2013

УДК 622.765

КИНЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ "ИОННАЯ" МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО СЛОЯ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН ГАЛЕНИТА

Б. Е. Горячев, А. А. Николаев

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", E-mail: beg@misis.ru, nikolaevopr@misis.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия

На примере галенита конкретизированы общие принципы построения кинетических "ионных" моделей формирования состава поверхности зерен сульфидных минералов цветных тяжелых металлов в условиях флотации. Изложен физический смысл моделей, заключающийся в связи параметров ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы с относительными долями поверхности зерен минерала. Приведены результаты промышленных исследований, подтверждающие правильность предложенных теоретических представлений о формировании сорбционного слоя сульфгидрильных собирателей на поверхности зерен сульфидных минералов в условиях их флотации.

Флотация, гидрофобность, относительная доля поверхности, сорбционный слой собирателя, ионный состав жидкой фазы пульпы, флотационные реагенты, сульфидные минералы

Создание эффективной системы управления дозированием флотационных реагентов в различных циклах селективной флотации сульфидных руд цветных тяжелых металлов и, в частности, полиметаллических руд требует разработки количественных зависимостей между основными ионными и молекулярными формами флотационных реагентов, определяющих формирование состава поверхности зерен как флотируемых, так и депрессируемых минералов, а следовательно их флотацию или депрессию флотации.

Подобные количественные зависимости могут быть получены с использованием различных приемов и методов теоретических и экспериментальных исследований (стохастические модели [1], термодинамические модели [2–4], кинетические "ионные" модели [5]).

За основной принцип при построении кинетической "ионной" модели формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидных минералов в условиях их флотации и депрессии флотации взят "принцип независимости электродных процессов" [6-8]. Согласно этому принципу, закономерности химических реакций при их совместном протекании на электроде остаются такими же, как и при протекании каждой из них в отдельности. Применимость указанного принципа при построении кинетической "ионной" модели для сульфидных минералов вытекает из работ И. Н. Плаксина и Р. Ш. Шафеева [9] по исследованию механизма возникновения энергетической неоднородности поверхности зерен сульфидных минералов. При формировании сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен галенита в щелочных флотационных пульпах параллельно могут протекать следующие анодные субпроцессы [1-5, 10]:

<u>№</u> 4

I. Окисление поверхности зерен галенита растворенным в жидкой фазе кислородом воздуха с образованием на части их поверхности гидроксида свинца Pb(OH)₂;

II. Хемосорбция ксантогенат-ионов на части поверхности зерен с дальнейшим образованием ксантогената свинца Pb(SSCOC₄H₉)₂;

III. Образование молекул диксантогенида на части поверхности зерен галенита (C₄H₉OCSS)₂.

Указанным анодным субпроцессам соответствуют следующие термодинамически наиболее вероятные суммарные анодные полуреакции [2, 10]:

$$2PbS + 7H_2O = 2Pb(OH)_2 + S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8e,$$
(1)

$$2PbS + 4C_{4}H_{9}OCSS^{-} + 3H_{2}O = 2Pb(SSCOC_{4}H_{9})_{2} + S_{2}O_{3}^{2-} + 6H^{+} + 8e, \qquad (2)$$

$$2C_4H_9OCSS^- = (C_4H_9OCSS)_2 + 2e.$$
 (3)

Сопряженным с анодными, катодным субпроцессом является катодная полуреакция восстановления молекул кислорода до гидроксид-ионов:

$$1/2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$$
.

Комплексные исследования формальной кинетики протекания указанных суммарных реакций [10, 11] в сочетании с поляризационными исследованиями электродных процессов взаимодействия поверхности галенита с гидроксид- и ксантогенат-ионами [12, 13] с использованием результатов электрохимических исследований окисления ксантогената на галенитовом, золотом и платиновом электродах [14–17] позволили установить природу скоростьопределяющей стадии каждого из субпроцессов I, II и III и выявить их электрохимические характеристики количество электронов, участвующих в стадии, значения кажущихся чисел переноса α и порядки реакции по каждому из ионных компонентов P_{OH(-)}, P_{C₄H₉OCSS(-)}.

В сильнощелочных минеральных суспензиях с pH ≥ 11.0 экспериментально установленным кинетическим характеристикам субпроцесса I отвечает скоростьопределяющая стадия, протекающая по реакции [10-12]

$$PbS+OH_{adc}^{-} = PbOH_{adc} + S_{adc}^{0} + e.$$
(1.1)

Суммарная скорость протекания субпроцесса I, выраженная через плотность анодного тока, подчиняется уравнению (1.2) со следующими кинетическими характеристиками процесса: $z_{\rm I} = 1$, $\alpha_{\rm эксп\,I} = 0.3$, $P_{\rm OH(-)} = 1$:

$$i_{\rm I} = k_{\rm I} [\rm OH^{-}] \exp\left(\frac{\alpha_{\rm I} z_{\rm I} F \varphi}{\rm RT}\right).$$
 (1.2)

Значение константы скорости $k_{\rm I}$, рассчитанное из анодных потенциодинамических кривых галенитового электрода в щелочных растворах, полученных при скорости развертки потенциала электрода 3.33 мВ/с, равно $k_{\rm I} = 47.61$ Кл·л/(В·с·моль·м²) [12].

Экспериментально установленным кинетическим характеристикам субпроцесса II наиболее полно отвечает скоростьопределяющая стадия, протекающая по реакции (2.1) [13]

$$PbS + C_4H_9OCSS_{adc}^- = PbSSCOC_4H_{9adc} + S_{adc}^0 + e.$$
(2.1)

Суммарная скорость протекания субпроцесса II подчиняется уравнению (2.2) со следующими кинетическими характеристиками процесса: $z_{II} = 1$, $\alpha_{3\kappa cn II} = 0.3$, $P_{C_4H_0OCSS(-)} = 0.2$:

$$i_{\rm II} = k_{\rm II} [C_4 H_9 \text{OCSS}^-]^{0.2} \exp\left(\frac{\alpha_{\rm II} z_{\rm II} F \varphi}{\text{RT}}\right).$$
(2.2)

Значение константы скорости $k_{\rm II}$, рассчитанное из анодных потенциодинамических кривых галенитового электрода в щелочных ксантогенатсодержащих растворах, полученных при скорости развертки потенциала электрода 3.33 мВ/с, равно $k_{\rm II} = 0.421$ Кл·л/(В·с·моль·м²) [12].

По данным Р. Вудса [17, 18], субпроцесс III протекает на поверхности галенитового и платинового электродов через скоростьопределяющую стадию

$$C_4 H_9 OCSS_{alc}^- = SSCOC_4 H_{9alc} + e.$$
(3.1)

Суммарная скорость протекания субпроцесса III, выраженная через плотность анодного тока, подчиняется уравнению (3.2) со следующими кинетическими характеристиками процесса: $z_{\text{III}} = 1$, $\alpha_{\text{эксп III}} = 0.2$, $P_{C_4 \text{H}_9 \text{OCSS}(-)} = 0.7$:

$$i_{\rm III} = k_{\rm III} [C_4 H_9 \text{OCSS}^-]^{0.7} \exp\left(\frac{\alpha_{\rm III} z_{\rm III} F \varphi}{\text{RT}}\right).$$
(3.2)

Значение константы скорости $k_{\rm III}$, рассчитанное из анодных потенциодинамических кривых платинового электрода в щелочных ксантогенатсодержащих растворах, полученных при скорости развертки потенциала электрода 3.33 мВ/с, равно $k_{\rm III} = 1.08 \text{ Кл}\cdot\text{л}/(\text{B}\cdot\text{c}\cdot\text{мonb}\cdot\text{m}^2)$.

Единственной катодной реакцией, сопряженной с указанными скоростьопределяющими стадиями анодных субпроцессов I–III, будет реакция восстановления молекул кислорода, протекающая в сильнощелочных галенитовых суспензиях с предельной плотностью катодного то-ка $i_C = 1.0 - 1.5$ А/м² [19].

Тогда стационарное протекание анодных субпроцессов I, II, III и сопряженного с ними единственного катодного субпроцесса, участвующих в формировании сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен галенита, выразится в виде системы уравнений

$$\chi_{\rm LiI} - \frac{\chi_{\rm CiC}}{3} = 0, \quad \chi_{\rm ILiII} - \frac{\chi_{\rm CiC}}{3} = 0, \quad \chi_{\rm IILIII} - \frac{\chi_{\rm CiC}}{3} = 0, \quad \chi_{\rm I} + \chi_{\rm II} + \chi_{\rm III} + \chi_{\rm C} - 1 = 0.$$
(4)

Все обозначения соответствуют ранее введенным при разработке общей кинетической физико-химической "ионной" модели формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидного минерала MS [17].

В результате решения системы уравнений (4) получим выражения для относительных долей поверхности зерен галенита χ_{I} , χ_{II} , χ_{II} , χ_{C} , на которых в стационарных условиях параллельно протекают анодные субпроцессы I, II, III и сопряженный с ними катодный, как функции удельных скоростей их протекания i_{I} , i_{II} , i_{III} и i_{C} :

$$\chi_{\rm I} = \frac{i_{\rm II}i_{\rm III}i_{\rm C}}{3i_{\rm I}i_{\rm II}i_{\rm III} + i_{\rm I}i_{\rm II}i_{\rm C} + i_{\rm I}i_{\rm III}i_{\rm C} + i_{\rm I}i_{\rm III}i_{\rm C}}, \qquad (4.1)$$

$$\chi_{\rm II} = \frac{i_{\rm I} i_{\rm III} i_{\rm C}}{3i_{\rm I} i_{\rm III} + i_{\rm I} i_{\rm II} i_{\rm C} + i_{\rm I} i_{\rm III} i_{\rm C} + i_{\rm I} i_{\rm III} i_{\rm C}}, \qquad (4.2)$$

$$\chi_{\rm III} = \frac{i_{\rm I} i_{\rm II} i_{\rm C}}{3 i_{\rm I} i_{\rm II} i_{\rm II} + i_{\rm I} i_{\rm II} i_{\rm C} + i_{\rm I} i_{\rm III} i_{\rm C} + i_{\rm I} i_{\rm III} i_{\rm C}}, \qquad (4.3)$$

$$\chi_{\rm C} = \frac{3i_{\rm I}i_{\rm II}i_{\rm III}}{3i_{\rm I}i_{\rm III} + i_{\rm I}i_{\rm II}i_{\rm C} + i_{\rm I}i_{\rm III}i_{\rm C} + i_{\rm I}i_{\rm III}i_{\rm C}}.$$
(4.4)

158

Подставив в уравнения (4.1)–(4.4) приведенные выше выражения для удельных скоростей протекания каждого из субпроцессов i_1 , i_{II} , i_{III} , i_C и значения их электрохимических характеристик, получим развернутые выражения для относительных долей поверхности зерен χ_1 , χ_{II} , χ_{III} , χ_{III} и χ_C :

$$\begin{split} \chi_{1} &= k_{\Pi}k_{\Pi I}i_{Cnpen}[C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\Pi}z_{\Pi} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) / \\ &/ \left\{ 3k_{I}k_{\Pi}k_{\Pi I}[C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{I} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) + \\ &+ k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.2} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{I} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) + \\ &+ k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{\Pi} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) \right\}; \qquad (4.1.1) \\ &\chi_{\Pi} &= k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{\Pi} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) / \\ &/ \left\{ 3k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{\Pi} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) + \\ &+ k_{I}k_{\Pi I}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.2} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{I} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) + \\ &+ k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{I} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) + \\ &+ k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{I} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) + \\ &+ k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{I} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi})\varphi F}{RT}\right) + \\ &+ k_{I}k_{\Pi}i_{Cnpen}[OH^{-}][C_{4}H_{9}OCSS^{-}]^{0.2} \exp\left(\frac{(\alpha_{I}z_{I} + \alpha_{\Pi}z_{\Pi$$

$$+ k_{\mathrm{II}} k_{\mathrm{III}} i_{\mathrm{C}\,\mathrm{npeg}} [\mathrm{C}_{4} \mathrm{H}_{9} \mathrm{OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\mathrm{II}} z_{\mathrm{II}} + \alpha_{\mathrm{III}} z_{\mathrm{III}})\varphi F}{\mathrm{RT}}\right) ; \qquad (4.3.1)$$

159

ФТПРПИ, № 4, 2013

$$\chi_{\rm C} = 3k_{\rm I}k_{\rm II}i_{\rm III}[{\rm OH}^{-}][{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm II}z_{\rm II} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) / \left\{3k_{\rm I}k_{\rm II}k_{\rm III}[{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm II}z_{\rm III} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm I}k_{\rm II}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm OH}^{-}][{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.2} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm II}z_{\rm II})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm I}k_{\rm III}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm OH}^{-}][{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm I}k_{\rm III}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm OH}^{-}][{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.7} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm I}k_{\rm III}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm II}k_{\rm III}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm I}k_{\rm III}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm II}k_{\rm III}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm II}z_{\rm II} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm II}k_{\rm III}i_{\rm C}_{\rm npea}[{\rm C}_{4}{\rm H}_{9}{\rm OCSS}^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm II}z_{\rm II} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{{\rm RT}}\right) + k_{\rm II}k_{\rm III}i_{\rm C}{\rm RT}^{-} \right\}$$

Таким образом, в результате решения системы уравнений (4) получены выражения для расчета относительных долей поверхности зерен галенита, на которых протекает каждый из участвующих в формировании сорбционного слоя собирателя субпроцесс I–III, являющиеся сложной функцией концентраций гидроксид- и ксантогенат-ионов и электродного потенциала галенитового электрода.

Данная модель по известным концентрациям гидроксид- и ксантогенат-ионов в жидкой фазе флотационной пульпы и значению электродного потенциала галенитового электрода позволяет рассчитать относительные доли поверхности зерен галенита, на которых параллельно протекают процессы окисления их поверхности и формирования смешанного сорбционного слоя собирателя.

Как показано в [18, 20], именно от соотношения таких долей поверхности в целом зависит ее гидрофобность, а следовательно, и флотируемость частиц галенита.

Изложенное дает основание для использования такой модели в системах управления флотацией галенита по ионному составу жидкой фазы пульпы.

Альтернативной разработанной может быть "ионная" модель, представляющая собой соотношение относительных долей поверхности зерен галенита χ_{I} , χ_{II} , χ_{III} , на которых в стационарных условиях протекают анодные субпроцессы I, II и III. Для того чтобы такие соотношения были безразмерными, их вид должен быть следующим:

$$X_{\rm I} = \frac{\chi_{\rm I}^2}{\chi_{\rm II}\chi_{\rm III}}, \quad X_{\rm II} = \frac{\chi_{\rm II}^2}{\chi_{\rm I}\chi_{\rm III}}, \quad X_{\rm III} = \frac{\chi_{\rm III}^2}{\chi_{\rm I}\chi_{\rm II}}.$$
 (5)

При таком представлении соотношений между относительными долями поверхности зерен галенита χ_1 , χ_{II} , χ_{II} , χ_{III} выполняется условие

$$X_{\mathrm{I}}X_{\mathrm{II}}X_{\mathrm{III}} = 1. \tag{6}$$

Развернутые выражения для расчета соотношений X_{I} , X_{II} , X_{III} принимают вид (7.1)–(7.3) (после логарифмирования — (7.1.1)–(7.3.1)):

$$X_{\rm I} = k_{\rm I}^{-2} k_{\rm II} k_{\rm III} [\rm OH^{-}]^{-2} [\rm C_4 H_9 OCSS^{-}]^{0.9} \exp\left(\frac{(-2\alpha_{\rm I} z_{\rm I} + \alpha_{\rm II} z_{\rm II} + \alpha_{\rm III} z_{\rm III}) \varphi F}{\rm RT}\right),$$
(7.1)

$$X_{\rm II} = k_{\rm I} k_{\rm II}^{-2} k_{\rm III} [\rm OH^{-}] [\rm C_4 H_9 OCSS^{-}]^{0.3} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I} z_{\rm I} - 2\alpha_{\rm II} z_{\rm II} + \alpha_{\rm III} z_{\rm III})\varphi F}{\rm RT}\right),$$
(7.2)

$$X_{\rm III} = k_{\rm I} k_{\rm II} k_{\rm III}^{-2} [\rm OH^{-}] [C_4 H_9 \rm OCSS^{-}]^{-1.2} \exp\left(\frac{(\alpha_{\rm I} z_{\rm I} + \alpha_{\rm II} z_{\rm II} - 2\alpha_{\rm III} z_{\rm III})\varphi F}{\rm RT}\right),$$
(7.3)

$$\ln X_{\rm I} = -2\ln k_{\rm I} + \ln k_{\rm II} + \ln k_{\rm III} - 2\ln[\rm OH^{-}] + 0.9\ln[\rm C_4H_9\rm OCSS^{-}] + \frac{(-2\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm II}z_{\rm II} + \alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{\rm RT}, \quad (7.1.1)$$

$$\ln X_{\rm II} = \ln k_1 - 2\ln k_{\rm II} + \ln k_{\rm III} + \ln[\rm OH^-] - 0.3\ln[C_4H_9\rm OCSS^-] + \frac{(\alpha_1 z_{\rm I} - 2\alpha_{\rm II} z_{\rm II} + \alpha_{\rm III} z_{\rm III})\varphi F}{\rm RT}, \quad (7.2.1)$$

$$\ln X_{\rm III} = \ln k_{\rm I} + \ln k_{\rm II} - 2\ln k_{\rm III} + \ln[\rm OH^{-}] - 1.2\ln[C_{4}H_{9}\rm OCSS^{-}] + \frac{(\alpha_{\rm I}z_{\rm I} + \alpha_{\rm II}z_{\rm II} - 2\alpha_{\rm III}z_{\rm III})\varphi F}{\rm RT}.$$
 (7.3.1)

Достоинством представления "ионной" модели в таком виде является исключение из модели значения катодного тока, которое может отличаться от использованного выше усредненного для протекания процесса восстановления кислорода на металлических и минеральных электродах $i_{Cnped} = 1.0 - 1.5 \text{ A/m}^2$.

Полученные выражения (7.1.1)-(7.3.1) можно рассматривать как альтернативу кинетическим (выражения (4.1.1)-(4.4.1)) в виде "ионной" модели формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен галелита. Данная модель позволяет рассчитать соотношение X относительных долей поверхности зерен галенита, на которых параллельно в стационарных условиях протекают анодные субпроцессы I–III, участвующие в формировании сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен галенита в щелочных и сильнощелочных флотационных пульпах.

Разработанные модели проверялись на массивах данных анализа проб твердой и жидкой фазы в период опробований основной свинцовой флотации при обогащении полиметаллических руд Зыряновского месторождения на Зыряновской обогатительной фабрике (Республика Казахстан). Массив данных одного опробования включал данные не менее 100 частных опробований операции. Интервал между опробованиями составлял 1 год.

Объектом исследования служил процесс селективной флотации коллективного свинцовомедного концентрата, получаемого из руды Зыряновского месторождения с использованием цианидов щелочных металлов. Цикл селективной флотации коллективных свинцово-медных концентратов состоял из основной, двух перечистных и контрольной свинцовой флотации. Концентрат второй перечистной свинцовой флотации являлся готовым свинцовым концентратом, а камерный продукт контрольной свинцовой флотации — готовым медным концентратом. На всех операциях флотации были установлены механические флотационные машины типа "Механобр".

Селекция сульфидов свинца и меди достигалась в основном регулировкой расхода цианида натрия и хлорида кальция. Перед основной свинцовой флотацией проводилась операция десорбции собирателя с поверхности минералов путем агитации коллективного свинцовомедного концентрата с сульфидом натрия с сорбцией излишков собирателя и вспенивателя из флотационной пульпы активированным углем. В качестве вспенивателя во всех операциях цикла применялся циклогексанол. Реагентный режим флотации представлен в таблице.

Операция флотации	Расход флотационных реагентов, г/т					
	Сульфид натрия	Активированный уголь	Цианид натрия	Хлорид кальция	Циклогексанол	Ксантогенат
Основная свинцовая			100 - 200	50 - 100	0 - 2	0 - 2
I перечистная свинцовая	5 - 20		20 - 36			
II перечистная свинцовая			0 - 18			
Контрольная свинцовая				10 - 18	0-2	0 – 2
Кондиционирование	10 - 40	8-14				

Реагентный режим цикла селективной флотации коллективных свинцово-медных концентратов с использованием цианидов щелочных металлов на Зыряновской обогатительной фабрике

Поступавший на селективную флотацию коллективный концентрат характеризовался относительно стабильным содержанием свинца, цинка и меди, которое по данным многочисленных опробований в среднем составляло: $\beta_{\rm Pb} = 50.8\%$, $\beta_{\rm Zn} = 4.0\%$ и $\beta_{\rm Cu} = 10.4\%$.

Минералогический анализ коллективного свинцово-медного концентрата показал, что более 85% галенита в концентрате находится в свободном состоянии. В сростках галенит ассоциирует со сфалеритом и халькопиритом. То же самое относится и к халькопириту, который на 87% представлен свободными зернами и также ассоциирует с галенитом и сфалеритом. В отличие от галенита и халькопирита, халькозин, присутствующий в коллективном концентрате, более чем на 60% находится в сростках с галенитом и халькопиритом. При этом необходимо отметить, что раскрытия сростков халькозина с другими минералами не происходит даже при измельчении руды до крупности 100% класса – 0.044 мм. Сфалерит, так же как и халькозин в коллективном свинцово-медном концентрате, представлен сростками с галенитом и халькопиритом.

Несмотря на то, что основной целью проведения промышленных исследований цикла селективной флотации коллективных свинцово-медных концентратов явилось исследование возможности применения разработанных кинетических "ионных" моделей в системах автоматического дозирования флотационных реагентов, по результатам проведенных трех промышленных опробований операции основной свинцовой флотации была оценена эффективность ее работы по соответствующим кривым обогатимости [21].

На рис. 1 представлены кривые обогатимости свинца, построенные по данным двух промышленных опробований операции основной свинцовой флотации.

Из рисунка следует, что во время проведения опробований извлечение свинца в пенный продукт основной свинцовой флотации существенно зависит от выхода пенного продукта. При этом наблюдается практически функциональная связь между выходом пенного продукта и извлечением в него свинца ($R^2 = 0.86 - 0.92$). Основным выводом из установленной закономерности следует необходимость учета выхода пенного продукта при анализе влияния параметров "ионных" моделей формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности галенита на извлечение свинца в пенный продукт. Для второго вида моделей должно выполняться соотношение (6).

Проверка выполнения данного соотношения проводилась на массивах значений концентраций гидроксид- и ксантогенат-ионов и электродных потенциалов галенитового электрода в жидкой фазе проб камерного продукта основной свинцовой флотации, полученных за период проведения каждого из промышленных опробований.



Рис. 1. Кривые обогатимости свинца в операции основной свинцовой флотации

После логарифмирования выражение (6) принимает вид, который можно рассматривать как аналитическое выражение для плоскости

$$\ln X_{\rm I} + \ln X_{\rm III} + \ln X_{\rm IV} = 0.$$
(8)

Тогда проверка выполнения указанных соотношений возможна методами множественной регрессии с представлением соотношения (8.) в виде (8.1)

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2, \tag{8.1}$$

где $y = \ln X_{\rm I}$, $x_1 = \ln X_{\rm II}$, $x_2 = \ln X_{\rm IV}$.

Очевидно, что при выполнении условия (8.1) значения константы и частных коэффициентов регрессии должны быть равны или близки к нулю и минус единице ($a_0 \approx 0$, $a_1 = a_2 \approx -1$).

Результаты проверки выполнения соотношений (8.1) с использованием ППП "STATGRAPHICS" [22] показали, что данное соотношение выполняется функционально.

В силу того что величины $\ln X_{I}$, $\ln X_{II}$ и $\ln X_{III}$ функционально связаны соотношением (8), представляется возможным использовать только один из трех параметров X_{I} , X_{II} , X_{III} , X_{III} для построения зависимостей извлечения свинца в пенный продукт основной свинцовой флотации от $\ln X$. Желательно, чтобы такие зависимости носили экстремальный характер с максимумом извлечения свинца. Предварительным анализом установлено, что этим требованиям отвечает зависимость извлечения свинца в черновой свинцовый концентрат от $\ln X_{III}$.

Как следует из кривых обогатимости (рис. 1), извлечение свинца в черновой свинцовый концентрат (пенный продукт основной свинцовой флотации) существенно зависит от его выхода. Для лучшего выявления влияния значений параметра "ионной" модели на степень извлечения свинца $\varepsilon_{\rm Pb} = f(\ln X_{\rm III})$ массивы значений технологических показателей работы исследуемой операции флотации ($\varepsilon_{\rm Pb}$, $\gamma_{\kappa-\rm Ta}$) и соответствующие им значения параметра $\ln X_{\rm III}$ расклассифицированы на подмассивы с учетом выхода концентрата.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости извлечения свинца в черновой свинцовый концентрат от $\ln X_{III}$, построенные по данным двух промышленных опробований операции основной свинцовой флотации.



Рис. 2. Зависимость извлечения свинца в черновой свинцовый концентрат от параметра модели $\ln X_{\text{III}}$ (по данным первого (*a*) и второго (*б*) опробований)

Согласно рис. 2, полученные экспериментальные зависимости извлечения свинца в черновой свинцовый концентрат от параметра $\ln X_{III}$ по своей сути являются статистическими и во всех рассматриваемых случаях носят явно нелинейный характер с максимумом. Поддержание численного значения параметра состояния моделей $\ln X_{III}$ на уровне, соответствующем условиям интенсивного образования молекул диксантогенида на поверхности зерен галенита (до 0.95 относительной доли поверхности зерен, $\ln X_{III} = 7.6$), позволяет устойчиво получать максимальное извлечение свинца в черновой свинцовый концентрат.

выводы

Конкретизация общей кинетической "ионной" модели формирования состава поверхности сульфидного минерала для конкретных условий флотации галенита подтверждает заложенные в "общую" модель представления о коррозионном характере формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности флотируемого сульфидного минерала.

Результаты промышленных исследований применения кинетической "ионной" модели для условий флотации галенита показали возможность ее использования для управления процессом флотации по ионному составу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сорокер Л. В., Швиденко А. А. Управление процессом флотации. М.: Недра, 1979.
- **2.** Абрамов А. А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. М.: Недра, 1978.
- **3.** Абрамов А. А. Закономерности флотации сульфидных минералов свинца, меди и железа в присутствии цианидных ионов // Тр. ин-та Механобр. Вып. 139. — Л., 1974.

- 4. Абрамов А. А., Авдохин В. М., Еропкин Ю. И. и др. Оптимизация реагентного режима процесса селективной флотации свинцово-медных концентратов сложного состава // Обогащение руд. 1976. —№ 6.
- 5. Горячев Б. Е. Модель формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов // Цв. металлы. 1989. № 12.
- 6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1975.
- 7. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.
- **8.** Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А. и др. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952.
- **9.** Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. К вопросу о механизме возникновения электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов // ДАН СССР. — 1959. — Т. 125. — № 3.
- **10.** Горячев Б. Е., Николаев А. А. Взаимодействие галенита с ксантогенатами щелочных металлов в щелочной среде // ФТПРПИ. 2012. № 6.
- **11.** Горячев Б. Е., Николаев А. А. Механизм протекания процесса окисления галенита // ФТПРПИ. 2012. № 2.
- 12. Горячев Б. Е., Николаев А. А., Лякишева Л. Н. Электрохимия окисления галенита основа оптимизации реагентных режимов флотации полиметаллических руд // ФТПРПИ. — 2010. — № 6.
- 13. Горячев Б. Е., Николаев А. А., Лякишева Л. Н. Электрохимическая кинетика взаимодействия галенита с сульфгидрильным собирателем основа разработки ионных моделей формирования сорбционного слоя на поверхности сульфидных минералов // ФТПРПИ. 2011. № 3.
- **14. Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации М.: Изд. дом "Руда и Металлы", 2008.
- **15.** Woodcock I. T. Jones M. H. Chemical environment in Australian Lead-zinc flotation plant pulps: I. pH, redox potentials and oxygen concentrations, Proc. Aust. Inst. Mining and Met., 1970, No. 235.
- **16. Woodcock I. T. Jones M. H.** Chemical environment in Australian Lead-zinc flotation plant pulps: II. Collector residuals, metals in solution and other parameters, Proc. Aust. Inst. Mining and Met., 1970, No. 235.
- 17. Горячев Б. Е., Николаев А. А. Принципы построения кинетических "ионных" моделей формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов // ФТПРПИ. 2013. № 3.
- 18. Горячев Б. Е., Николаев А. А. Взаимосвязь физико-химических характеристик смачивания поверхности двухкомпонентных твердых тел с флотируемостью частиц с той же поверхностью // ФТПРПИ. — 2006. — № 3.
- **19. Кеше Г.** Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984.
- **20.** Горячев Б. Е. О причинах неустойчивой флотации коллективов частиц с химически неоднородной поверхностью (в порядке обсуждения) // Цв. металлы. 2005. № 8.
- **21.** Митрофанов С. И., Барский Л. А., Самыгин В. Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. — М.: Недра, 1974.
- **22.** Нейман В. Г. Решение научных инженерных и экономических задач с помощью ППП STATGRAPHICS. М.: МП "Память", 1992.

Поступила в редакцию 21/V 2013