

УДК 622.765

**ОЦЕНКА ФЛОТОАКТИВНОСТИ ТИОЛОВЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ
НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ФЛОТАЦИИ ПИРИТА**

Б. Е. Горячев, Д. В. Шехирев, Чжо Зай Яа, Наинг Лин У

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: beg@misis.ru, shekhirev.dv@misis.ru, Ленинский проспект, 4, 119991, г. Москва, Россия*

В качестве собирателей при флотации пирита использованы бутиловый ксантогенат калия и бутиловый дитиофосфат натрия. Влияние природы сульфгидрильного собирателя на флотуемость пирита изучалось на его навесках флотационной крупности – 74 + 44 мкм. Приведены результаты исследования пенной флотации пирита с добавлением в операцию одного из двух традиционных сульфгидрильных собирателей, которые проявляют близкое собирательное действие в процессе обогащения пирита при pH 8. На основе анализа кинетических кривых флотации пирита предложен новый подход к оценке флотоактивности тиоловых реагентов.

Пирит, ксантогенат, дитиофосфат, кинетика флотации, фракция флотуемости, тиоловые реагенты, сульфгидрильные собиратели

DOI: 10.15372/FTPRPI20240618
EDN: EMGLFI

Медно-цинковые руды месторождений России в основном колчеданные и относятся к наиболее трудным объектам обогащения за счет высокой массовой доли пирита в руде (до 85 – 90 %) и тонкого неравномерного взаимопрорастания сульфидных минералов между собой и с породными минералами. Флотационный метод обогащения — основной способ переработки колчеданных медно-цинковых (сульфидных) руд, которые вместе с полиметаллическими рудами являются комплексным и труднообогатимым минеральным сырьем России. На практике при обогащении медно-цинковых руд получение качественных цинковых и пиритных концентратов невозможно без добавления в различные операции флотации реагентов-модификаторов.

В реализации способов обогащения полезных ископаемых, в основе которых лежат физические свойства минералов (плотность), гравитационные методы обогащения (удельная магнитная восприимчивость), магнитные методы и т. д., обычно участвуют две фазы: твердая фаза и воздух (сухое обогащение); твердая фаза и вода (мокрое обогащение) [1, 2]. В отличие от них при флотационном способе обогащения участвуют три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Достаточно сложно выделить какое-то одно физическое или физико-химическое свойство твердой фазы. Это связано с тем, что флотация зерен минералов протекает на границе раздела “жидкость – газ”, на которой происходит закрепление таких зерен [3].

При рассмотрении признаков разделения во флотации существуют два подхода. В основе первого лежит изменение свободной поверхностной энергии границы раздела фаз до и после закрепления минерального зерна на границе раздела “жидкость–газ” [4–8]. К первому подходу относится признак разделения, характеризующийся индексом флотуемости К. А. Разумова:

$$k_p = \frac{E_2 - E_1}{S_{г-г}} = \sigma_{г-ж} (1 - \cos \theta),$$

где $E_2 - E_1$ — изменение поверхностной энергии до и после прилипания минерального зерна к пузырьку воздуха, отнесенное к единице образованной поверхности “газ–твердое”; $\sigma_{г-ж}$ — удельная свободная поверхностная энергия границы раздела “газ–жидкость”; θ — краевой угол смачивания. Физический смысл термодинамического показателя: чем больше энергии освобождается при закреплении частицы на пузырьке, тем выше флотуемость частиц одного сорта.

Второй подход к выбору признака разделения при флотации касается меры флотуемости частиц [1, 2, 9–11]. В его основе лежит анализ кинетики флотации равнофлотуемых частиц, подчиняющихся уравнению К. Ф. Белоглазова [12]. Отметим, что в условиях реальной флотации минерального сырья невозможно определить равновесный угол θ и рассчитать индекс флотуемости по К. А. Разумову, т. е. использовать его в качестве признака разделения в практической флотации минерального сырья. В этой связи в [1] предложен подход с применением модифицированного уравнения К. Ф. Белоглазова

$$\varepsilon_i(t) = 1 - \exp(-k_i S t).$$

Здесь $\varepsilon_i(t)$ — извлечение i -й фракции частиц в пенный продукт; k_i — константа скорости флотации i -й фракции частиц; S — площадь поверхности пузырьков в единице объема пульпы. В практических условиях флотации минерального сырья определить S затруднительно. Кроме того, даже кинетика флотации мономинералов узких фракций крупности не всегда подчиняется уравнению К. Ф. Белоглазова [13].

Приведенные доводы накладывают определенные ограничения на использование энергетических и кинетических критериев в виде описанных признаков разделения при флотации для оценки обогатимости минерального сырья. Цель настоящей работы — анализ двух других подходов по выбору признака разделения при флотации минералов и руд, более применимых в практических условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовалась проба пирита, отобранная в виде штучных образцов мелкокристаллического пирита из мелкодробленой сульфидной медно-цинковой руды одного медно-цинкового месторождения Уральского региона России. Пирит измельчался в щековой дробилке, затем осуществлялось сухое измельчение в керамической шаровой мельнице до крупности – 100 + 0 мкм с выделением готового класса крупности – 74 + 44 мкм на наборе сит.

Минеральный состав пробы пирита изучался с помощью автоматизированного комплекса петрографического анализа MLA 650 (FEI Company), %: пирит — 94.99; кварц — 3.17; алюмосиликаты — 0.61; магнетит — 0.01; борнит — 0.14; рутил — 0.02; карбонаты железа и магния — 0.01; галенит — 0.29; другие — 0.76. Флотуемость пирита исследовалась в щелочной среде, создаваемой известью при pH 8 и одинаковых расходах бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата натрия (0–150 г/т). Выбранное значение pH 8 минеральных суспензий соответствовало условиям коллективной флотации сульфидов при переработке медно-цинковых руд [5, 6].

Флотация велась в лабораторной механической флотационной машине Механобр ФЛ 189 с объемом камеры 100 мл. Навеску пирита узкого класса крупности $-74 + 44$ мкм массой 5 г загружали в камеру флотационной машины и проводили ее кондиционирование с водой при заданном pH 8 в течение 5 мин. Затем в камеру добавляли раствор собирателя (бутиловый ксантогенат калия или дибутилдитиофосфат натрия) заданной концентрации, объем которого соответствовал определенному расходу собирателя (0–150 г/т). Время перемешивания с собирателем составляло 3 мин. Пенообразователем выступал метилизобутилкарбинол из расчета 40 г/т, время перемешивания с которым составило 1 мин.

Особенность методики состоит в том, что для поддержания плотности пульпы на уровне 33 % твердого во флотационную камеру добавляли кварц крупности $-100 + 44$ мкм массой 25 г. Для изучения кинетики флотации пирита процесс обогащения проводился с порционным съемом пенного продукта. Общее время флотации составило 4.8 мин. Пенные продукты сушились, взвешивались и анализировались под бинокулярным микроскопом на содержание в них пирита и кварца. Анализ кинетики флотации и расчет спектра флотируемости пирита проводились с использованием программы Spectr [11]. Спектр флотируемости пирита рассчитывался по результатам кинетики процесса. Критерием оценки надежности рассчитанного спектра служило совпадение или близость расчетной и экспериментально полученной кинетики флотации пирита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты кинетики флотации пирита при pH 8 бутиловым ксантогенатом калия (БКК) и дибутилдитиофосфатом натрия (БАФ) при одних и тех же расходах собирателей: 0; 50; 100 и 150 г/т. Видно, что флотация пирита без собирателя практически не наблюдается. Его извлечение в пенный продукт составляет 2–5 %. Флотационная активность используемых собирателей по-разному проявляется в исследованиях с пиритом и в кинетике его обогащения. В случае дозирования во флотацию 50 г/т БКК извлечение пирита в пенный продукт достигает 66.4 % (рис. 1а). Дальнейшее последовательное повышение расхода собирателя до 100 и 150 г/т дало прирост извлечения пирита в пенный продукт на 8 и 10 % и составило 73 и 76 % соответственно. При замене БКК на БАФ наблюдалась иная кинетика флотации пирита (рис. 1б). Последовательное увеличение расхода собирателя приводило к более плавному росту извлечения пирита в пенный продукт флотации. При расходе БАФ 50 г/т накопленное извлечение пирита составило 19.34 %, при 100 г/т — 56.6, при 150 г/т — 80.8. Видно, что с применением обоих тиоловых собирателей на некоторых графиках кинетики в соответствии с рис. 1 наблюдается S-образная форма кривых. Это свидетельствует о неподчинении кинетики флотации уравнению К. А. Белоглазова.

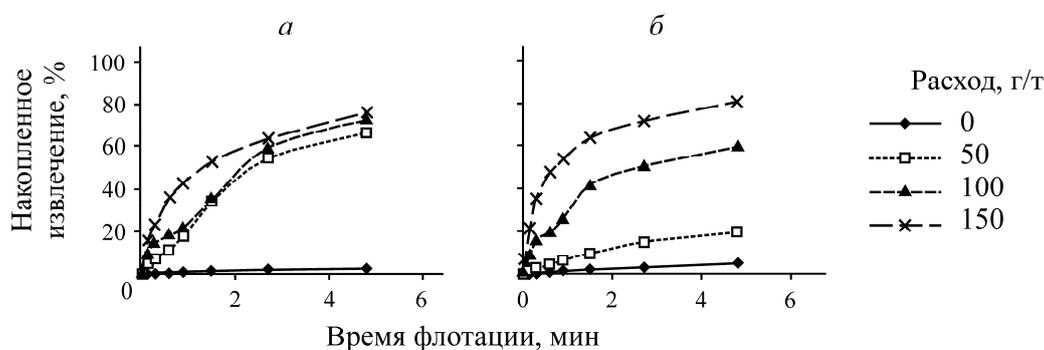


Рис. 1. Кинетика флотации пирита крупностью $-0.074 + 0.044$ мм тиоловыми собирателями при pH 8: а — бутиловый ксантогенат калия (БКК); б — дибутилдитиофосфат натрия (БАФ)

Разработанный О. Н. Тихоновым [1, 2] подход предусматривает в качестве признака разделения при флотации константу скорости флотации узкой фракции флотируемого материала, поровну распределяющейся между пенным и камерным продуктами. В настоящей работе предложено рассмотрение и сравнение таких условий и реагентных режимов флотации минерального сырья, при которых доля труднофлотируемых и флотируемых фракций в исходном питании процесса обогащения будет одинаковой. Для этого по результатам кинетики флотации пирита (рис. 1) рассчитывался спектр его флотируемости [11] при заданном расходе собирателя и выбирался такой его расход, при котором сумма долей труднофлотируемых и флотируемых фракций равны между собой.

В качестве труднофлотируемых выступают фракции с константами скорости флотации $K \leq 0.001 \text{ мин}^{-1}$, все остальные относятся к флотируемым. На рис. 2 представлен спектр флотируемости пирита бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия при pH 8 жидкой фазы.

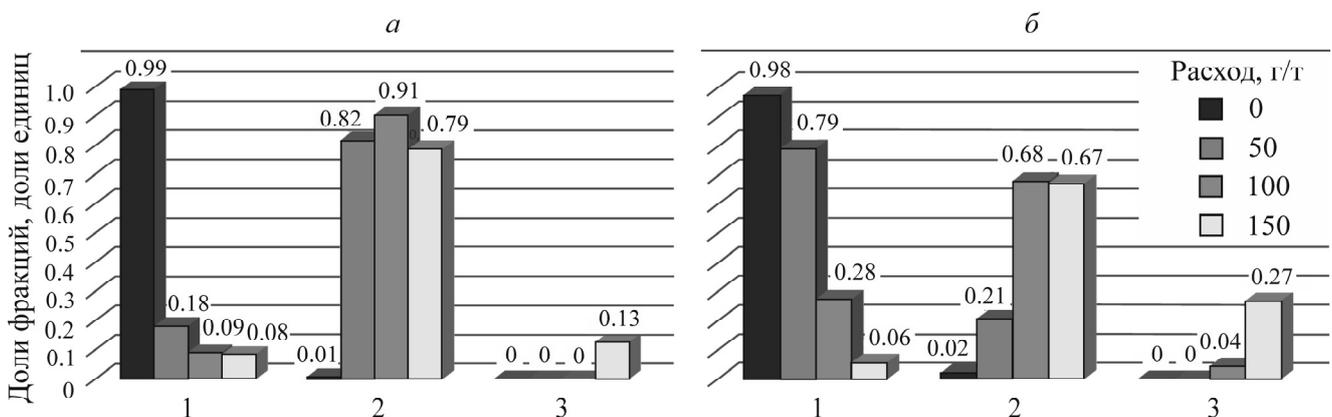


Рис. 2. Распределение пирита крупностью $-0.074 + 0.044 \text{ мм}$ по трем фракциям флотируемости при pH 8 и разных расходах тиоловых собирателей БКК (а) и БАФ (б): 1 — $0.0001 < K \leq 0.001$; 2 — $0.001 < K \leq 1$; 3 — $1 < K \leq 100$

Анализ спектров флотируемости показал, что в отсутствие собирателей весь пирит сосредоточен в труднофлотируемых фракциях, относительная доля которых составляет 0.97–0.99. Дозирование тиолового собирателя во флотацию пирита резко снижает долю таких фракций. При использовании бутилового ксантогената калия доля труднофлотируемых фракций снижается с 0.990 до 0.181 (расход БКК 50 г/т), 0.092 (БКК 100 г/т) и 0.085 (БКК 150 г/т). В меньшей степени снижение доли труднофлотируемых фракций происходит при замене бутилового ксантогената калия на дибутилдитиофосфат натрия. В этом случае доля труднофлотируемых фракций пирита при тех же расходах собирателя последовательно уменьшается с 0.977 до 0.793 (расход БАФ 50 г/т), 0.275 (БАФ 100 г/т) и 0.056 (БАФ 150 г/т). Доля флотируемых фракций будет равна единице минус доля труднофлотируемых фракций.

По результатам фракционного состава пирита построена зависимость долей труднофлотируемых и флотируемых фракций пирита от расхода тиолового собирателя (рис. 3). Равные доли труднофлотируемых и флотируемых фракций наблюдаются при расходе бутилового ксантогената калия 27 г/т и дибутилдитиофосфата натрия — 80 г/т. При этом г-молекулярные веса данных тиоловых собирателей разные: БКК — 188, БАФ — 264 г.

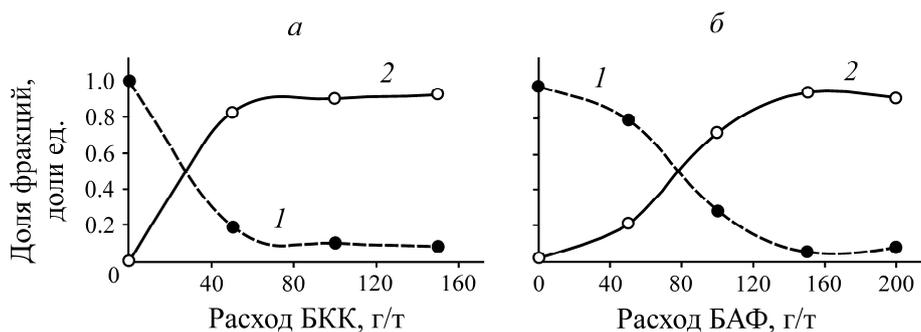


Рис. 3. Зависимость доли труднофлотируемых (1) и флотируемых (2) фракций пирита от расхода БКК (а) и БАФ (б), рН 8

Для оценки флотоактивности родственных собирателей необходимо перейти от расходов реагента в граммах на тонну к грамм-молекулам на тонну. Наблюдаемое на рис. 3, 4 равенство долей фракций приходится на расход, г-моль/т: БКК — 0.144, БАФ — 0.303. При сравнении рисунков видно, что для достижения равенства долей труднофлотируемых и флотируемых фракций пирита с рН 8 требуется расход БКК 27 г/т или БАФ 80 г/т. Для обеспечения равнофлотируемости фракций расход БАФ должен быть в 3 раза больше расхода БКК. Если сравнивать расходы тех же собирателей, выраженных в грамм-молях на тонну, то БАФ должен превышать БКК в 2 раза.

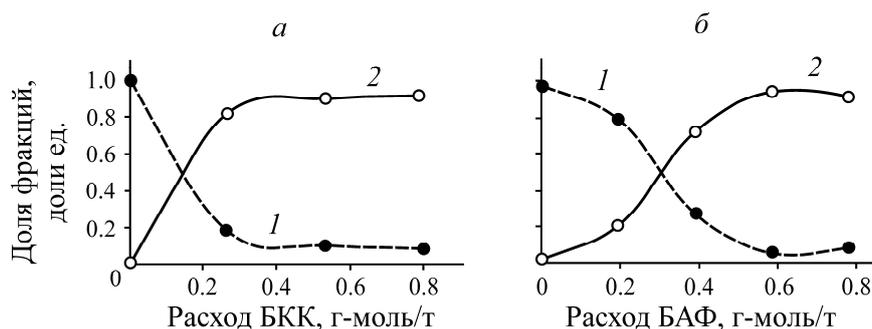


Рис. 4. Зависимость доли труднофлотируемых (1) и флотируемых (2) фракций пирита от расхода БКК (а) и БАФ (б), рН 8

Применение спектрального анализа кинетики флотации минерального сырья требует выполнения условия подчинения кинетики флотации фракций уравнению К. А. Белоглазова и достаточно близкого совпадения полученных экспериментально и рассчитанных данных. Если первое положение постулируется, то второе не всегда выполняется. Кроме того, лаборатория должна иметь соответствующий пакет программ для расчета спектра флотируемости. Отсюда возникают ограничения на применение рассмотренного подхода к оценке активности флотационных реагентов при обогащении одного и того же минерала или руды.

Проанализируем еще один подход к оценке активности флотационных реагентов. В его основе лежит время достижения уровня извлечения минерала в пенный продукт флотации, равного 50 % при заданном расходе конкретного флотационного реагента и постоянстве машинного фактора (одна и та же флотационная машина, одинаковый расход воздуха и режим перемешивания пульпы в камере машины). Такое время обозначим t_{50} (мин). Приведенные на рис. 1 результаты кинетики флотации пирита соответствуют указанным условиям.

В качестве примера определения t_{50} пирита рассмотрим кинетику его флотации при pH 8 с бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия при их расходе 100 г/т (рис. 5). С использованием в качестве собирателя 100 г/т БКК время t_{50} составило 2.24 мин. Применение БАФ с тем же расходом приводит к росту t_{50} до 2.64 мин, т. е. при дозировании рассматриваемых собирателей с одинаковыми массовыми расходами t_{50} различается на 0.4 мин. Предположим, что флотационная активность БКК и БАФ при данных режимах флотации пирита сопоставима. Если перейти от массовых расходов собирателя к грамм-молекулярным, то окажется, что при расходе обоих собирателей 100 г/т он будет существенно различаться: для бутилового ксантогената калия — 0.532 г-моль/т, для дибутилдитиофосфата натрия — 0.378 г-моль/т (в 1.4 раза меньше). Тогда сравнение значений t_{50} следует проводить в случае пересчета массового расхода каждого из собирателей на грамм-молекулярный расход и сопоставлять t_{50} при равных или близких значениях.

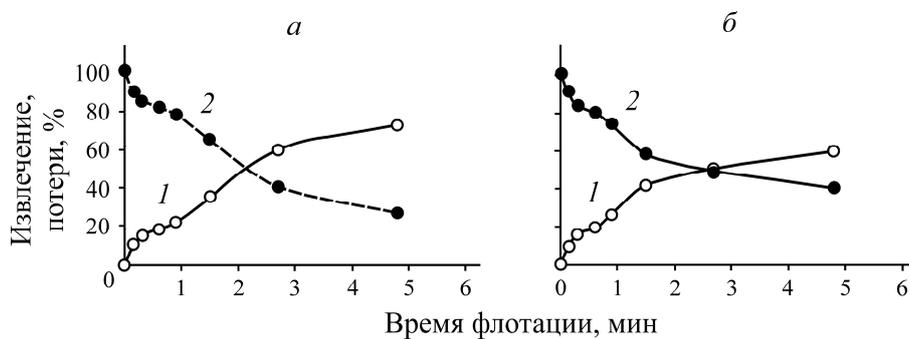


Рис. 5. Зависимость извлечения пирита в пенный продукт (1) и потерь пирита с камерным продуктом (2) от времени флотации при pH 8 и расходе тиолового собирателя 100 г/т: а — БКК; б — БАФ

На рис. 6 представлены зависимости t_{50} от г-молекулярного расхода примененных для флотации пирита тиоловых собирателей. При сопоставимых г-молекулярных расходах БКК 0.532 г-моль/т и БАФ 0.568 г-моль/т достижение 50% извлечения пирита с первым собирателем достигается за 2.24 мин, со вторым — за 0.72 мин (в 3 раза быстрее). При относительно малых расходах собирателей, равных 0.4 г-моль/т пирита, $t_{50} = 0.4$ мин.

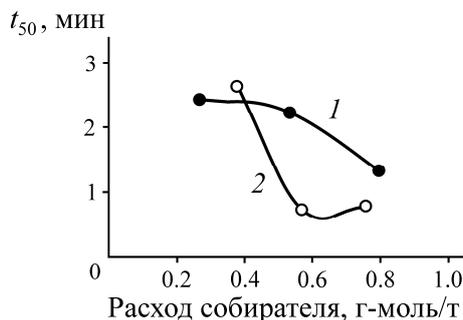


Рис. 6. Зависимость t_{50} для пирита от расхода тиолового собирателя БКК (1) и БАФ (2) при pH 8

ВЫВОДЫ

Предложны два подхода для анализа кинетических кривых флотации пирита. Первый подход заключается в расчете распределения минерала по фракциям его флотуемости, каждая из которых характеризуется вполне определенным диапазоном значений константы скорости

флотации: 1 — $0.0001 < K \leq 0.001$; 2 — $0.001 < K \leq 1$; 3 — $1 < K \leq 100$; $[K] = \text{мин}^{-1}$. Сравнение действия собирателей проводилось при условии равенства долей труднофлотируемых и флотируемых фракций. Второй подход к оценке флотоактивности тиоловых собирателей не требует подчинения кинетики флотации минерального сырья уравнению К. А. Белоглазова. При его реализации нет необходимости в применении определенного малодоступного программного обеспечения, он легко осуществляется в заводских лабораториях. Его можно использовать для оценки флотоактивности других классов реагентов при флотации минералов и руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тихонов О. Н.** Закономерности эффективного разделения минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. — М.: Недра, 1984. — 208 с.
2. **Тихонов О. Н.** Теория разделения минералов. — СПб.: СПбГИ, 2008. — 514 с.
3. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения. — М.: Горн. кн., 2008. — 710 с.
4. **Ребиндер П. А.** Физикохимия флотационных процессов. — М.: Metallurgizdat, 1933. — 229 с.
5. **Разумов К. А.** Показатель флотируемости при коалесцентной флотации // Обогащение руд. — 1964. — № 6. — С. 21–26.
6. **Разумов К. А.** Флотационный метод обогащения. — Л.: ЛГИ, 1975. — 279 с.
7. **Кондратьев С. А.** Подходы к выбору флотационных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. — 2022. — № 5. — С. 109–124.
8. **Кондратьев С. А.** Поверхностное натяжение раствора собирателей как показатель работы их физически сорбируемых форм // ФТПРПИ. — 2023. — № 4. — С. 130–141.
9. **Годен А. М.** Флотация. — М.: Госгортехиздат. 1959. — 653 с.
10. **Самыгин В. Д., Филиппов Л. О., Шехирев Д. В.** Основы обогащения руд. — М.: Альтекс, 2003. — 304 с.
11. **Шехирев Д. В.** Методика расчета распределения материала по флотируемости // Обогащение руд. — 2022. — № 4. — С. 27–35.
12. **Белоглазов К. Ф.** Закономерности флотационного процесса. — М.: Metallurgizdat, 1947. — 144 с.
13. **Горячев Б.Е., Наинг Лин У, Николаев А. А.** Особенности флотации пирита одного из медно-цинковых месторождений Уральского региона бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия // Цв. металлы. — 2014. — № 6. — С. 16–22.

Поступила в редакцию 03/VII 2024

После доработки 01/X 2024

Принята к публикации 08/XI 2024