

УДК 622.765.4

**СОБИРАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОСАДКОВ КСАНТОГЕНАТОВ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Т. Г. Гаврилова, С. А. Кондратьев

*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,
E-mail: kondr@misd.ru, Красный проспект, 54, 630090, г. Новосибирск, Россия*

Дан критический анализ существующих механизмов активации флотации цинка: ионообменного и электрохимического. Предложен новый механизм активации флотации сфалерита ионами тяжелых металлов. Показано, что активация флотации может осуществляться на основе работы физически сорбированных форм собирателя в элементарном акте флотации. Раскрыты причины флотуемости активированного ионами свинца сфалерита в щелочной области pH. Выявлены особенности цинка как металла-активатора, заключающиеся в высокой растворимости соединений цинка с ксантогенатом. Установлены условия повышения флотуемости сфалерита при активации его ионами цинка.

Флотация, активация флотации, ионы тяжелых металлов, механизм работы физически сорбированного собирателя

DOI: 10.15372/FTPRI20220210

При селективной флотации полиметаллических сульфидных руд часто возникают проблемы с качеством получаемых продуктов обогащения: попадание сфалерита в свинцовые и/или медные концентраты. Основным фактором, влияющим на флотуемость сфалерита, является его активация катионами металлов, выделяющихся в результате окисления содержащихся в пульпе сульфидов [1, 2]. Исследование флотуемости сфалерита в присутствии ионов меди или свинца представляет важную практическую задачу повышения избирательности извлечения ценных компонентов из полисульфидных руд.

В отличие от других сульфидных минералов, сфалерит без активации не флотируется короткоцепочечными ксантогенатами. Предложено несколько механизмов активации флотации цинка ионами тяжелых металлов, основные — ионообменный и электрохимический. Указанные механизмы активации флотации цинка ионами свинца не в состоянии разъяснить высокую флотуемость минерала в щелочной области pH, подавление флотуемости при увеличенных концентрациях металла. В настоящее время отсутствует консолидированное мнение о механизме активации флотации сфалерита ионами свинца в щелочной области pH.

Цель настоящей работы — обоснование возможности активации флотации сфалерита физически сорбируемыми продуктами взаимодействия ионов тяжелых металлов с ионами ксантогенатов. Обоснование выполнено на примере активации флотации сфалерита ионами свинца.

использование ионов меди приводит к окислению ксантогената и получению иной формы физически сорбируемого собирателя — диксантогена. Другая цель работы — раскрытие причины различной активирующей способности ионов свинца и цинка.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Согласно ионообменному механизму, основная причина отсутствия флотуируемости — высокая растворимость в воде соединения ксантогенат–цинк. Величина pK этилового ксантогената меди составляет 19.23, а этилового ксантогената цинка 8.31 [3]. Ионообменный механизм рассматривается в [4]. В кислом диапазоне pH образуется соединение $Pb-X$, а в щелочном — $Zn-O-Pb-X$. Значительная часть работ посвящена вопросу закрепления ионов металла-активатора на поверхности сфалерита [5].

В соответствии с электрохимическим механизмом образования гидрофобного покрытия сульфидов сфалерит имеет широкую запрещенную зону и не может вступать в реакцию с ксантогенат-ионом и являться катализатором в реакции образования диксантогена. Ионообменный механизм позволяет внедрить ионы меди в поверхностный слой минерала и увеличить его электропроводность за счет появления акцепторного уровня выше потолка валентной зоны. Адсорбция ксантогената на поверхности извлекаемого сульфидного минерала является хемосорбцией с переносом электрона в кристаллическую решетку. Для выполнения указанной реакции отношение электроны/дырки в полупроводниковом минерале должно быть уменьшено [6, 7]. Увеличение относительного содержания дырок в полупроводнике достигается изгибом энергетических зон полупроводника вверх и понижением уровня Ферми в результате анодной поляризации до достаточного уровня.

Для оценки металла в качестве потенциального активатора флотации предлагается использовать ряд критериев: энергию поверхностного состояния металла-активатора, соотношение произведений растворимости сульфида извлекаемого минерала и сульфида металла-активатора, электроотрицательность рассматриваемых металлов [7]. Отмечается, что металлы-активаторы должны иметь более низкие значения энергии поверхностного состояния относительно энергии дна зоны проводимости. Произведение растворимости сульфида металла-активатора должно быть меньше произведения растворимости сульфида извлекаемого минерала, а его электроотрицательность больше электроотрицательности металла активируемого сульфида. Таким критериям удовлетворяют ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , но согласно [8] измерениями диэлектрической проницаемости суспензии доказана повышенная проводимость поверхностного слоя сфалерита только при активации его медью. Электрохимический характер взаимодействия ксантогената с активированным медью сфалеритом подтвержден в [9].

Диэлектрические измерения относительно ZnS , активированного Hg^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ , показали, что поверхностный слой ZnS сохраняет свое состояние изолятора. В связи с этим активация флотации сфалерита ионами Hg^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ не подчиняется электрохимическому механизму и осуществляется по другим законам. Данный вывод согласуется с [10], где установлено, что ионообменная адсорбция Pb^{2+} на ZnS не приводит к образованию подлинной поверхностной фазы PbS на сфалерите. Скорее, результатом является поверхностная фаза адсорбированного $Pb(OH)_2$. Таким образом, разработанные в [5] критерии не дают возможности предсказать активирующую способность потенциального металла-активатора по электрохимическому механизму.

Предложенные механизмы активации флотации не всегда могут дать удовлетворительное объяснения экспериментальным фактам. В [11] выявлено что флотуируемость активированного медью сфалерита в кислой области pH достаточно высокая, но селективность извлечения низ-

кая. В области pH 6–9 флотиримость подавляется в зависимости от вводимого количества сульфата меди. Размеры области депрессии флотации зависят от соотношения концентраций ксантогената и сульфата меди. В щелочной среде флотиримость активированного сфалерита повышается. Причины понижения флотиримости в нейтральной области pH и последующее увеличение флотиримости в щелочной остаются неясными.

Доказана возможность активации флотации пирита ионами железа. Введение 10^{-5} М ионов двухвалентного железа в раствор изопропилового ксантогената с концентрацией 10^{-5} М увеличило извлечение пирита в концентрат в нейтральной области pH с 23 до 50 %, а при pH 8 с 42 до 58 % [12]. Возможность активации сфалерита ионами двухвалентного железа представлена в [13]. Извлечение сфалерита при активации двухвалентным железом составило ~75 %. Отметим, что активация флотации сфалерита наблюдалась в области pH ~8–11. Полученные результаты не могут быть объяснены ни на основании ионообменного, ни на основании электрохимического механизма активации.

Независимость флотиримости сфалерита, активированного нитратом свинца, от потенциала пульпы экспериментально доказана в [14]. Флотация выполнялась с использованием воздуха и азота, разность потенциалов пульпы составила 200 мВ и не повлияла на показатели флотации. В данном случае не потребовалось снижение уровня Ферми в поверхностном слое сфалерита. Отсутствие связи потенциала пульпы с флотиримостью — дополнительный аргумент, указывающий на возможность исключения электрохимического механизма из вероятных механизмов активации флотации сфалерита свинцом. Утверждается, что в щелочной области pH гидроксид свинца является активирующим соединением.

Работа [15] непосредственно не относится к активации флотации сфалерита ионами тяжелых металлов, но установленная зависимость флотиримости минерала от выделения осадков ксантогената цинка на углеводородных цепях хемосорбированного собирателя позволяет понять механизм активации. Приводятся доказательства связи флотиримости с необходимостью выделения ксантогената цинка на минеральной поверхности. К таким доказательствам можно отнести зависимость флотиримости от концентрации ксантогената и длины его углеводородного фрагмента. Установлена параллельность линий, отражающих зависимость отрицательных значений логарифма произведения активностей ксантогенатов цинка и квадрата концентрации ксантогенат-ионов от длины углеводородного радикала собирателя. Концентрация ксантогената выбрана равной концентрации, при которой достигается 50 %-е извлечение. Показано, что осадки ксантогената цинка обладают значительными собирательными свойствами, но основное назначение осадков, по мнению авторов, заключается в гидрофобизации поверхности сфалерита.

Следующий механизм активации флотации, тесно связанный с [15], основан на выполнении продуктами взаимодействия ионов металла и ксантогената функции сокращения времени индукции [16]. Количественная характеристика смачивания определяется косинусом краевого угла $\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG}$. Чем больше краевой угол (меньше $\cos \theta$), тем хуже смачивание. В условиях флотации снижение смачиваемости минерала достигается повышением σ_{SL} за счет применения реагента гидрофобизатора. Одновременно происходит понижение σ_{SG} до значения близкого к поверхностному натяжению углеводородов. Неравенство $\sigma_{SG} - \sigma_{SL} < 0$ указывает на возможность уменьшения энергии системы, если граница раздела “твердое тело–жидкость” замещается границей раздела “твердое тело–газ” [17]. Для осушения минерала необходимо выполнение неравенства

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} < \sigma_{LG} \cos \theta_R^D, \quad (1)$$

которое реализуется при достижении контактным углом θ значения динамического отступающего угла θ_R^D , являющегося одной из характеристик гидрофобности извлекаемого минерала. Повышение гидрофобности целевых минералов (рост σ_{SL} и понижение σ_{SG}) одновременно приводит к увеличению образованного при прорыве прослойки контактного угла θ и уменьшению значения $\cos \theta$. Равновесное состояние сохраняется после прорыва прослойки. Достижение малого или отрицательного значения $\sigma_{SG} - \sigma_{SL} < 0$ при полученном θ недостаточно для расширения “сухого” пятна, образовавшегося на минерале после прорыва, что не согласуется с [15]. Из этого следует, что одной гидрофобизации минерала реагентом-собирателем недостаточно. Самопроизвольного осушения минеральной поверхности в результате не происходит, для этого необходимо уменьшение θ до θ_R^D , т. е. нарушение термодинамического равновесия. Физически переход от θ_A к θ_R^D означает поворот вектора силы, обусловленной поверхностным натяжением на границе раздела “газ – жидкость”, к грани минеральной частицы (рис. 1).

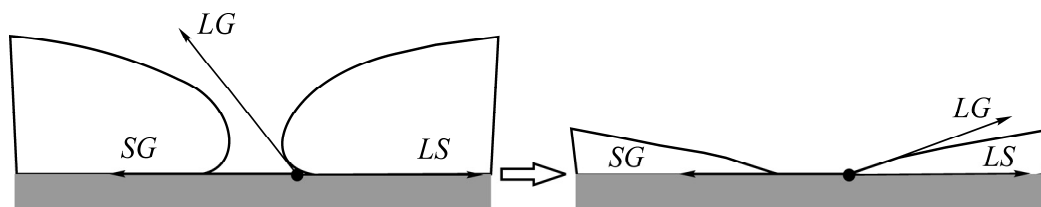


Рис. 1. Прорыв и утончение прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха. SG , LG и LS — силы, обусловленные поверхностными натяжениями соответственно на границах раздела “минерал – газ”, “жидкость – газ” и “жидкость – минерал”

В условиях флотационного процесса, где наблюдается гистерезис краевого угла, реализуется условие $\theta_R^D < \theta_0 < \theta_A$. Выполнение неравенства (1) возможно при утончении прослойки после прорыва до значения, при котором наступающий статический контактный угол θ_A уменьшится до значения отступающего динамического контактного угла θ_R^D . Использование во флотации даже плохо смачиваемых материалов (например, молибденита или угля), физически сорбируемых собирателей объясняется этим обстоятельством. На природно-гидрофобной поверхности угля значение $\cos \theta$ и разность поверхностных натяжений $\sigma_{SG} - \sigma_{SL}$ изначально сравнительно малы. В этом случае уравнение Юнга выполняется в силу сбалансированности энергетических состояний границ раздела контактирующих сред разных агрегатных состояний. Для перемещения линии смачивания по минеральной поверхности необходимо нарушение баланса поверхностных энергий. Максимальная скорость движения периметра смачивания достигается при $\theta_R^D \rightarrow 0$, когда складываются векторы сил на границах раздела LG и LS . Для выполнения этого условия физически сорбируемый собиратель должен иметь высокую скорость растекания поверхностного потока его десорбированных с минерала форм на границу раздела “газ – жидкость”. Осадки ксантогената тяжелого металла, обладающие поверхностной активностью по отношению к указанной границе раздела, могут произвести указанную функцию. Время индукции характеризует флотируемость полезного минерала, поэтому флотационная активность собирателя определится скоростью растекания поверхностного потока его физически сорбированных форм.

Наиболее эффективными собирателями для флотации угля оказались гетерополярные реагенты. Они не гидрофобизируют поверхность угля и находятся на ней в форме микрокапель, гемимицелл в зависимости от длины углеводородного фрагмента. Их основное назначение заключается в удалении жидкости из прослойки, уменьшении ее толщины до значения, соответствующего мениску с отступающим динамическим контактным углом, и расширении периметра контакта трех агрегатных состояний до ребер частицы.

Время перехода $\theta_A \rightarrow \theta_R^D$ обусловлено градиентом поверхностного натяжения физически сорбированных поверхностно-активных веществ на минерале и пузырьке. Градиент поверхностного натяжения разлагается на два сомножителя: $G = \partial\sigma / \partial C \cdot \partial C / \partial x$. Здесь $\partial\sigma / \partial C$ характеризует поверхностную активность длинноцепочечных (оксигидрильных, сульфгидрильных, катионных) собирателей или производных форм тиольного короткоцепочечного реагента-собираателя, а $\partial C / \partial x$ — градиент концентрации ΔC в направлении движения пленки указанных форм. Градиент концентрации определяется расходом собирателя и разностью плотностей адсорбции его физически закрепившихся форм на минеральной частице и пузырьке воздуха. Таким образом, скорость растекания пропорциональна поверхностной активности производных форм собирателя и разности их концентраций на минерале и пузырьке в момент прорыва прослойки:

$$V \sim k \frac{\partial\sigma}{\partial C} \Delta C. \quad (2)$$

Из полученного соотношения следует, что скорость растекания тем выше, чем больше поверхностная активность производных продуктов реагента-собираателя и больше его сорбция на извлекаемом минерале и меньше на пузырьке.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выполнялась флотация цинкового концентрата Новоангарского комбината (Горевское месторождение) [18]. Химический состав цинкового концентрата, %: Zn — 50.1; Cu — 1.5; Fe — 8.0; SiO₂ — 3.0. Использовались следующие собиратели: этиловый ксантогенат калия (ГОСТ 7927-75), амиловый ксантогенат калия (СТО 00204168-012-2017) и гетерополярный собиратель для угля Флотэк (ТУ 2452-006-62494573-2012). Корректировка pH проводилась с применением NaOH (ГОСТ Р 55064-2012). Для получения собирателей в форме осадков тяжелых металлов применялись соли металлов: нитрат свинца Pb(NO₃)₂ (ГОСТ 4236-77), цинк сернокислый 7-водный ZnSO₄·7H₂O (ГОСТ 4174-77). Пенообразователь Т-80.

Цинковый концентрат перед флотацией обрабатывался по методике, изложенной в [19]. Флотация осуществлялась на лабораторной механической флотомашине 189 ФЛ с объемом камеры 150 мл. Время агитации 3 мин, время флотации 5 мин, pH пульпы 7, 8 и 10. Расход пенообразователя Т-80 20 г/т. Продукты флотации высушивались, взвешивались, содержание цинка определялось на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X. По результатам опыта рассчитывался массовый баланс. В качестве собирателя использовались осадки — продукты взаимодействия этилового ксантогената с нитратом свинца, сульфатом цинка, а также амилового ксантогената с сульфатом цинка. Применялся физически сорбируемый гетерополярный собиратель Флотэк. Перед этим проводилась его обработка ультразвуком в течение 1 мин на ультразвуковом диспергаторе Sonopuls HD 3200.

Флотоактивность собирателей — осадков тяжелых металлов — оценивалась по скорости их растекания по поверхности воды. Скоростная характеристика продуктов взаимодействия ксантогенатов с нитратом свинца или с сульфатом цинка по поверхности дистиллированной воды определялась по видеосъемке. Использовалась программа Tracker Video Analysis; съемка выполнялась скоростной камерой Evercam 4000-16-с. Видео записывалось в разрешении 1280×304 со скоростью 15000 кадр./с.

Первоначально выполнялась флотация цинкового концентрата этиловым ксантогенатом. Результаты флотации цинкового концентрата этиловым ксантогенатом с расходом 90 г/т представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Результаты флотации цинкового концентрата этиловым ксантогенатом, %

Продукт	Выход	Содержание Zn	Извлечение Zn
Пенный	8.54	54.19	9.31
Камерный	91.46	49.29	90.69
Итого	100	49.70	100

На рис. 2 показана скорость растекания продуктов взаимодействия нитрата свинца с этиловым ксантогенатом (мольное соотношение 1:5), приготовленного при pH 7 и pH 10.

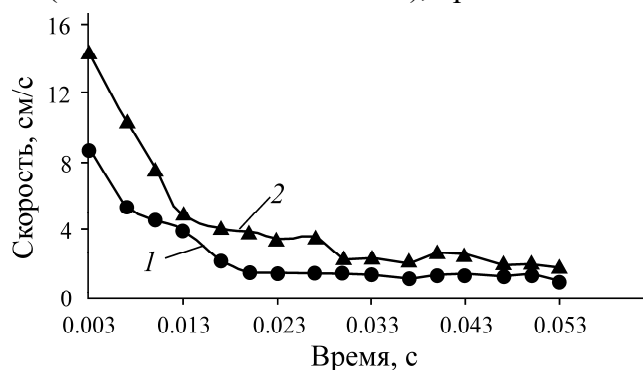


Рис. 2. Скорость растекания продуктов взаимодействия этилового ксантогената с нитратом свинца в зависимости от времени при различных pH. Мольное соотношение концентраций $Pb(NO_3)_2$ и KEX (1:5): 1 — pH 7; 2 — pH 10

Растекание продуктов взаимодействия этилового ксантогената калия с нитратом свинца при расходе ксантогената 90 г/т и мольном соотношения $Pb(NO_3)_2$:KEX, равном 10:1, не наблюдалось. Определение скорости растекания выполнялось в нейтральном и щелочном диапазоне pH.

Результаты флотации цинкового концентрата продуктами взаимодействия ионов этилового ксантогената с ионами свинца приведены в табл. 2. Цинковый концентрат предварительно обрабатывался ксантогенатом из расчета 20 г/т. Флотация выполнялась осадком ксантогената свинца, который получен при соотношении Pb^{2+} : EX^- 1:5 и расходе ксантогената 70 г/т и pH 7 — опыт № 1 и pH 10 — опыт № 2. В табл. 2 также представлены результаты флотации цинкового концентрата продуктами взаимодействия ионов этилового ксантогената с ионами свинца при соотношении Pb^{2+} : EX^- 10:1 и расходе ксантогената 70 г/т. Цинковый концентрат предварительно обрабатывался ксантогенатом из расчета 20 г/т. Флотация проводилась при pH 7 — опыт № 3 и pH 10 — опыт № 4.

ТАБЛИЦА 2. Результаты флотации цинкового концентрата осадками ксантогената свинца при pH 7, 8 и 10, %

Номер опыта	Продукт	Выход	Zn		Скорость растекания, см/с
			Содержание	Извлечение	
1		pH 7, Pb ²⁺ : EX ⁻ 1:5			8.5
	Пенный	22.11	54.69	24.59	
	Камерный	77.89	47.61	75.41	
	Итого	100	49.17	100	
2		pH 10, Pb ²⁺ : EX ⁻ 1:5			15
	Пенный	29.30	54.31	32.87	
	Камерный	70.70	45.97	67.13	
	Итого	100	48.41	100	
3		pH 7, Pb ²⁺ : EX ⁻ 10:1			Растекание отсут- ствует
	Пенный	16.57	54.18	18.27	
	Камерный	83.43	48.11	81.72	
	Итого	100	49.11	100	
4		pH 10, Pb ²⁺ : EX ⁻ 10:1			Растекание отсут- ствует
	Пенный	18.35	54.24	20.18	
	Камерный	81.65	48.20	79.82	
	Итого	100	49.30	100	
5		pH 7, Zn ²⁺ : EX ⁻ 1:5; KEX 1.5·10 ⁻⁴ моль/л			8.5
	Пенный	24.90	54.10	27.53	
	Камерный	75.10	47.21	72.47	
	Итого	100	48.92	100	
6		pH 10, Zn ²⁺ : EX ⁻ 1:5; KEX 1.5·10 ⁻⁴ моль/л			11.5
	Пенный	15.76	54.56	17.45	
	Камерный	84.24	48.28	82.55	
	Итого	100	49.26	100	
7		pH 8, Zn ²⁺ : EX ⁻ 1:5; KEX 10 ⁻³ моль/л			9.98
	Пенный	57.29	53.64	63.06	
	Камерный	42.71	42.15	36.94	
	Итого	100	48.73	100	
8		pH 8, Zn ²⁺ : AX ⁻ 1:5; KAX 5·10 ⁻⁴ моль/л			18.34
	Пенный	76.22	52.77	81.68	
	Камерный	23.78	37.94	18.32	
	Итого	100	49.24	100	

Далее определялась скорость растекания продуктов взаимодействия сульфата цинка и этилового ксантогената (мольное соотношение 1:5), приготовленных при pH 7, 8 и 10 (рис. 3).

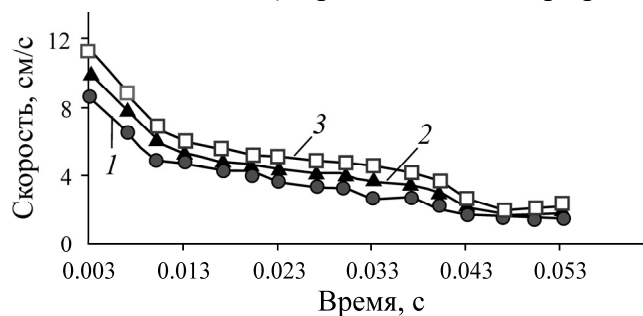


Рис. 3. Скорость растекания продуктов взаимодействия этилового ксантогената с сульфатом цинка в зависимости от времени при pH 7 (1); pH 8 (2); pH 10 (3)

Результаты флотации цинкового концентрата продуктами взаимодействия ионов этилового ксантогената с ионами цинка приведены в табл. 2. Цинковый концентрат предварительно обрабатывался ксантогенатом из расчета 20 г/т. Флотация выполнялась осадком ксантогената цинка, который получен при соотношении $Zn^{2+}:EX^-$ 1:5 и расходе ксантогената 70 г/т, pH 7 — опыт № 5, pH 10 — опыт № 6. Вследствие большой растворимости этилового ксантогената цинка выполнена флотация при pH 8 с увеличенным содержанием продуктов взаимодействия согласно рекомендованному в [15] — опыт № 7. Также выполнена флотация цинкового концентрата при pH 8 с принятым содержанием сульфата цинка и амиловым ксантогенатом — опыт № 8.

Определена скорость растекания гетерополярного собирателя Флотэк на поверхности воды (рис. 4).

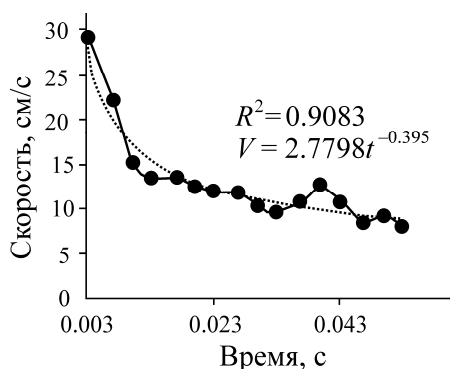


Рис. 4. Скорость растекания гетерополярного собирателя Флотэк в зависимости от времени, pH 7

В табл. 3 приведены результаты флотации цинкового концентрата собирателем Флотэк, используемым для обогащения угля. Флотация проводилась без и с предварительной обработкой цинкового концентрата этиловым ксантогенатом 20 г/т, опыты № 1 и 2 соответственно.

ТАБЛИЦА 3. Результаты флотации цинкового концентрата собирателем Флотэк, %

Номер опыта	Продукт	Выход	Содержание Zn	Извлечение Zn	Скорость растекания, см/с
1	pH 7, Флотэк, 300 г/т				
	Пенный	55.56	53.34	60.01	30
	Камерный	44.44	44.43	39.99	
	Итого	100	49.38	100	
2	pH 7, КЕХ 20 г/т, Флотэк, 300 г/т				
	Пенный	55.92	53.06	60.43	30
	Камерный	44.08	44.08	39.57	
	Итого	100	49.10	100	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Извлечение цинка из цинкового концентрата Новоангарского комбината этиловым ксантогенатом составило 9.31 % (табл. 1). Отсутствие поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость” веществ на минеральной поверхности не привело к нарушению баланса поверхностных энергий после локального прорыва прослойки. Выполнение уравнения Юнга после прорыва прослойки указывает на устойчивость термодинамической системы, баланс поверхностных энергий линии контакта трех агрегатных состояний.

Продукты взаимодействия ионов свинца и ксантогената поверхностно активны относительно границы раздела “газ – жидкость” и могут растекаться по поверхности воды. Скорость их растекания зависит от pH пульпы. Повышение pH пульпы с 7 до 10 увеличило скорость рас-

теkania осадков по поверхности воды с 8.5 до 15 см/м (рис. 2). В связи с этим можно ожидать, что использование продуктов взаимодействия ионов металла и ксантогената в качестве собирателей сократит время индукции в щелочной области рН. Эксперимент подтвердил большую флотационную активность осадков в щелочной среде по сравнению с нейтральной (табл. 2). Извлечение выросло с 24.59 до 32.87 %. Объяснение этого факта может быть получено на основе механизма работы физически сорбированного собирателя. В момент образования флотационного контакта переход поверхностно-активных осадков ксантогената с минерала на пузырьки и их растекание нарушили энергетический баланс границ раздела на линии смачивания и привели к выполнению неравенства (1). Для выполнения уравнения Юнга потребовалось расширение “сухого” пятна на минеральной поверхности и формирование устойчивого контакта частицы с пузырьком. В щелочной среде этот процесс произошел более активно.

Скорость растекания собирателя Флотэк составила ~ 30 см/с (рис. 4). Флотация гетерополярным собирателем Флотэк показала извлечение цинка более 60.43 % (табл. 3). Таким образом, установлено, что скорость растекания физически сорбируемого собирателя является одним из основных критериев собирательной активности реагента. В данном случае время индукции было минимальным.

Ксантогенат цинка обладает наиболее высокой растворимостью в сравнении с ксантогенатами других металлов [3, 20]. В связи с этим плотность его сорбции на извлекаемых минералах будет значительно меньше. Обладая высокой скоростью растекания по поверхности воды (рис. 3), незначительно уступающей скорости растекания других ксантогенатов тяжелых металлов, флотационная активность будет понижена. Снижение флотиремости, согласно (2), обусловлено уменьшением градиента концентрации ΔC . Для раскрытия причин различной активизирующей способности свинца и цинка проведена флотация цинкового концентрата Новоангарского комбината с увеличенной концентрацией продуктов взаимодействия сульфата цинка и этилового ксантогената. Концентрация исходных продуктов выбиралась из условия начала образования осадков ксантогената цинка: концентрация $KEX \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение $Zn^{2+}:EX^{-} = 1:5$. Извлечение цинкового концентрата составило 63.06 %. Использование амилового ксантогената с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и мольным соотношением $Zn^{2+}:AX^{-} = 1:5$ подняло извлечение до 81.68 %. Полученные данные находятся в соответствии с рядом снижения растворимости $ZnX_2 > CdX_2 > PbX_2$ и $M(EX)_2 > M(BX)_2$ [20].

Экспериментально доказан факт подавления флотации в нейтральной области рН при повышенных концентрациях сульфата меди [10]. Показано, что растекание осадков ксантогената свинца при мольном соотношении $Pb^{2+}:KX^{-} 10:1$ отсутствует. В [21] флотация пирита в нейтральной области рН также была подавлена из-за отсутствия растекания по поверхности воды физически сорбированных форм — продуктов взаимодействия ионов ксантогената с ионами железа. Можно утверждать, что обнаруженное в [10] подавление флотации сфалерита при повышенных концентрациях соли меди и в нейтральном диапазоне рН связано с отсутствием растекания осадков ксантогената меди по поверхности воды.

В [4] не рассматривается кинетика образования флотационного агрегата и гидрофобизация минеральной поверхности считается достаточным условием флотиремости минерала. Без физически закрепившегося собирателя не выполняется условие (1) и не реализуется флотационный контакт.

Резкое снижение флотиремости сфалерита при $pH > 9$, полученное в [4], связано с длительным (15 мин) контактом минерала с раствором соли свинца. Сформировавшиеся осадки гидроксида $Pb(OH)_2$ предотвратили образование поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ — жидкость” соединений. Нарушение термодинамического равновесия после прорыва прослойки не произошло ввиду невыполнения неравенства (1). Как следствие, флотационный контакт не сформировался.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФЛОТАЦИИ

Сильный собиратель — это собиратель, обладающий мощным поверхностным потоком пленки его десорбированных с минерала на пузырек форм, т. е. с большим значением $N = \pi Q$, где π — поверхностное давление, Н/м, Q — поверхностный поток, м²/с. Мощность поверхностного потока является функцией поверхностной активности собирателя $\partial\sigma/\partial C$ и градиента поверхностной концентрации $\partial C/\partial x$ (2). К собирателям с мощным поверхностным потоком можно отнести производные формы длинноцепочечных ксантогенатов. По причине низкой растворимости указанных производных форм плотность их сорбции на минерале достаточна для создания значительного градиента ($\partial C/\partial x$) поверхностной концентрации. Поверхностная активность $\partial\sigma/\partial C$ производных форм длинноцепочечных ксантогенатов также превышает эту величину производных форм короткоцепочечных ксантогенатов. Поэтому производные формы длинноцепочечных ксантогенатов обладают повышенной скоростью удаления жидкости из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, и высоким извлечением.

Использование амилового ксантогената увеличивает извлечение цинка в концентрат до 81.68 %. Сокращение времени индукции проявляется как на целевом минерале, так и на минералах вмещающих пород. Увеличение мощности поверхностного потока физически сорбированного собирателя приводит одновременно к некоторому снижению качества концентрата. Содержание цинка снизилось с 53.64 % в случае применения этилового собирателя и до 52.77 % при использовании амилового (табл. 2). Высокая скорость удаления прослойки жидкости и повышение извлечения полезного компонента подтверждены экспериментально для продуктов взаимодействия солей свинца и ксантогената (табл. 2). Качество концентрата может быть повышено изменением соотношения ионов тяжелого металла и собирателя в зависимости от растворимости ксантогената указанного металла.

ВЫВОДЫ

Предложен новый механизм активации флотации сфалерита ионами тяжелых металлов, дополняющий существующие. Экспериментально показана возможность активации флотации сфалерита физически сорбируемыми продуктами взаимодействия ионов свинца с ионами ксантогенатов. Активация флотации осуществляется поверхностно-активными относительно границы раздела “газ–жидкость” формами собирателя. Увеличение скорости их растекания на указанной границе раздела сокращает время индукции. Снижение флотируемости минералов в нейтральной области pH связано с уменьшением скорости растекания десорбированных с минерала на границу раздела “газ–жидкость” физически сорбированных форм собирателя.

Выявлены особенности цинка как металла-активатора, заключающиеся в повышенной растворимости его осадков и снижении градиента концентрации в момент прорыва прослойки жидкости. Использование цинка как металла-активатора возможно при увеличении концентрации продуктов взаимодействия соли цинка и ксантогената или применения собирателя с более длинным углеводородным фрагментом.

Установлены причины снижения содержания полезного компонента в концентрате при увеличении активности физически сорбированного собирателя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Houot R. and Raveneau P. Activation of sphalerite flotation in the presence of lead ions, Int. J. Miner. Process., 1992, Vol. 35. — P. 253–271
2. 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.

3. **Каковский И. А.** Изучение физико-химических свойств некоторых органических флотационных реагентов и их солей с ионами тяжелых цветных металлов // Тр. ИГД АН СССР. Т. III. — М., 1956. — С. 255–289.
4. **Rashchi F., Sui C., and Finch J. A.** Sphalerite activation and surface Pb ion concentration, *Int. J. Miner. Process.*, 2002, Vol. 67. — P. 43–58.
5. **Liu J., Ejtemaei M., Nguyen A.V., Wen S., and Zeng Y.** Surface chemistry of Pb-activated sphalerite, *Miner. Eng.*, 2020, Vol. 145. — 106058.
6. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А.** Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами // Тр. VIII Междунар. конгресса по обогащению полезных ископаемых. — Л.: Механобр, 1969. — Т. 2. — С. 235–345.
7. **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, 1976. — 24 p.
8. **Bessiere J., Chlihp K., and Thiebaut J. M.** Dielectric study of the activation and deactivation of sphalerite by metallic ions, *Int. J. Miner. Process.*, 1990, Vol. 28. — P. 1–13.
9. **Richardson P. E., Hu Q., Finkelstein N. P., and Yoon R.-H.** An electrochemical method for the study of the flotation chemistry of sphalerite, *Int. J. Miner. Process.*, 1994, Vol. 41. — P. 71–76.
10. **Morey M. S., Grano S. R., Ralston J., Prestidge C.A., and Verity B.** The electrochemistry of Pb(II) activated sphalerite in relation to flotation, *Miner. Eng.*, 2001, Vol. 14, No. 9. — P. 1009–1017.
11. **Steininger J.** The depression of sphalerite and pyrite by basic complexes of copper and sulfhydryl flotation collectors, *Transactions of the American Institute of Min., Metallurgical and Petroleum Eng.*, 1968, Vol. 241, No. 1. — P. 34–42.
12. **Zhang Q., Xu Z., Bozkurt V., and Finch J. A.** Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite, *Int. J. Miner. Process.*, 1997, Vol. 52. — P. 187–201.
13. **Zhang Q., Rao S. R., and Finch J. A.** Flotation of sphalerite in the presence of iron ions, *Colloids and Surfaces*, 1992, Vol. 66. — P. 81–89.
14. **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. Process.*, 1997, Vol. 49. — P. 121–148.
15. **Fuerstenau M. C., Clifford K. L., and Kuhn M. C.** The role of zinc — xanthate precipitation in sphalerite flotation, *Int. J. Miner. Process.*, 1974, Vol. 1. — P. 307–318.
16. **Кондратьев С. А.** Собирающая сила и избирательность флотационного реагента // ФТПРПИ. — 2021. — № 3. — С. 133–147.
17. **Yoon R.-H. and Ravishankar S.** Long-range hydrophobic forces between mica surfaces in dodecylammonium chloride solution in the presence of dodecanol, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, Vol. 179, No 2. — P. 391–402.
18. **Воробьев С. А., Бурдакова Е. А., Сарычева А. А., Волочаев М. Н., Карачаров А. А., Лихацкий М. Н., Михлин Ю. Л.** Изучение действия наночастиц сульфида меди как активатора флотации сфалерита // ФТПРПИ. — 2021. — № 1. — С. 159–168.
19. **Бочаров В. А., Сорокин М. М.** Исследование технологий комплексной переработки руд цветных металлов: Лабораторный практикум. — М.: МИСиС, 1998. — 46 с.
20. **Zhang Y.-H., Wu L.-M., Huang P.-P., Shen Q., and Sun Z.-X.** Determination and application of the solubility product of metal xanthate in mineral flotation and heavy metal removal in wastewater treatment, *Miner. Eng.*, 2018, Vol. 127. — P. 67–73.
21. **Кондратьев С. А., Коновалов И. А.** Влияние физической формы сорбции собирателя на флотацию пирита в присутствии ионов Fe^{2+} // ФТПРПИ. — 2022. — № 1. — С. 119–129.

Поступила в редакцию 27/I 2022

После доработки 09/II 2022

Принята к публикации 14/III 2022