и сокращения частоты поверхностных пульсаций пузырьков. Как следствие, возрастают инерционные силы отрыва, действующие на закрепленные на пузырьке минеральные частицы, что первую очередь проявляется на крупных частицах. Поверхностная активность производных форм собирателя снижается с приближением к стехиометрическому соотношению металла-активатора и ксантогената, т. е. с увеличением концентрации металла-активатора [28].

Ионы  $\text{F}^{2+}$ ,  $\text{F}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  не являются активаторами флотации [5]. Результаты работы [37] и настоящих экспериментов показывают возможность активации этими металлами флотации галенита и сфалерита. Слабые активационные свойства железа частично объясняются восстанавливающими свойствами этого металла. Низкий окислительно-восстановительный потенциал пульпы не понизит уровень Ферми, и образование диксантогена на минеральной поверхности по электрохимическому механизму в восстановительной среде будет затруднено.

Предложенный механизм активации, основанный на работе физической формы сорбции в элементарном акте флотации, не отменяет, а дополняет существующие механизмы активации флотации сульфидов ионами тяжелых металлов — ионообменный и электрохимический. Физическая форма сорбции закрепляется на гидрофобизированной минеральной поверхности. Для этого необходимо формирование хемосорбционного покрытия, которое появляется при участии ионообменного и электрохимического механизмов.

### ВЫВОДЫ

Такие механизмы активации флотации, как ионообменный и электрохимический, не объясняют возможность активации флотации сфалерита, сульфидов железа и меди ионами цинка, слабые активационные свойства никеля, олова и ряда других металлов, устойчиво высокие активационные свойства меди. Механизм работы физической формы сорбции, представленной продуктами нестехиометрического взаимодействия металла-активатора и ксантогената, раскрывает возможные причины активации флотации сфалерита и пирита ионами цинка, разъясняет различие в активационных свойствах металлов. Активация флотации ряда сульфидов солями тяжелых металлов есть не что иное, как реализация механизма работы физически сорбируемых форм собирателя в элементарном акте флотации. Слабые активационные свойства никеля и олова, предположительно, связаны с образованием коллоидов с содержанием металла-активатора и ксантогената в соотношении, близком к стехиометрическому. Мощность поверхностного потока производных форм собирателя в этом случае снижается, а извлечение падает. Высокие активационные свойства меди обусловлены ее окислительными свойствами по отношению к ксантогенату и дополнительно к ассоциатам “ксантогенат металла – ксантогенат-ион”, образованию ионно-молекулярных ассоциатов “ксантогенат-ион – диксантоген”. Указанные комплексные ионно-молекулярные ассоциаты обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды. Осадки ксантогената меди в этом случае сохраняют высокую скорость растекания по поверхности воды при приближении к стехиометрическому соотношению.

### 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. Gaudin A. M. Principles of mineral dressing, McGraw-Hill, New York, 1932. — 554 p.
3. Popov S. R. and Vucinic D. R. Ethylxanthate adsorption on copper-activated sphalerite under flotation-related conditions in alkaline media, Int. J. of Min. Proc., 1990, Vol. 30. — P. 229–244.
4. Finkelstein N. P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review, Int. J. of Min. Proc., 1997, Vol. 52. — P. 81–120.
5. Sutherland K. L. and Wark I. W. Principles of flotation, Australas, Inst. Min. and Met., Melbourne, Australia, 1955. — P. 157–159.
6. Wang X., Forssberg E., and Bolin N. J. The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals — a review. Part II: A surface precipitation model, Min. Proc. and Extractive Metal., Rev., 1989, Vol. 4. — P. 167–199.
7. 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. of Min. Proc., 2016, Vol. 151. — P. 33–39.
8. Wang X., Forssberg E., and Bolin N. J. The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals — a review. Part I: An electrochemical model, Min. Proc. and Extractive Metal., Rev., 1989, Vol. 4. — P. 135–165.

9. **Woods R.** Modern aspects of electrochemistry. Chemisorption of thiols on metals and metal sulphides, Number 29, Edited by John O'M. Bockris et. al., Plenum Press, New York, 1996.
10. **Panayotov V. and Panayotova M.** Some options for establishing future technologies for the minerals processing — basic principles, results, perspectives, Int. Min. Proc. Congress, Congress Proc., Eds. Ore and Metals, 2018. — P. 1956–1955.
11. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А.** Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами / Тр. VIII Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых. — 1969. — Т. 2. — С. 235–345.
12. **Woods R.** The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relations to the mechanism of mineral flotation, J. Phys. Chemistry, 1971, Vol. 75, No. 3. — P. 354–362.
13. **Coleman R. E., Powell H. E., and Cochran A. A.** Infrared studies of products of the reaction between activated zinc sulfide and potassium ethyl xanthate, AIME Transactions, 1967, Vol. 241. — P. 408–412.
14. **Maust E. E. and Richardson P. E.** Electrophysical considerations of the activation of sphalerite for flotation, U. S. Bureau of Mines, Report of Investigation 8108, Washington, 1976. — P. 22.
15. **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 Interfaces Sci., 2009, No. 145. — P. 97–110.
16. **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.
17. **Laskowski J. S., Liu Q., and Zhan Y.** Sphalerite activation: flotation and electrokinetic studies, Min. Eng., 1997, Vol. 10. — P. 787–802.
18. **Bessiere J., Chlihp 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, Vol. 28. — P. 1–13.
19. **O'Connor C. T., Botha C., Walls M. J., and Dunne R. C.** The role of copper sulphate in pyrite flotation, Min. Eng., 1988, Vol. 1. — P. 203–212.
20. **Наинг Лин У.** Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации пирита на основе соединений железа (II): дис. ... канд. техн. наук. — М., 2015. — 142 с.
21. **Каковский И. А.** Изучение физико-химических свойств некоторых органических флотационных реагентов и их солей с ионами тяжелых цветных металлов // Тр. ИГД АН СССР. — 1956. — Т. III. — С. 255–289.
22. **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, Min. Eng., 1998, Vol. 11, No. 11. — P. 1025–1033.
23. **Houot R. and Raveneau P.** Activation of sphalerite flotation in the presence of lead ions, Int. J. of Min. Proc., 1992, Vol. 35. — P. 253–271.
24. **Fuerstenau M. C., Clifford K. L., and Kuhn M. C.** The role of zinc — xanthate precipitation in sphalerite flotation, Int. J. of Min. Proc., 1974, Vol. 1. — P. 307–318.
25. **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.
26. **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 Min. Proc., 1979, Vol. 6. — P. 173–192.

27. **Boulton A., Fornasiero D., and Ralston J.** Effect of iron content in sphalerite on flotation, *Min. Eng.*, 2005, Vol. 18. — P. 1120–1122.
28. **Кондратьев С. А.** Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации. — Новосибирск: Наука, 2018. — 183 с.
29. **Leja J.** Surface chemistry of froth flotation, Plenum press, 1<sup>st</sup> edition, 1982, New York, London. — 758 p.
30. **Gardner J. R. and Woods R.** The use of a particulate bed electrode for the electrochemical investigation of metal and sulphide flotation, *Aust. J. Chem.*, 1973, Vol. 2. — P. 1635–1644.
31. **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.
32. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А.** Оценка собирательной способности легко десорбируемых форм ксантогенатов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 164–173.
33. **Finch J. A. and Smith G. W.** Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 1973, Vol. 45, No. 1. — P. 81–91.
34. **Finch J. A. and Smith G. W.** Bubble-solid attachment as a function of bubble surface tension, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1975, Vol. 14, Issue 1. — P. 47–51.
35. **Pugh R. J., Weissenborn P., and Paulson O.** Flotation in inorganic electrolytes; the relationship between recover of hydrophobic particles, surface tension, bubble coalescence and gas solubility, *J. Min. Proc.*, 1997, Vol. 51. — P. 125–138.
36. **Кондратьев С. А., Гаврилова Т. Г.** Механизм работы физической формы сорбции на примере активации сульфидных минералов ионами тяжелых металлов // ФТПРПИ. — 2018. — № 3. — С. 121–135.
37. **Zhang Q., Rao S. R., and Finch J. A.** Flotation of sphalerite in the presence of iron ions, *Colloids and Surface*, 1992, Vol. 66. — P. 81–89.
38. **Кондратьев С. А., Бурдакова Е. А.** Роль физической формы сорбции во флотационном процессе // ФТПРПИ. — 2017. — № 4. — С. 135–144.
39. **Коновалов И. А., Кондратьев С. А.** Флотационная активность солей ксантогеновой кислоты // ФТПРПИ. — 2020. — № 1. — С. 114–123.
40. **Chanturiya V. and Kondratiev S.** Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores, *Min. Proc. and Extractive Metal. Rev.*, 2019, Vol. 40, Issue 6. — P. 390–401.

*Поступила в редакцию 12/III 2020*

*После доработки 15/III 2020*

*Принята к публикации 29/V 2020*