

УДК 622.765

**ДЕПРЕССИЯ ФЛОТОАКТИВНЫХ СИЛИКАТОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ АНИОНОАКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ**

А. А. Лавриненко, И. Н. Кузнецова, Г. Ю. Гольберг

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: gr_yu_g@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Исследована депрессия талька при его мономинеральной флотации с применением анионо-активных полимерных реагентов: карбоксиметилированного крахмала (КМК) и целлюлозы (КМЦ), сульфонов, а также соединения с многозарядными катионами металлов. Полистиролсульфонат натрия с молекулярной массой 10^6 кг/кмоль по эффективности депрессии талька сильнее сульфонов с меньшей молекулярной массой, но уступает КМЦ и КМК. Катионы Mg и Al при концентрации 2.5 мг/л повышают эффективность депрессии талька с применением полистиролсульфоната натрия на ~4 %. Дальнейшее увеличение концентрации катионов металлов снижает эффективность депрессии талька. Добавление полистиролсульфоната натрия с концентрацией до 250 мг/л изменяет электрокинетический потенциал талька с –20 до –32 мВ. По сравнению с КМК и КМЦ полимерные сульфоновы обладают меньшим адсорбционным сродством к тальку. Предложено два варианта механизма взаимодействия полимерных сульфонов с базальной поверхностью талька: в отсутствии многозарядных катионов металлов и при предварительном добавлении указанных катионов.

Тальк, флотация, гидрофобность, депрессия, полимерные сульфоновы, карбоксиметилированный крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, многозарядные катионы металлов, электрокинетический потенциал

DOI: 10.15372/FTPRPI20240617

EDN: GQGDWH

Повышение эффективности флотации медно-никелевых руд [1], в том числе содержащих флотоактивные силикатные минералы, особенно тальк, — весьма актуальная задача в настоящее время. По своей природе это гидрофобный минерал с краевым углом смачивания $\theta = 60 - 89^\circ$ [2, 3], что сопоставимо с θ сульфидных минералов (халькопирита, пирротина, пентландита). Тальк извлекается в концентрат наряду с указанными минералами, что приводит к существенному увеличению содержания магния и энергозатрат на последующую пирометаллургическую переработку концентрата. Применяемые в качестве депрессоров талька полисахариды, такие как карбоксиметилированные крахмалы (КМК) и целлюлозы (КМЦ), гуаровая камедь и др., обеспечивают эффективную депрессию талька, но в то же время снижают извлечение в концентрат меди и никеля [4, 5]. Проблема состоит в поиске более селективных в отношении талька реагентов-депрессоров.

В [6, 7] выявлена высокая эффективность КМЦ со степенью замещения $\sim 90\%$. В то же время сильная депрессирующая способность КМЦ по отношению к сульфидным минералам обуславливает целесообразность поиска новых композиций реагентов, обладающих более выраженной селективностью действия, т. е. депрессирующей способностью по отношению к тальку, сопоставимой с КМЦ и КМК, но в меньшей степени адсорбирующихся на сульфидных минералах.

В настоящее время известно о применении лигносульфонатов для депрессии талька при флотации медно-никелевых руд. Согласно [8], действие лигносульфонатов с концентрацией 200 мг/л снижает извлечение талька в концентрат флотации с ~ 90 до 60% . В случае предварительного добавления катионов Ca^{2+} с концентрацией 0.001–0.010 моль/л при аналогичных условиях извлечение снижается до 5–7%. При этом для халькопирита извлечение снижается в меньшей степени (с ~ 90 до 80%). Адсорбционное сродство лигносульфонатов к тальку существенно больше, чем к халькопириту [8]. При концентрации лигносульфонатов 200 мг/л его адсорбция на тальке составляет ~ 0.33 мг/м² против 0.08 мг/м² для халькопирита. Добавление ионов Ca^{2+} (0.001 моль/л) увеличивает адсорбцию для талька в ~ 1.3 раза, для халькопирита — в 1.1 раза.

В [9] рассмотрено совместное действие лигносульфонатов и ионов кальция на тальк. При последовательном добавлении лигносульфонатов и Ca^{2+} (рН 10) значительно снижается гидрофобность талька, т. е. гидрофилизация базальной поверхности талька, θ уменьшается с 78.2 до 16.3° . Электрокинетический потенциал ζ по абсолютной величине не возрастает (уменьшается с -17.3 до -12.65 мВ). Отрицательно заряженные сульфогруппы обращены в сторону поверхности талька за счет притяжения к ионам Ca^{2+} . До настоящего времени нет сведений о применении в качестве модифицирующих добавок соединений, содержащих Mg^{2+} , Al^{3+} и Ti^{4+} .

Данные [10, 11] указывают на возможность снижения краевого угла смачивания пирита и халькопирита в случае применения лигносульфонатов и их производных. При этом прочность закрепления полисульфонатов на поверхности сульфидных минералов меди и никеля ниже по сравнению с КМЦ, так как молекулы последней при определенных условиях образуют хелатные комплексы с ионами меди и никеля [12, 13]. Для сульфонатной группы такая возможность не существует, поскольку имеется только один избыточный электрон. Сульфонатная группа образует с медью не более одной связи [14]. Следовательно, полимерные сульфонаты закрепляются на сульфидных минералах в значительно меньшей мере, чем с тальком. Полимерные сульфонаты — перспективные реагенты для депрессии талька, особенно в сочетании с многозарядными катионами металлов.

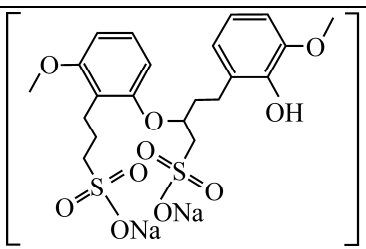
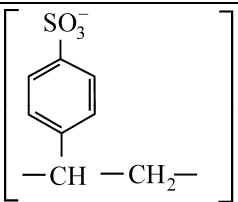
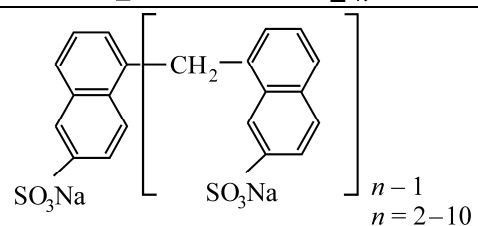
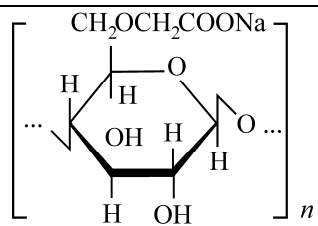
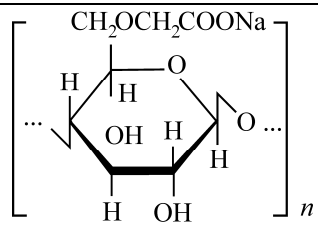
Цель настоящей работы — выявление эффективных композиций и механизма действия полимерных сульфонатов и многозарядных катионов металлов при депрессии талька.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В исследованиях брались полимерные сульфонаты разного строения и молекулярной массы, образцы КМЦ и КМК, а также соединения с многозарядными катионами металлов (таблица). Мономинеральная флотация талька с содержанием 64.6% SiO_2 , 33.6% MgO , 0.8% Al_2O_3 ,

0.6 % Fe₂O₃ выполнялась на лабораторной механической флотационной машине с объемом камеры 100 см³. Масса навески талька крупностью – 0.071 мм — 5 г, концентрация вспенивателя МИБК — 10 мг/л, pH 7. Водные растворы полимерных реагентов подавались так, чтобы концентрация в камере составляла 25 – 100 мг/л. Концентрация катионов металлов изменялась от 0.25 до 100 мг/л. Электрокинетические потенциалы измерялись методом потенциала протекания на приборе Zetacheck.

Свойства реагентов

Реагент	Формула	Молекулярная масса, кг/кмоль
Лигносульфонат марки ЛСТЖ (Сясьский ЦБК)		20 000 – 30 000
Полистиролсульфонаты		16 000 97 000 200 000 1 000 000
Полимер на основе нафталинсульфоната натрия, суперпластификатор для бетона С-3 (НПО “Полипласт”)		2000 – 3000
Карбоксиметилцеллюлоза ПАЦ-Н (ЗАО “Полицелл”), степень замещения ~ 90 %		116 000
Карбоксиметилированный крахмал КМК-БУР (ЗАО “Полицелл”), степень замещения ~ 40 %		~ 100 000
Хлорид кальция	CaCl ₂ ·6H ₂ O	219
Хлорид магния	MgCl ₂ ·6H ₂ O	203
Сульфат алюминия	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	666
Хлорид титана	TiCl ₄	190
Алюмокремниевый коагулянт-флокулянт	Коллоидный Al ₂ O ₃ + полимерная кремниевая кислота	—

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты флотации талька с применением индивидуальных полимерных реагентов приведены на рис. 1. При прочих равных условиях наиболее сильная депрессия талька происходит с применением реагента ПАЦ-Н. В отношении полимерных сульфонатов заметен рост депрессирующей способности с увеличением молекулярной массы, причем реагент С-3, как самый низкомолекулярный из сульфонатов, не только не способствует депрессии талька, но и повышает его извлечение в концентрат, что обусловлено поверхностно-активными свойствами данного реагента.

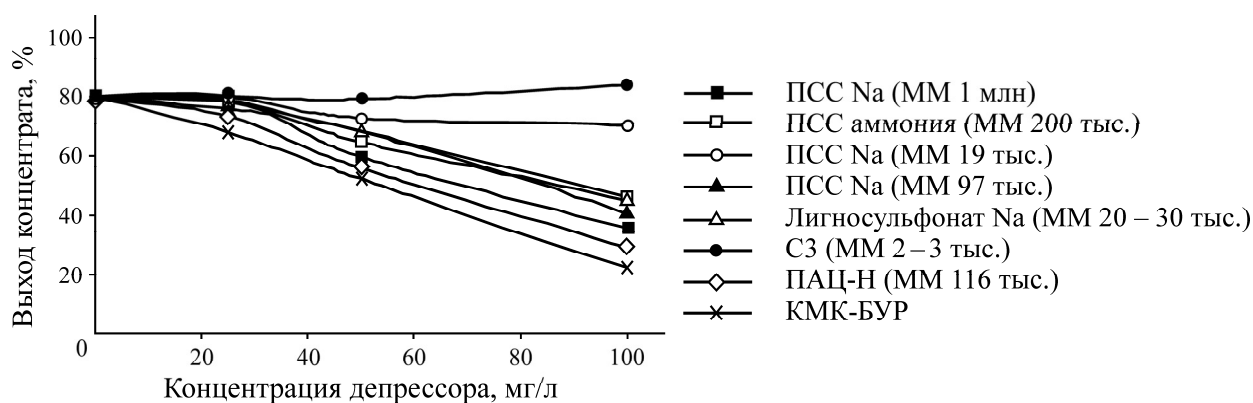


Рис. 1. Результаты мономинеральной флотации талька с применением индивидуальных полимерных анионоактивных реагентов (ММ — молекулярная масса)

Результаты опытов с полистиролсульфонатом натрия (молекулярная масса 10^6 кг/кмоль) в композиции с соединениями, содержащими многозарядные катионы металлов, а также с индивидуальными КМЦ и КМК, представлены на рис. 2.

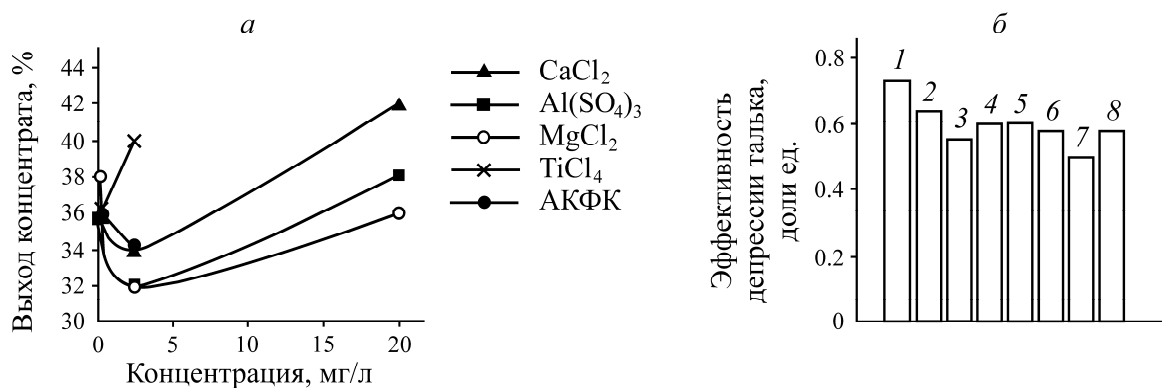


Рис. 2. Влияние композиций анионоактивных полимеров и реагентов на мономинеральную флотацию талька: а — зависимость выхода концентрата от концентрации соединений, содержащих многозарядные катионы металлов при концентрации полистиролсульфоната натрия (молекулярная масса 10^6 кг/кмоль, 100 мг/л); б — сравнение относительной эффективности депрессии талька КМЦ, КМК (100 мг/л) и композиций полистиролсульфоната натрия (молекулярная масса 10^6 кг/кмоль, 100 мг/л) с соединениями, содержащими многозарядные катионы металлов (2.5 мг/л); 1 — КМЦ; 2 — КМК; 3 — полистиролсульфонат натрия (ПСС); 4 — ПСС + Al^{3+} ; 5 — ПСС + Mg^{5+} ; 6 — ПСС + Ca^{2+} ; 7 — ПСС + Ti^{4+} ; 8 — ПСС + алюмокремниевый коагулянт-флокулянт (АКФК)

Из рис. 2 видно, что из соединений, содержащих многозарядные катионы металлов, наибольшую эффективность в композиции с полистиролсульфонатом натрия проявляют Mg^{2+} и Al^{3+} с концентрацией 2.5 мг/л. В этих условиях эффективность депрессии талька (выход концентрата) снижается на 4% по сравнению с опытом без применения катионов. Отмеченный эффект применения ионов Mg^{2+} и Al^{3+} связан с небольшим значением их радиусов ($\sim 0.6 \text{ \AA}$ против $1.0 \text{ \AA}$ для Ca^{2+}). Неэффективность иона Ti^{4+} обусловлена его низкой активностью в нейтральной и щелочной средах, в том числе с образованием нерастворимого в воде TiO_2 . Увеличение концентрации катионов металлов свыше 2.5 мг/л снижает эффективность депрессии талька, вероятно вследствие существенного уменьшения отрицательного заряда поверхности.

Измерения электрокинетического потенциала ζ талька с применением полистиролсульфоната натрия в композиции с катионами Mg^{2+} и Al^{3+} с концентрацией 2.5 мг/л, а также ПАЦ-Н и КМК-БУР показали, что полистиролсульфонат натрия с концентрацией 0–250 мг/л изменяет ζ талька с –20 до –32 мВ (рис. 3).

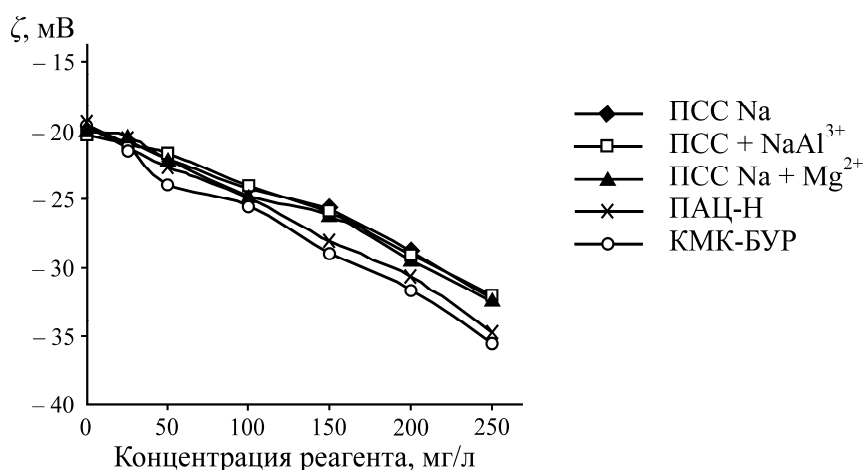


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала ζ частиц талька от реагентного режима депрессии

Добавление катионов магния и алюминия перед подачей полистиролсульфоната натрия практически не влияет на ζ . По сравнению с полистиролсульфонатом натрия карбоксиметилированные полисахариды повышают отрицательный заряд поверхности талька в несколько большей мере: $\zeta_{\min}$ составляет –35 мВ против –32 мВ для полистиролсульфоната натрия. Таким образом, полистиролсульфонат натрия увеличивает отрицательный заряд частиц талька. Согласно экспериментам, коагуляции частиц при данных условиях не наблюдается, а исследованные катионы гидрофилизуют поверхность талька (рис. 2б), но практически не влияют на ее заряд (рис. 3).

Сравнение взаимодействия КМЦ и ПСС с базальной поверхностью талька показало, что при сопоставимых молекулярных массах элементарного звена M в звене КМЦ больше атомов водорода, способных к образованию водородной связи с атомами кислорода базальной поверхности талька, имеющими отрицательный заряд: как минимум два атома, при отсутствии таких атомов для ПСС. Известно, что конформация макромолекул КМЦ и ПСС различна. Предположительно, для менее гибкой КМЦ характерна конформация в виде волнообразной поверхности, расположенной вдоль поверхности талька [15].

Конформация макромолекулы ПСС на поверхности твердой фазы — это цепочка, содержащая сегменты, непосредственно расположенные на поверхности, а также петли и хвосты, отдаленные от поверхности [16]. В результате для ПСС количество анионоактивных групп, участвующих в модифицировании поверхности талька, меньше по сравнению с КМЦ. На долю активных групп, участвующих в формировании заряда поверхности, влияет гибкость макромолекулы. Этот параметр оценивался по длине сегмента Куна [17, 18]. Взаимодействие КМЦ и ПСС с базальной поверхностью талька осуществляется в соответствии со схемой, представленной на рис. 4.

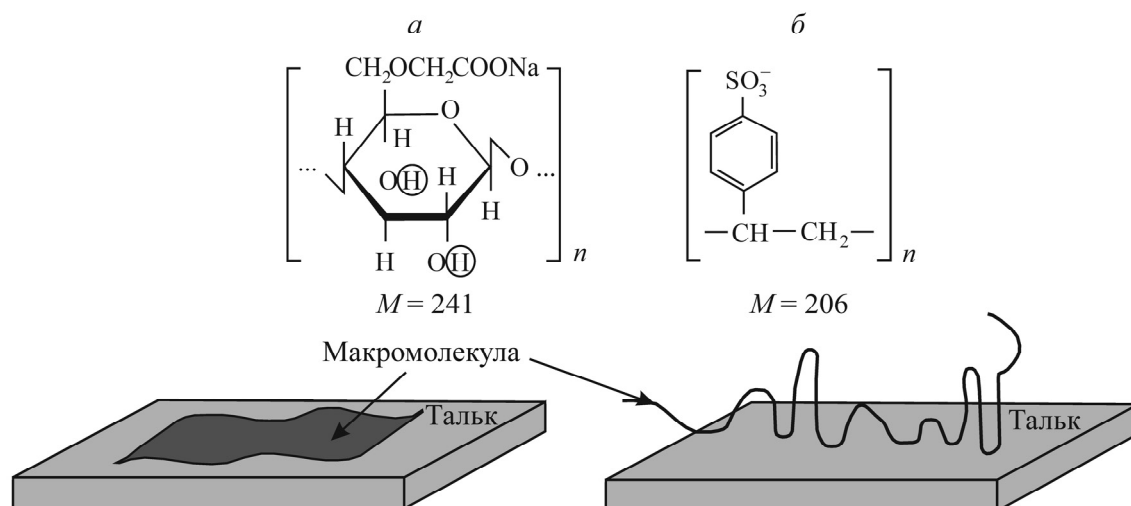


Рис. 4. Предполагаемая схема взаимодействия КМЦ и ПСС с базальной поверхностью талька: *a* — КМЦ, сегмент Куна, длина ~ 20 нм, ~ 30 звеньев, макромолекула КМЦ менее гибкая; *б* — ПСС, сегмент Куна, длина ~ 4 нм, ~ 16 звеньев, макромолекула ПСС более гибкая; $\text{H} \cdots \text{O}$ — атом водорода, способный к образованию водородной связи

С учетом экспериментальных данных и сведений, приведенных в [9], вероятны электростатический и гидрофилизационный механизмы взаимодействия полимерных сульфонов с тальком (рис. 5).

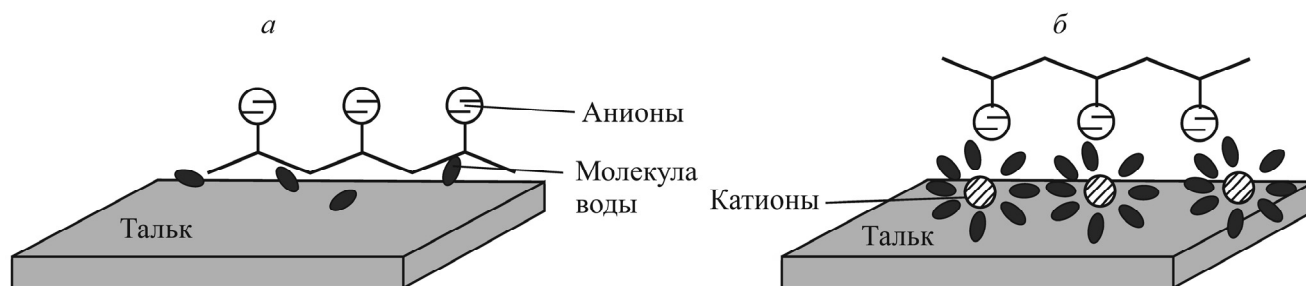


Рис. 5. Предполагаемые механизмы взаимодействия полимерных сульфонов с тальком: *a* — электростатический вариант; *б* — гидрофилизационный. Гидратные оболочки показаны условно

Электростатический механизм. В отсутствии многозарядных катионов металлов слабополярная углеводородная цепь расположена ближе к слабополярной поверхности талька. Сульфогруппы находятся дальше от поверхности, в диффузной части ДЭС (двойного электрического

го слоя), тем самым увеличивая его отрицательный заряд (см. рис. 3), что усиливает электростатическое отталкивание отрицательно заряженных частицы талька и пузырька воздуха. При этом у поверхности талька структура и плотность гидратных оболочек существенно не изменяются. Предварительные расчеты потенциальной энергии взаимодействия по расширенной теории ДЛФО показали, что для образования потенциального барьера между частицей талька и пузырьком воздуха электростатическая составляющая должна быть увеличена в ~ 3 раза по сравнению с исходным тальком. Это достигается добавлением полимерных анионоактивных реагентов.

Гидрофилизационный механизм проявляется в случае предварительного добавления многозарядных катионов (Mg^{2+} , Al^{3+}) перед подачей полимерного сульфоната. Это приводит к тому, что данные катионы модифицируют поверхность талька. В результате отрицательно заряженные сульфогруппы притягиваются к поверхности под действием катионов, что вызывает значительное возрастание структурированности и плотности гидратных оболочек у поверхности и обуславливает снижение гидрофобного притяжения между частицей талька и пузырьком воздуха. Значение заряда поверхности существенно не изменяется. Предварительные расчеты по расширенной теории ДЛФО показали, что для образования потенциального барьера между частицей талька и пузырьком гидрофобная составляющая потенциальной энергии взаимодействия должна быть уменьшена в ~ 3.5 раза по сравнению с исходным тальком.

ВЫВОДЫ

Показана возможность депрессии талька при его флотации с применением полимерных сульфонатов. Наблюдается увеличение депрессирующей способности с ростом значения их молекулярной массы. Депрессирующая способность полимерных сульфонатов несколько ниже по сравнению с карбоксиметилированными полисахаридами. Наиболее эффективная депрессия талька достигается с применением полистиролсульфоната натрия с молекулярной массой 10^6 кг/кмоль в присутствии катионов Mg^{2+} и Al^{3+} с концентрацией 2.5 мг/л. Зависимость выхода концентрата от концентрации катионов является экстремальной. Механизм депрессирующего действия полимерных анионоактивных реагентов на тальк в отсутствии многозарядных катионов металлов заключается в увеличении электростатического отталкивания частицы талька и пузырька воздуха, а в случае предварительного добавления многозарядных катионов металлов — в уменьшении гидрофобного притяжения частицы и пузырька за счет увеличения плотности и структурности гидратных оболочек у поверхности.

Авторы выражают благодарность профессору, доктору химических наук В. А. Тверскому (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА) за предоставленные для исследований образцы полистиролсульфонатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черноусенко Е. В., Каменева Ю. С. Использование реагентов-собирающих Tecflote при флотации медно-никелевых руд // ФТПРПИ. — 2021. — № 6. — С. 150–161.
2. Douillard J. M., Zajac J., Malandrini H., and Clauss F. Contact angle and film pressure: study of a talc surface, J. Colloid Interface Sci., 2021, Vol. 255, No. 2. — P. 341–351.
3. Galet L., Goulet C., and Dodds J. A. The importance of surface energy in the dispersion behaviour of talc particles in aqueous media, Powder Technol., 2009, Vol. 190, No. 1–2. — P. 242–246.

4. Красавцева Е. А., Горячев А. А. Обзор способов депрессии талька при флотации медно-никелевых руд // Тр. КНЦ РАН. — 2019. — Т. 10. — № 6 (1). — С. 149–154.
5. Кузнецова И. Н., Лавриненко А. А., Шрадер Э. А., Саркисова Л. М. Снижение извлечения флотоактивных силикатов в коллективный концентрат при флотации малосульфидной платинометаллической руды // ГИАБ. — 2019. — № 5. — С. 200–208.
6. Лавриненко А. А., Кузнецова И. Н., Лусинян О. Г., Гольберг Г. Ю. Применение отечественных полимерных анионоактивных депрессоров при флотации забалансовой оталькованной медно-никелевой руды // Цв. металлургия. — 2023. — Т. 29. — № 5. — С. 5–14.
7. Лавриненко А. А., Кузнецова И. Н., Гольберг Г. Ю., Лусинян О. Г. Совместное применение жидкого стекла и полисахаридов при флотации оталькованных медно-никелевых руд // Цв. металлургия. — 2024. — Т. 30. — № 2. — С. 5–15.
8. Qiongyin Mai, Hanyu Zhou, and Leming Ou. Flotation separation of chalcopyrite and talc using calcium ions and calcium lignosulfonate as a combined depressant, *Metals*, 2021, Vol. 11, No. 4. — 651.
9. Yafeng Fu, Zhanglei Zhu, Jin Yao, Huili Han, Wanzhong Yin, and Bin Yang. Improved depression of talc in chalcopyrite flotation using a novel depressant combination of calcium ions and sodium lignosulfonate, *Colloids Surfaces A*, 2018, Vol. 558. — P. 88–94.
10. Yufan Mua, Yongjun Peng, and Lauten R. A. The mechanism of pyrite depression at acidic pH by lignosulfonate-based biopolymers with different molecular compositions, *Miner. Eng.*, 2016, Vol. 92. — P. 37–46.
11. Guanyu Liang, Wonder Chimonyo, Jinfang Lv, and Yongjun Peng. Differential depression of calcium lignosulfonate on chalcopyrite and molybdenite flotation with collector kerosene, *Miner. Eng.*, 2023, Vol. 201. — 108192.
12. El-Saied H., Basta A. H., Hanna A. A., and El-Sayed A. M. Semiconductor properties of carboxymethyl cellulose-copper complexes, *Polymer-Plastics Technol. Eng.*, 1999, Vol. 38, No. 5.
13. Hosny W. M., Abdel Hadi A. K., El-Saied H., and Basta A. H. Metal chelates with some cellulose derivatives. Part II. Synthesis and structural chemistry of nickel (II) and copper (II) complexes with carboxymethyl cellulose, *Polymer International*, 1995, Vol. 37. — P. 93–96.
14. Moleko-Boyce P., Hosten E. C., and Tshentu Z. R. Sulfonate complex formation rather than sulfonate binding in the extraction of base metals with 2,20-Biimidazole: extraction and complexation studies, *Crystals*, 2023, Vol. 13. — 1350.
15. Jing Wang and Somasundaran P. Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, Vol. 291, No. 1. — P. 75–83.
16. Tiraferri A., Maroni P., and Borkovec M. Adsorption of polyelectrolytes to like-charged substrates induced by multivalent counterions as exemplified by poly (styrene sulfonate) and silica, *Physical Chem. Chemical Phys.*, 2015, No. 17. — P. 10348–10352.
17. Lavrenko P. N., Okatova O. V., Dauttsenberg Kh., and Filipp B. Diffusion and sedimentation of monosubstituted carboxymethyl cellulose in deca-diluted aqueous cadoxene, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 1991, Vol. 33, No. 5. — P. 937–944.
18. Павлов Г. М., Губарев А. С., Зайцева И. И., Федотов Ю. А. Спонтанное двойное лучепреломление в пленках некоторых фенилсодержащих полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2007. — Т. 49. — № 8. — С. 1571–1576.

Поступила в редакцию 14/VII 2024

После доработки 20/X 2024

Принята к публикации 08/XI 2024