

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.4

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ФОРМЫ СОРБЦИИ СОБИРАТЕЛЯ НА ФЛОТАЦИЮ ПИРИТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe^{2+} И Fe^{3+}

С. А. Кондратьев, И. А. Коновалов

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

Изучен вопрос флотации пирита в зависимости от pH пульпы и концентрации ионов железа. Для объяснения причины депрессии флотации пирита в нейтральной области pH и высокой концентрации ионов железа использован механизм работы физически сорбируемого собирателя. Экспериментально установлено, что продукты взаимодействия ксантогената с ионами железа в зависимости от соотношения их концентраций и pH раствора обладают различной скоростью растекания по границе раздела “газ–вода”. Так же различно их влияние на скорость удаления жидкости из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа. Показано, что механизм работы физически сорбируемого собирателя позволил раскрыть причины подавления флотации пирита в нейтральной области pH и повышение его флотируемости в щелочной среде.

Флотация пирита, физически сорбируемый собиратель, депрессия флотации, pH среды

DOI: 10.15372/FTPRPI20220113

Цель многих технологических процессов — извлечение или удаление пирита. В обогащении сульфидных руд цветных металлов пирит является основным компонентом, загрязняющим концентрат. В области обогащения железных руд одна из важнейших задач — увеличение селективности разделения пирита и магнетита, повышение степени десульфуризации концентратов железа [1]. Не менее важная задача — повышение качества угля. В обогащении угля удаление пирита осуществляется обратной флотацией с применением в качестве собирателя ксантогената. Недостаток этой технологии заключается в увеличенном расходе ксантогената. Вследствие подобия ИК-спектров диксантогена и соединений трехвалентного железа с ксантогенатом последние были практически исключены из анализа форм собирателя на поверхности минералов. На основании спектроскопических, электрохимических и флотационных исследований принято, что за флотацию пирита ответственен диксантоген. В [2] отмечается, что ИК-спектры продуктов реакции пирита с ксантогенатом указывают на содержание в поверхностном слое также соединений собирателя с железом.

В кислой области флотация пирита обусловлена хемосорбцией ксантогената и физически сорбируемыми ассоциатами “ксантогенат-ион – диксантоген”. Причины подавления флотиремости пирита в нейтральной области pH и последующего ее роста в щелочной среде остаются неясными.

Целью работы является доказательство применимости механизма работы физически сорбированных форм собирателя для объяснения причин снижения флотиремости пирита и других минералов в нейтральной области pH. Определялись скорости растекания продуктов взаимодействия ионов железа и ксантогената в зависимости от pH среды. Оценивалось влияние последовательности операций: регулирование pH и подачи собирателя на флотиремость пирита. Далее скорости растекания указанных продуктов сопоставлялись с известными данными по флотиремости пирита в присутствии ионов Fe^{3+} .

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Причины повышенного расхода ксантогената изучались в [3]. Авторы приходят к выводу об участии Fe^{2+} и Fe^{3+} в образовании других поверхностных соединений на пирите помимо диксантогена. Показано, что содержание в растворе ксантогенат-ионов и диксантогена снижается в зависимости от концентрации ионов железа. Ионы двухвалентного железа подавляют флотацию пирита в большей мере, чем ионы трехвалентного железа. Предполагается, что образование слабогидрофобных соединений дигидроксид-ксантогената железа в области pH раствора 6–9 является основной причиной подавления флотации (рис. 1а).

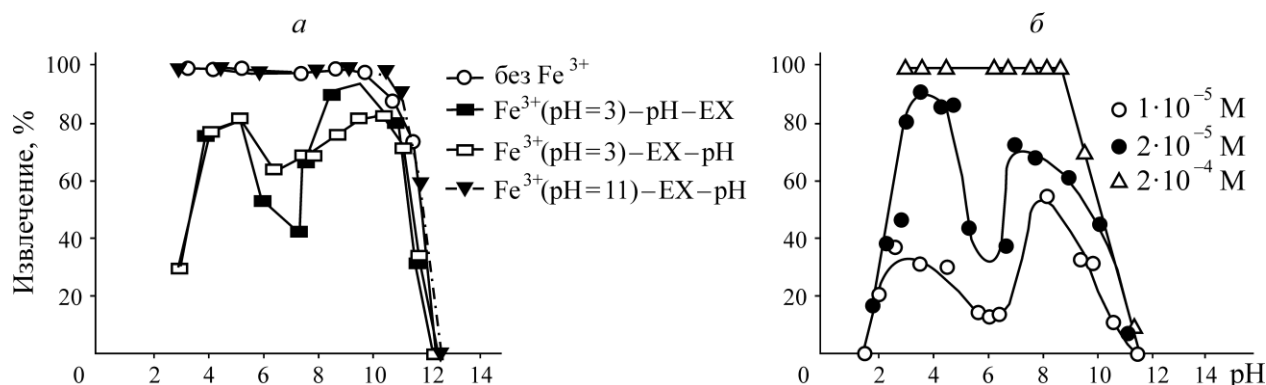


Рис. 1. Извлечение пирита в зависимости от pH: а — при последовательности выполнения операций: ввод этилового ксантогената (EX) и корректировка pH [3]; б — для различных концентраций этилового ксантогената калия [4]

Исследования проводились при концентрации ионов железа, превышающей концентрацию ксантогената. Концентрация ионов железа Fe^{3+} составила $2 \cdot 10^{-3}$ М, этилового ксантогената — $3.3 \cdot 10^{-4}$ М. Влияние соотношения концентраций ионов железа и ксантогената на извлечение пирита не исследовалось.

В [4, 5] получены аналогичные зависимости извлечения пирита от pH раствора. Установлено, что увеличение концентрации этилового ксантогената калия повышало флотиремость пирита в нейтральной области pH (рис. 1б). 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 % [5]. Возможность активации сфалерита ионами двухвалентного железа доказана в [6].

В [7] сообщается о полном извлечении пирита в кислой области pH вне зависимости от формы применения собирателя: ксантогената или диксантогена. Отмечается, что расход собирателя при этом сравнительно небольшой. В слабощелочной среде извлечение умеренное,

в нейтральной области рН — низкое. Увеличение расхода ксантогената привело к полному извлечению пирита в нейтральной и слабощелочной области рН. Факт экспериментально установленной формы сорбции ксантогената на пирите — диксантогена, не смог объяснить депрессию флотации минерала в нейтральной области рН. Предполагается, что гидроксиды трехвалентного железа могут адсорбировать, “захватывать” молекулы или микрокапли диксантогена.

В [8] предположено, что в кислой среде формируется ксантогенат трехвалентного железа FeX_3 , который придает минералу требуемую гидрофобность. В слабощелочной среде причиной низкого извлечения является $\text{Fe}(\text{OH})\text{X}_2$. Депрессия минералов наблюдается в области положительного потенциала [9]. Следовательно, источник подавления флотации в нейтральной области рН, по мнению автора [8], — образование соединений $\text{Fe}(\text{OH})^+\text{X}$, которые не выделяются на минеральной поверхности вследствие перезарядки минерала.

Подавление флотации в области рН 6–9 в [10] связывается с образованием на поверхности пирита комплексов $\text{Fe}(\text{OH})^+\text{X}$, вытесняющих с нее гидрофобные соединения ксантогената. Авторы [11], как и [3], считают, что подавление флотации обусловлено образованием в нейтральной области рН дигидроксид-ксантогенатов тяжелого металла, прочно закрепляющихся на минеральной поверхности. Указанные соединения обладают слабыми гидрофобными свойствами. В щелочной среде при достаточно положительном потенциале поверх дигидроксид-ксантогенатов железа сорбируются диксантоген и ксантогенат-ионы, которые и обеспечивают флотируемость пирита. Это утверждение опровергается экспериментальными данными [12]. Показано, что флотация пирита начинается при потенциале значительно ниже потенциала образования диксантогена (~150 мВ), поэтому она не может ассоциироваться только с наличием на минерале диксантогена.

В [13] определена адсорбция ксантогената на поверхности пирита. Установлено, что адсорбция в нейтральной области рН больше, чем в щелочной, что не коррелирует с результатами флотационных экспериментов (рис. 2). Выполнена ИК-спектроскопия продуктов взаимодействия этилового ксантогената с минеральной поверхностью для разных значений рН в присутствии ионов железа. Диксантоген обнаружен только при рН 4. Авторы полагают, что в области значений рН > 4 диксантоген вытесняется с минеральной поверхности последовательно образующимися продуктами $\text{FeOH}(\text{EX})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EX}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Предложенная гипотеза снижения флотируемости не позволяет объяснить повышение извлечения в щелочной области рН 8–10 [3, 4].

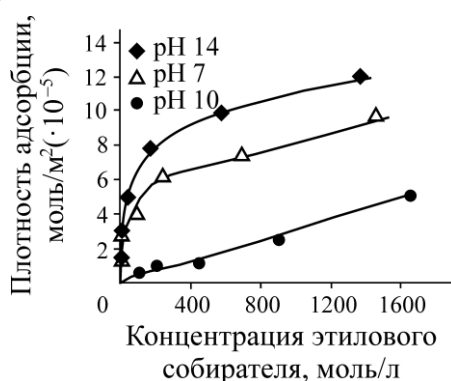


Рис. 2. Адсорбция ксантогената на поверхности пирита в зависимости от его концентрации в кислой, нейтральной и щелочной средах [13]

Рассмотрены и другие механизмы депрессии флотации сульфидных минералов в нейтральной области рН. Флотируемость активированных медью минералов в нейтральной области рН не определяется свойствами этих минералов, а контролируется металлом-активатором [9].

Утверждается, что, во-первых, высокая концентрация активатора, особенно в пульпе с малым содержанием твердого, приводит к высокой поверхностной концентрации металла. Это затрудняет поверхностные реакции (образование сульфида металла-активатора) и приводит к подавлению флотации. Во-вторых, депрессия связана с недостаточной продолжительностью кондиционирования, в течение которого гидроксид металла-активатора не успевает трансформироваться в сульфид металла-активатора.

В связи с этим не ясно, почему депрессия происходит при сульфидной флотации и без добавления металла-активатора. Подавление флотации пирита в нейтральной области pH наблюдалось, например, в [7, 14]. Кроме того, в [15] отмечается важность последовательности подачи активатора и собирателя. По данным этих авторов, сорбция ксантогената сфалеритом увеличивается, если сульфат меди подается после ксантогената, но при повышении расхода сульфата меди более определенного значения отмечается ухудшение флотации сфалерита. Повышенная гидрофобизация сфалерита и улучшение его флотируемости при подаче активатора после собирателя наблюдались в промышленных условиях на Гайской обогатительной фабрике. Аналогичные данные можно найти в [16], где приводятся примеры применения технологии с подачей металла-активатора после собирателя. Эксперименты по флотации пирита изобутиловым ксантогенатом и меркаптобензотиазолом калия с активацией минерала сульфатом меди выполнялись после анализа работы двенадцати южноафриканских обогатительных фабрик [16] с различной последовательностью подачи собирателя и металла-активатора. При флотации пирита в слабокислой среде первоначально подается собиратель, затем сульфат меди. Выбранный порядок подачи активатора и собирателя не может быть объяснен с позиции современных представлений о механизме активации флотации. Выполненные эксперименты по определению плотности адсорбции реагента на минеральной поверхности без активатора и с активатором показали практически одинаковые значения.

Исследователи в основном придерживаются традиционного взгляда на причины роста извлечения при активации флотации. Считается, что прочное закрепление реагента-собирателя на активированном минерале или дополнительная его гидрофобизация осадками ксантогената с металлом-активатором являются основными факторами, определяющими флотируемость. С этих же позиций рассматривается подавление флотации ионами железа. Осадки гидроксидов железа снижают гидрофобность извлекаемых минералов. Исследователи занимаются поиском соединений, которые гидрофилизуют поверхность пирита в нейтральной области pH. Они не рассматривают динамику взаимодействия минеральной частицы с пузырьком и не изучают влияние форм собирателей на это взаимодействие. Подход, основанный на поиске соединений, гидрофобизирующих или гидрофилизующих минеральную частицу, не может дать ответ на причину подавления флотации в нейтральной области pH при увеличенном содержании ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

В [17] установлена необходимость наличия на минеральной поверхности физически сорбированного собирателя для формирования флотационного комплекса. Указанная форма сорбции после прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия, нарушает баланс энергетических состояний на границах раздела контактирующих сред. Нарушение баланса происходит в результате растекания физически сорбированных форм собирателя и утончения прослойки при удалении из нее жидкости. Утончение прослойки сопровождается соответствующим уменьшением значения контактного угла мениска, образовавшегося после прорыва. В результате не выполняется уравнение Юнга в силу несбалансированности энергетических состояний границ раздела контактирующих агрегатных состояний.

Самопроизвольное осушение минеральной поверхности происходит вследствие стремления термодинамической системы к более устойчивому состоянию и восстановлению баланса энергий. Перемещение линии смачивания по минеральной поверхности, то есть “подтягивание” ее

к объемной жидкости, и увеличение контактного угла возвращает равновесное состояние и баланс энергий. Исходя из механизма работы физически сорбированных форм собирателя, снижение флотуемости пирита в присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} может быть связано с сохранением баланса энергий после прорыва прослойки и с увеличением времени индукции. Скорость перемещения линии смачивания под действием сил, обусловленных капиллярным давлением, недостаточно высокая. Образование плохо растекающихся производных форм нестехиометрического взаимодействия ксантогената с железом не оказывает влияния на скорость удаления прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Уравнение Юнга после прорыва прослойки выполняется, и самопроизвольного расширения “сухого” пятна на минеральной поверхности не происходит. Если скорость растекания десорбированных форм собирателя мала, несбалансированность энергетических состояний границ раздела контактирующих сред недостаточно велика, то и уравнение Юнга с поправкой на гистерезис выполняется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор FeCl_3 (ГОСТ 4147-74) с концентрацией 0.1 моль/л готовился в кислой среде (pH 1.5). Затем pH полученного раствора изменялся до требуемых значений (кислой или щелочной среды) путем добавления 10 % раствора NaOH. После 2 мин перемешивания добавлялся бутиловый ксантогенат (КХ), раствор снова перемешивался в течение двух минут. Молярное соотношение FeCl_3 и ксантогената 1:1; 5:1; 10:1. Скорость растекания полученной смеси по поверхности дистиллированной воды определяли по видеосъемке. С этой целью использовалась программа Tracker Video Analysis. Съемка выполнялась высокоскоростной камерой Evercam 4000-16-C. Видео записывалось в разрешении 1280×304 пикс со скоростью 10000 кадр/с. Порядок подачи реагентов: pH $\rightarrow$ КХ.

На рис. 3а приведены графики растекания коллоидной системы по поверхности дистиллированной воды при молярном соотношении FeCl_3 / КХ 1:1, на рис. 3б — при молярном соотношении 5:1 и pH 10.07. В кислой, нейтральной и слабощелочной средах при соотношении FeCl_3 / КХ 5:1 растекание не наблюдалось.

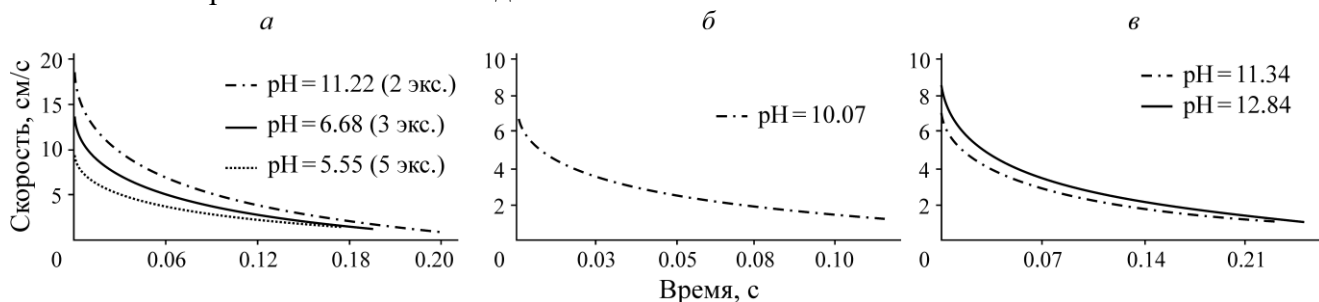


Рис. 3. Скорость растекания продуктов взаимодействия хлорида железа с бутиловым ксантогенатом на поверхности воды в зависимости от времени. Концентрация хлорида железа $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Молярное соотношение хлорид железа : ксантогенат 1:1 (а); 5:1 (б); 10:1 (в).

Влияние увеличенных концентраций ионов железа (FeCl_3 / КХ = 10:1) на скорость растекания продуктов взаимодействия хлорида железа с бутиловым ксантогенатом при pH 11.34 и 12.84 дается на рис. 3в. В области более низких значений pH растекание не наблюдалось.

В следующей серии экспериментов порядок регулирования pH раствора и подачи ксантогената изменен. Как и ранее, раствор FeCl_3 (ГОСТ 4147-74) с концентрацией 0.1 моль/л готовился в кислой среде (pH 1.41). После двухминутного перемешивания и подъема pH раствора до 3.5 добавлялся ксантогенат, затем кислотность изменялась до значений 5.64; 5.78; 6.53; 7.0;

8.3 и 11.8. При соотношении концентраций ионов железа и ксантогената 1:1 и $\text{pH} \leq 8.3$ растекание отсутствовало. В сильнощелочной среде ($\text{pH} 11.08$) изменение скорости растекания продуктов взаимодействия ионов железа и ксантогената в зависимости от времени приведено на рис. 4а. Скорость съемки составляла 10000 кадр/с. Порядок подачи реагентов: КХ $\rightarrow$ рН.

Увеличение концентрации ионов железа до соотношения 10:1 подавило поверхностную активность коллоидной системы. Растекание при $\text{pH} < 11$ отсутствовало. Небольшая скорость растекания отмечена при $\text{pH} > 12$ (рис. 4б).

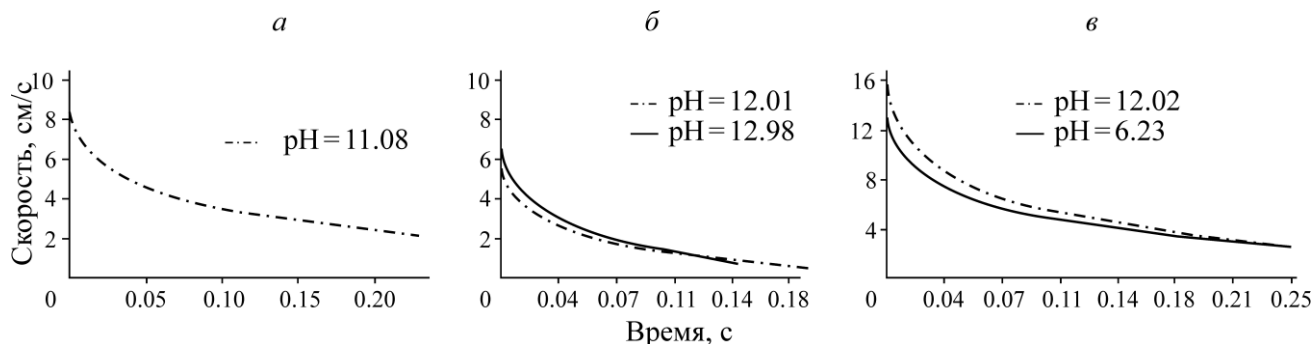


Рис. 4. Скорость растекания продуктов взаимодействия хлорида железа с бутиловым ксантогенатом на поверхности воды в зависимости от времени. Концентрация хлорида железа $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Мольное соотношение железо: ксантогенат 1:1 (а); 10:1 (б); 1:5 (в).

Уменьшение концентрации ионов железа относительно концентрации ионов ксантогената увеличило скорость растекания продуктов их взаимодействия по поверхности воды (рис. 4в). Растекание с начальной скоростью 13 см/с наблюдалось в нейтральной области рН, что указывает на возможность снятия кинетического ограничения образованию флотационного контакта в нейтральной среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В слабокислой области рН извлечение обусловлено адсорбцией ксантогената и его окислением с образованием диксантогена [1], придающего минералу высокую гидрофобность. Согласно [2], в кислой среде содержание диксантогена на поверхности пирита максимально.

Механизм работы физически сорбированного собирателя в иной форме определяет назначение диксантогена в образовании флотационного контакта. В слабокислой среде ионно-молекулярные ассоциаты “анион ксантогената – диксантогена” и/или, например, “анион ксантогената – гидрокси-ксантогената железа (FeOHX)” обеспечивают высокую скорость растекания эмульсии по границе раздела “газ – жидкость”. Удаление жидкости из прослойки растекания формами собирателя приводит к нарушению энергетического баланса на линии контакта границ раздела агрегатных состояний. Неравновесное состояние, возникающее после прорыва прослойки и удаления жидкости, восстанавливается в результате отступления линии смачивания от места локального прорыва и осушения минеральной поверхности. Несмотря на высокую концентрацию ионов железа и отсутствие растекания продуктов их взаимодействия с ксантогенатом, минерал сохраняет высокую флотуруемость. Независимость извлечений от последовательности подачи ксантогената или регулирования рН раствора указывает на идентичность сорбционного покрытия пирита в кислой среде и незначительное участие в этом покрытии ионов железа.

В нейтральной области рН подавление флотации, согласно [3, 11], обусловлено образованием дигидроксид-ксантогенатов тяжелого металла, прочно закрепляющихся на минеральной поверхности при недостатке ксантогенат-ионов. Указанные соединения придают минеральной поверхности слабую гидрофобность, которая и является причиной подавления флотации. Аналогичной гипотезы придерживаются авторы [13]. Слабая флотируемость вызвана недостаточной гидрофобностью в результате вытеснения диксантогена из сорбционного слоя гидроксид-ксантогенатами железа.

Механизм работы физически сорбированного собирателя дает иное объяснение причины подавления флотации в нейтральной области рН. Депрессия флотации при соотношении соль металла / ксантогенат (1:1) в нейтральной области рН может быть обусловлена образованием крупных коллоидных частиц и снижением скорости растекания физически сорбированных форм собирателя при дефиците диксантогена (рис. 3а). Подавление флотации при соотношении $\text{FeCl}_3 : \text{КХ}$, равном 5:1 и 10:1, в нейтральной области рН связано с отсутствием растекания физически сорбированных продуктов взаимодействия ионов железа с ксантогенатом (рис. 1а). Растекание возможно только в щелочной области рН (рис. 3б и в).

Сорбция ксантогената пиритом [2] и содержание диксантогена в нейтральной среде минимальны. Самопроизвольного осушения минеральной поверхности под пузырьком не происходит вследствие сбалансированности энергетических состояний границ раздела контактирующих сред после прорыва прослойки [17]. Флотационный контакт не образуется в связи с увеличенной продолжительностью времени индукции. Из этого следует, что флотируемость минерала в растворе с данным значением рН и мольным соотношением железа и ксантогената 5:1 и 10:1 будет подавлена. Депрессия флотации пирита в указанной области рН экспериментально доказана, например, в [3] (рис. 1а). При равном содержании ионов железа и ксантогената (мольное соотношение 1:1) происходит растекание продуктов их взаимодействия по поверхности воды (рис. 3), что указывает на возможность захвата ими жидкости из прослойки и, как следствие, на сокращение времени индукции. Флотируемость минерала при данном содержании металла и ксантогената увеличивается.

В щелочной области рН флотируемость пирита увеличилась (рис. 1). Согласно [2], содержание ксантогената в сорбционном слое пирита при рН 10 стремится к нулю. Повышение флотируемости пирита в этой области рН может быть связано с другими поверхностно-активными по отношению к границе раздела “газ–жидкость” формами собирателя. Такими формами могут быть выделившиеся на минеральную поверхность коллоидные частицы, представленные продуктами взаимодействия металла с ксантогенатом. Высокая скорость растекания коллоидной системы до 18 см/с при мольном соотношении соль железа : ксантогенат 1:1 (рис. 3) и до 6.4 см/с при мольном соотношении 5:1 (рис. 3б) указывает на ее собирательные свойства. Увеличение соотношения ионов железа к ионам ксантогената до 10:1 привело к большему снижению скорости растекания продуктов взаимодействия. Слабое растекание наблюдалось в щелочной области рН (12.01 и 12.98), при меньших значениях рН растекание отсутствовало (рис. 4б). Подавление флотации при рН 12 отмечено в [3].

Увеличение концентрации этилового ксантогената калия повышает флотируемость пирита в нейтральной области рН (рис. 1б) [4]. Растекание с начальной скоростью 13 см/с наблюдается также в нейтральной области рН (рис. 4в), что указывает на возможность снятия кинетического ограничения образованию флотационного контакта в нейтральной среде. Таким образом, механизм работы физически сорбируемого собирателя подтвержден для случая увеличенных концентраций ксантогената.

Механизм работы физической формы сорбции позволяет проследить влияние последовательности выполнения таких операций, как регулирование pH и ввод ксантогената. Более высокое извлечение пирита в щелочной среде получено с первоначальной корректировкой pH ($\text{pH} \sim 10$) раствора и последующей подачей ксантогената (рис. 1а) [3]. Результаты экспериментов показывают, что скорость растекания продуктов взаимодействия ионов железа и ксантогената больше, если в начале производится регулирование pH, а затем подается ксантогенат (рис. 3а и 4а). С первоначальной корректировкой pH скорость удаления прослойки жидкости, заключенной между объектами взаимодействия, будет больше, а время индукции меньше.

Установлена причина изменения извлечения пирита при смене порядка подачи реагента и корректировки pH и возможность активации сфалерита ионами железа в щелочной области pH [6]. Наиболее активное влияние ионов железа на флотацию сфалерита проявляется в области pH 8–11. Объяснение этого факта заключается в большей активности по отношению к границе раздела “газ – жидкость” продуктов взаимодействия ионов железа и ксантогената в щелочной области pH. Необходимо отметить подавление флотации пирита и сфалерита в нейтральной области pH таким известным “активатором”, как сульфат меди [14].

В [18] установлена возможность активации флотации сфалерита железом Fe^{2+} в диапазоне pH 9–11. Гидроксиды железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , рассматриваемые как депрессанты, могут являться активаторами. Будет металл активатором или депрессором — зависит от последовательности подачи металла активатора и собирателя, соотношения их концентраций и pH раствора. Результаты ИК-спектроскопии пирита, обработанного ксантогенатом, указывают на участие во флотации минерала других соединений помимо диксантогена [19]. Предполагается, что их назначение заключается в создании гидрофобных площадок для фиксации диксантогена. Как известно, диксантоген не является поверхностно-активным веществом по отношению к границе раздела “газ – жидкость” и не может выполнять функцию сокращения времени индукции самостоятельно. Такую функцию выполняют ассоциаты “диксантоген – ксантогенат анион”, соединения с гетерополярной ковалентной или координационной связью.

Выполненные эксперименты раскрывают причину подавления флотации в нейтральной области pH, снижение флотируемости в умеренно-щелочном диапазоне pH при повышенных концентрациях металла-активатора. Механизм работы физически сорбированного собирателя объясняет высокую флотируемость пирита в щелочной области pH (9–11), а также высокую флотируемость в нейтральной области pH при увеличенных расходах ксантогената [4] (рис. 4в).

Обнаруженная в [12, 20] флотируемость пирита при потенциале ниже обратимого потенциала пары ксантогенат/диксантоген указывает на возможность соединений ксантогената с железом сообщать извлекаемому минералу флотационную активность. Но флотируемость обусловлена не гидрофобизацией минеральной поверхности, как предполагают исследователи, а снятием этими соединениями кинетического ограничения образованию флотационного контакта. Продукты взаимодействия гидроксида металла-активатора с ксантогенатом сами по себе обладают собирательными свойствами [21]. Утверждение, что дигидрокси-ксантогенат железа — основная причина подавления флотации в области pH раствора 6–9 [3, 11], нельзя признать корректным. Авторы отождествляют флотируемость минерала с его гидрофобизацией и не рассматривают кинетику элементарного акта флотации.

Наличие собирательных свойств у дигидрокси-ксантогенатов меди не требует увеличения времени активации для процесса трансформации гидроксида меди в сульфид меди. Рекомендованное в [9] длительное время агитации для трансформации гидроксида меди в сульфид меди является излишним. Подавление флотации при увеличенных расходах металла-активатора, обусловленное образованием сплошного покрытия поверхности извлекаемого минерала гидроксидом металла-активатора, представляется недостаточно убедительным.

Предположение о причине подавления флотации в нейтральной области рН вследствие образования положительно заряженных соединений, которые не выделяются на одноименно заряженной минеральной поверхности [8], является спорным. Рядом авторов [22, 23] показано, что при одновременной подаче активатора и собирателя перезарядки минерала не наблюдается. Следовательно, гипотезу [8] о депрессии флотации в нейтральной области рН электростатическим взаимодействием $\text{Fe}(\text{OH})^+ \text{X}$ с положительно заряженной минеральной поверхностью нельзя признать убедительной. Из результатов экспериментов [22, 23] при одновременной подаче металла-активатора и ксантогената следует, что собиратель сорбируется совместно с металлом-активатором в виде ксантогената соответствующего металла или подобные соединения образуются непосредственно на минеральной поверхности.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Селективное извлечение цветных металлов из руд, содержащих пирит, достигается повышением рН раствора. Например, в выводах работы [24] рекомендуется поддерживать рН 11 в основной флотации. Аналогичную рекомендацию можно найти в [25].

Согласно [9], селективность определяется процессом трансформации гидроксида металла-активатора в сульфид металла-активатора. Но, как показано в [21], соединение гидроксида металла-активатора с ксантогенатом само по себе обладает собирательными свойствами. Согласно механизму работы физически сорбированного собирателя, селективность определяется гидрофобностью разделяемых минералов и соотношением активностей химической и физической форм сорбции [17]. Выделение или образование физически сорбируемых форм собирателя на минеральной поверхности определится ее гидрофобностью. Селективная гидрофобизация извлекаемого минерала обеспечит избирательный прорыв прослойки жидкости на требуемом минерале. Последующая физическая сорбция производных форм собирателя снимет кинетическое ограничение извлечению целевого минерала. Повышенная гидрофобизация целевого минерала сопровождается нежелательной гидрофобизацией минералов вмещающих пород, что приводит к последующей физической сорбции на них производной формы собирателя. Как следствие, неселективное извлечение минералов повысится. Например, добавление сульфата меди приводит к увеличению извлечения пирита, но одновременно растет вынос в концентрат сопутствующих минералов, что снижает качество концентрата [16]. Снижение селективности в данном случае обусловлено высокой активностью физической формы сорбции, которая представлена ассоциатами “ксантогенат ион – диксантоген” и “ксантогенат металла-активатора – ксантогенат ион”. Указанные ассоциаты увеличивают извлечение пирита, но, попадая на минералы вмещающих пород, также повышают их флотуруемость. Селективность при флотации пирита может быть достигнута снижением активности химической формы сорбции с одновременным повышением активности физически закрепившегося собирателя.

ВЫВОДЫ

В настоящее время динамика взаимодействия минеральной частицы с пузырьком в присутствии реагентов-собирателей не рассматривается. Учитывается только гидрофобность минеральной поверхности, характеризуемая краевым углом смачивания. Подход, основанный на поиске соединений, гидрофобизирующих минеральную частицу не может дать ответ на причину подавления флотации в нейтральной среде при увеличенном содержании ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Экспериментально показано, что растекание продуктов взаимодействия железа с ксантогенатом отсутствует в нейтральной области рН и увеличенном содержании ионов железа. Снижение содержания ионов железа и повышение рН раствора приводит к образованию продуктов взаимо-

действия, растекающихся по поверхности воды. Полученные результаты объясняют снижение флотуемости пирита в нейтральной среде при высоком содержании Fe^{2+} и Fe^{3+} и повышение флотуемости при снижении их концентрации и переходе в щелочную область pH.

Ввод ксантогената после корректировки pH несколько увеличил скорость растекания продуктов взаимодействия по поверхности воды в щелочной среде, что объясняет причину повышения флотуемости по данному реагентному режиму.

Растекание продуктов взаимодействия железа с ксантогенатом в кислой среде отсутствует. Изменение последовательности подачи реагента и корректировки pH не повлияло на растекание, следовательно, в кислой среде флотуемость не определяется указанными продуктами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakhaei F., Irannajad M., Mohammadnejad S., and Omran A. H. Sulfur content reduction of iron concentrate by reverse flotation, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2019. DOI: 10.1080/15567036.2019.1679917.
2. Lippenen J. O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals, *Int. J. Miner. Proc.*, 1990, Vol. 30. — P. 245–263.
3. Jiang C. L., Wang X. H., Parekh B. K., and Leonard J. W. The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1998, Vol. 136. — P. 51–62.
4. Fuerstenau M. C. Thiol collector adsorption processes, *The Physical Chemistry of Mineral–Reagent Interactions in Sulfide Flotation. Proc. Symp. Held at College Park, Md., April 6–7, 1978.* — P. 7–24.
5. Zhang Q., Xu Z., Bozkurt V., and Finch J. A. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite, *Int. J. Miner. Proc.*, 1997, Vol. 52. — P. 187–201.
6. Zhang Q., Rao S. R., and Finch J. A. Flotation of sphalerite in the presence of iron ions, *Colloids Surf.*, 1992, Vol. 66. — P. 81–89.
7. Fuerstenau M. C., Kuhn M. C., and Elgillani D. A. The role of dioxanthogen in xanthate flotation of pyrite. *Soc. Min. Eng., Trans. AIME*, 1968, Vol. 241. — P. 148–156.
8. Leja J. *Surface chemistry of Froth Flotation*, New York, Plenum Press, 1981. — 758 p.
9. Wang X. H., Forssberg K. S. 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, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 1989, Vol. 4. — P. 167–199.
10. Nakhaei F. and Irannajad M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2018, Vol. 39, Issue 2. — P. 89–124.
11. Wang X. H. and Forssberg K. S. E. Mechanisms of pyrite flotation with xanthate, *Int. J. Miner. Process.*, 1991, Vol. 33. — P. 275–290.
12. Trahar W. J. The influence of pulp potential on sulfide flotation, In: M. H. Jones and J. T. Woogcock (Editors), *Principles of Mineral Flotation, The work Symposium*, Austral. Inst. Min. Metallurgy, Victoria, Australia, 1984. — P. 117–135.
13. Bulut G. and Atak S. Role of dioxanthogen on pyrite flotation: solubility, adsorption studies and Eh, FTIR measurements, *Miner. Metall. Process.*, 2002, Vol. 19, No. 2. — P. 81–86.
14. Steininger J. The depression of sphalerite and pyrite by basic complexes of copper and sulfhydryl flotation collectors, *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.*, 1968, Vol. 241, No. 1. — P. 34–42.
15. Дуденков С. В., Гусаров Р. М., Шубов Л. Я. О некоторых особенностях механизма действия медного купороса во флотации // *Обогащение руд.* — 1975. — № 6. — С. 16–20.

16. O'Connor C. T., Botha C., Walls M. J., and Dunne R. C. The role of copper sulphate in flotation, Miner. Eng., 1988, Vol. 1, No. 3. — P. 203–212.
17. Кондратьев С. А. Собирающая сила и избирательность флотационного реагента // ФТПРПИ. — 2021. — № 3. — С. 133–147.
18. Leroux M., Rao S. R., and Finch J. A. Selective flotation of sphalerite from Pb–Zn ore without copper activation, CIM Bull., 1987, Vol. 80, No. 902. — P. 41–44.
19. Wang X. H. Interfacial electrochemistry of pyrite oxidation and flotation: II. FTIR studies of xanthate adsorption on pyrite surfaces in Neutral pH solutions, J. Colloid Interface Sci., 1995, Vol. 171. — P. 413–428.
20. Prestidge C. A., Ralston J., and Smart R. The competitive adsorption of cyanide and ethyl xanthate on pyrite and pyrrhotite surfaces, Int. J. Miner. Process., 1993, Vol. 38. — P. 205–233.
21. Trahar W. J., Senior G. D., Heyes G. W., and Creed M. D. The activation of sphalerite by lead — a flotation perspective, Int. J. Min. Process., 1997, Vol. 49. — P. 121–148.
22. Hukki R. T., Palomaki A., and Orivouri E. Elektrophoretic investigation of the activation of sphalerite by copper sulfate in flotation, Soumen Kemistilehti, 1952, Vol. 25. — P. 42.
23. Salatic D., Pustic A., and Djakovic D. Proc. IMPC XI, Cagliari, Special Issue, 1975. — P. 59–71.
24. Костович М., Лазич П., Вучинич С., Деушич С., Томанец Р. Факторный план эксперимента селективной флотации халькопирита из сульфидных медных руд // ФТПРПИ. — 2015. — № 2. — С. 167–176.
25. Вигдергауз В. Е. Перспективы снижения потерь молибдена с тонкими классами при флотации // Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения — 2006). — Красноярск, 2006. — С. 72–74.

*Поступила в редакцию 08/XI 2021
После доработки 20/XII 2021
Принята к публикации 24/XII 2021*