

## **СВЯЗЬ СКОРОСТИ РАСТЕКАНИЯ ОСАДКОВ КСАНТОГЕНАТОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ С ПОКАЗАТЕЛЯМИ ФЛОТАЦИИ**

*Иван Андреевич Коновалов*

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, Красный пр., 54, инженер, тел. (383)205-30-30, доп. 167, e-mail: IGD\_K@mail.ru

*Сергей Александрович Кондратьев*

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, Красный пр., 54, доктор технических наук, зав. лабораторией обогащения полезных ископаемых и технологической экологии, тел. (383)205-30-30, доп. 120, e-mail: kondr@misd.ru

Исследовалась собирательная способность производных форм ксантогенатов, активных по отношению к границе раздела «газ-жидкость». Рассмотрено влияние длительности «старения» коллоидной системы, представленной продуктами нестехиометрического взаимодействия бутилового ксантогената с солями металлов, на скорость ее растекания по поверхности воды. Показано, что увеличение времени «старения» производных форм ксантогената привело к снижению скорости их растекания по поверхности воды. На основании предположения, что основным кинетическим ограничением образованию флотационного комплекса является прослойка воды, заключенная между минеральной частицей и пузырьком газа, сделано утверждение о снижении скорости удаления жидкости из прослойки с увеличением времени «старения» производных форм ксантогенатов на минеральной частице. Выполнены флотационные эксперименты по изучению влияния длительности «старения» коллоидной системы «ксантогенат металла – ион ксантогената» на показатели флотационного обогащения. Экспериментально доказано, что увеличение длительности «старения» указанной системы, используемой в качестве флотационного реагента, снизило ее собирательную способность. Таким образом, установлена корреляционная связь скорости растекания производных форм собирателя с показателями флотационного обогащения.

**Ключевые слова:** флотация, ксантогенат, физическая форма сорбции, коллоидная система, прослойка жидкости.

## **COHERENCE OF SPREADING RATE OF XANTHATE RESIDUES ON WATER SURFACE WITH FLOTATION PARAMETERS**

*Ivan A. Kononov*

Chinakal Institute of Mining SB RAS, 54, Krasny Prospect St., Novosibirsk, 630091, Russia, Engineer, phone: (383)205-30-30, extension 167, e-mail: IGD\_K@mail.ru

*Sergey A. Kondratyev*

Chinakal Institute of Mining SB RAS, 54, Krasny Prospect St., Novosibirsk, 630091, Russia, D. Sc., Head of Complex Mineral Mining and Processing Department, phone: (383)205-30-30, extension 120, e-mail: kondr@misd.ru

In the work collecting possibility of xanthate derivative forms being active to boundary “gas-liquid” is studied. Influence of continuance of colloid aging, represented with products of non-stoichiometric interaction of butyl xanthates with metal salts, on spreading rate on water surface is considered. It is shown that increasing of aging time of xanthate derivative forms has caused to re-

duction of its spreading rate on water surface. Statement about reduction of removing rate of liquid from the layer with increasing of aging time of xanthate derivative forms on mineral particle is made based on proposal that main kinetic limitation to forming of flotation complex is water layer located between the mineral particle and gas bubble. Flotation experiments to study influence of continuance of colloid aging “xanthate of metal – ion of xanthate” on parameters of flotation beneficiation are carried out. It is experimentally proved that increasing of aging of the colloid used as flotation reagent reduces its collecting possibility. Therefore, correlation of spreading rate of collector derivative forms with parameters of flotation beneficiation is established.

**Key words:** floatation, xanthate, physical form of sorption, colloidal system, fluid layer.

### ***Введение***

Значительная часть работ посвящена вопросу повышения флотуемости сульфидов при добавлении ионов цветных металлов. В [1] экспериментально доказана возможность увеличения извлечения пирита ксантогенатом в присутствии катионов  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Повышение флотуемости пирита авторы объяснили образованием ксантогената металла и каталитическим эффектом ионов металла на образование диксантогената. В тоже время наличие сульфидов цинка в пульпе приводило к депрессии флотации пирита.

В работе [2] показано, что ионы  $Pb^{2+}$  значительно улучшают флотуемость галенита и сфалерита этиловым ксантогенатом. Улучшение флотуемости галенита наблюдается в узкой области pH от 8 до 9,5. Согласно экспериментальным данным на минерале формируется монослой –  $Pb - EX$  и многослойное покрытие, представленное физически закрепившимся  $Pb(EX)_2$ .

Для поиска производных форм флотационного реагента, придающих минералу флотационно активное состояние, большое значение имеют работы по использованию осадков ксантогенатов. В работе [3] показано, что использование в качестве реагента - собирателя продуктов взаимодействия ацетата свинца ( $Pb(CH_3COO)_2$ ) и этилового ксантогената калия ( $C_3H_5OS_2K$ ) привело к сравнительному высокому извлечению галенита. Авторы считают, что осадки, полученные взаимодействием ксантогенатов с ионами тяжелых металлов, придают минеральной поверхности дополнительную гидрофобность.

В [4] рассмотрено влияние адсорбции этилового, изо-пропилового, изо-бутилового, амилового и гексилового ксантогенатов на флотацию сфалерита. Показана возможность активации сфалерита осадками ксантогената цинка. Отмечено, что осадки ксантогената цинка, стабилизированные ксантогенат ионом, закрепляются на углеводородных фрагментах химически сорбированного реагента. Осадки цинка представляют собой коллоидную систему и не повышают проводимость поверхностного слоя сульфида цинка и не гидрофобизируют его поверхность. Тем самым авторы доказали, что наличие физической формы сорбции на минеральной поверхности позволяет извлечь минерал вне зависимости от проводимости его поверхностного слоя. Осадки ксантогената цинка придают минералу свойства, отвечающие за его флотационную активность.

В [5, 6] экспериментально доказано, что продукты нестехиометрического взаимодействия ксантогенатов с солями металлов или окислителем обладают собирательными свойствами и могут оказать эффект удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия: минеральную частицу и пузырек газа. Дано определение собирательной силы физически сорбированных производных форм собирателя. Показано, что собирательная сила – это мера воздействия, растекающихся форм реагента, на объем жидкости, заключенный в прослойке.

В данной работе предполагается:

- подтвердить связь поверхностных свойств производных форм ксантогенатов, представленных коллоидными частицами, с их собирательной активностью;
- изучить зависимость собирательной активности производных форм ксантогенатов от длительности «старения» коллоидной системы, структурными единицами которых являются соединения «ион ксантогената – ксантогенат металла»;
- изучить влияние отклонения от стехиометрии концентраций ксантогената и соли металла на скорость растекания полученной коллоидной системы и ее собирательную активность;
- оценить возможность использования коллоидной системы как активатора флотации сульфидов.

### *Материалы и оборудование*

Определение скорости растекания коллоидной системы методом скоростной съемки выполнялось на установке, представленной в [5]. Для экспериментального определения скорости растекания производных форм, полученных при взаимодействии бутилового ксантогената (СТО 00204168-003-2009) с ацетатом свинца (ГОСТ 1027-66 изм. 1,2) или сульфатом цинка (ГОСТ 4174-77), коллоидная система готовилась растворением ацетата свинца или сульфата цинка и ксантогената калия и подавалась на поверхность дистиллированной воды. Мольное соотношение свинца и ксантогената принималось равным 1:2 и 1:10. Концентрация ксантогената в системе 0,1 и  $5,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, ацетата свинца и сульфата цинка  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $2,65 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Съемка выполнялась скоростной камерой evercam 4000-16-с. Видео записывалось в разрешении 1280x304 со скоростью 10000 кадров в секунду.

Флотационные эксперименты проводились на свинцово-цинковой руде Горевского месторождения. Химический состав руды приведен в таблице. Перед флотацией навеска руды (200 г.) измельчалась в рольганговой мельнице при соотношении Т:Ж:Ш = 1:1:7. Крупность флотируемого материала составляла до 85 % класса -71 мкм. Флотация осуществлялась во флотационной машине ФМП-Л1 с объемом камеры 0,5 л. В качестве пенообразователя использовался Т-80 с расходом 50 г/т.

## Химический состав руды Горевского месторождения

| Компо-<br>нент                 | Содержание,<br>% | Компо-<br>нент   | Содержание,<br>% | Компо-<br>нент                | Содержание,<br>% |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,036            | FeO              | 15,4             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,067            |
| MgO                            | 3,58             | SiO <sub>2</sub> | 34,5             | TiO <sub>2</sub>              | 0,16             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,81             | Pb               | 5,31             | S                             | 3,7              |
| K <sub>2</sub> O               | 0,69             | Cu               | <0,01            | Cd                            | <0,001           |
| CaO                            | 10,0             | As               | <0,001           | CO <sub>2</sub>               | 15,63            |
| MnO                            | 1,24             | Zn               | 4,97             |                               |                  |

### Экспериментальная часть

Скорость растекания производных форм бутилового ксантогената на поверхности дистиллированной воды представлена на рис. 1 и 2, при указанных мольных соотношениях и концентрациях.

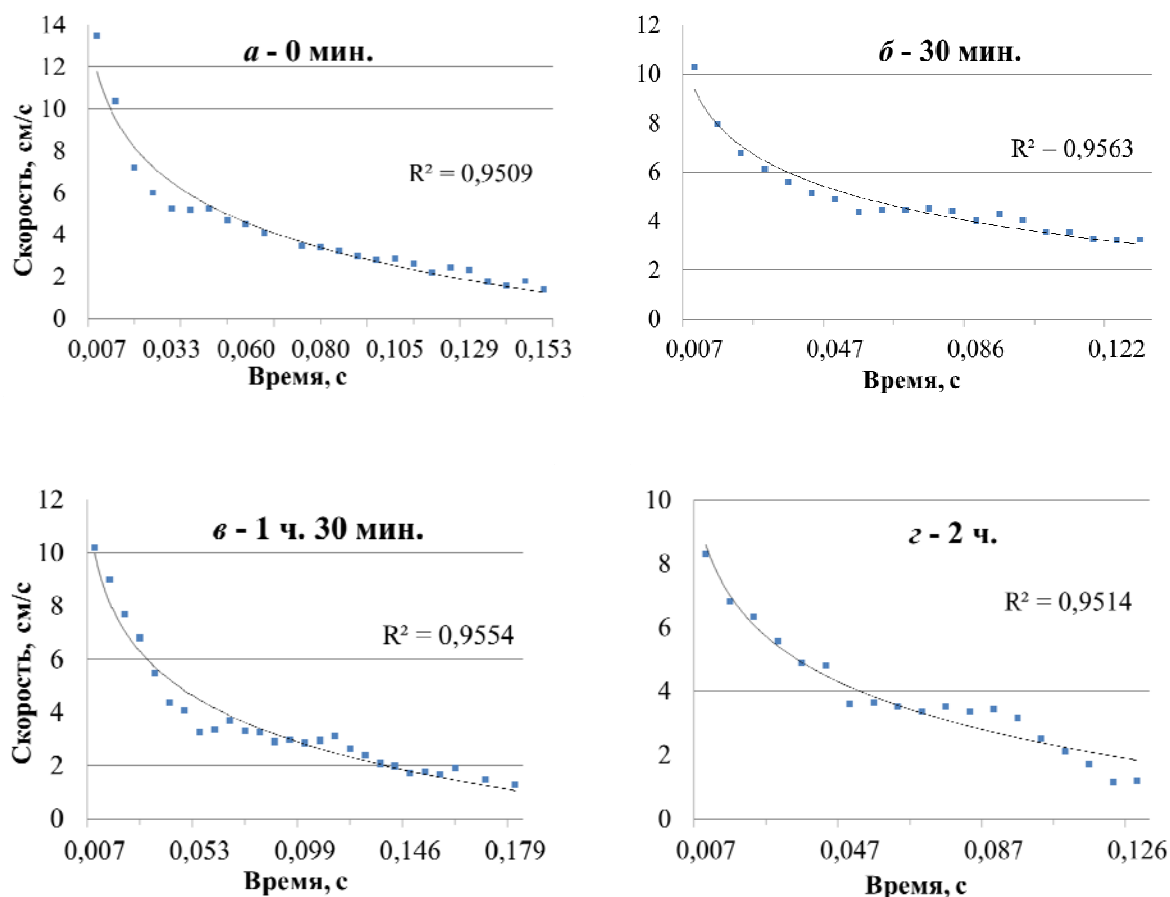


Рис. 1. Скорость растекания продуктов взаимодействия ацетата свинца с бутиловым ксантогенатом (коллоидной системы) на поверхности воды. Время выдержки коллоидной системы до нанесения на поверхность воды: а) 0; б) 0,5; в) 1,5 и г) 2 ч. Концентрация ксантогената в коллоидной системе  $1 \cdot 10^{-1}$ , моль/л. Мольное соотношение 1:10. Съемка 10000 к/с

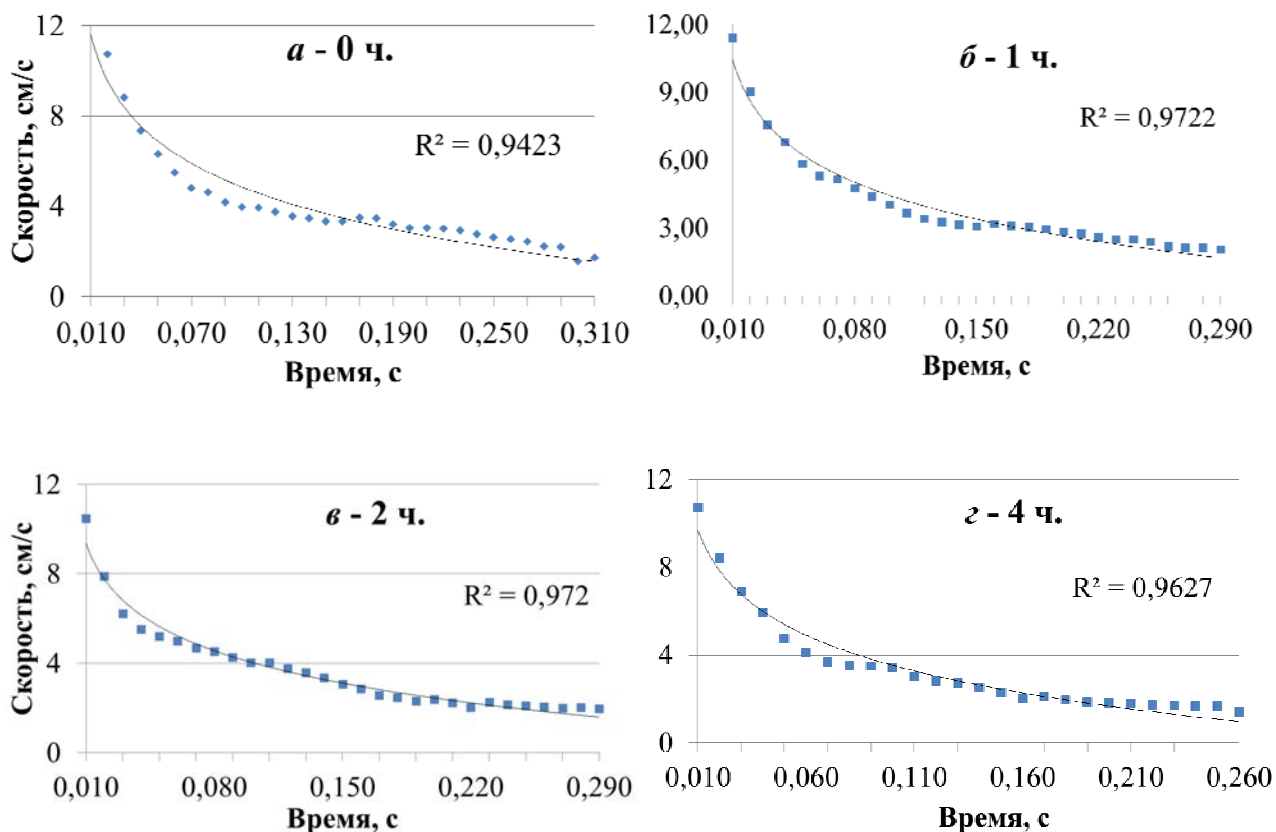


Рис. 2. Скорость растекания продуктов взаимодействия сульфата цинка с бутиловым ксантогенатом (коллоидной системы) на поверхности воды. Время выдержки коллоидной системы до нанесения на поверхность воды: а) 0; б) 1; в) 2 и г) 4 ч. Концентрация ксантогената в коллоидной системе  $1 \cdot 10^{-1}$ , моль/л. Мольное соотношение 1:10. Съемка 10000 к/с.

Скорость растекания эмульсии с соотношением свинца и ксантогената 1 : 2, нанесенной на поверхность воды непосредственно после ее приготовления, составила  $\sim 16$  см/с. После 30 минутного отстаивания растекания на поверхности воды не наблюдалось.

Изменение соотношения концентраций бутилового ксантогената калия и ацетата свинца до 1: 10 изменило зависимость скорости растекания от времени отстаивания (рис. 1).

Достаточно близкие зависимости скорости растекания от времени получены при взаимодействии бутилового ксантогената и сульфата цинка. Скорость растекания коллоидной системы при мольном соотношении 1 : 10 представлена на рис. 2. При соотношении 1 : 2 растекание после 45 мин. отстаивания отсутствовало.

Флотация проводилась с целью доказательства зависимости показателей обогащения от скорости растекания коллоидной системы по поверхности воды. Схема флотационного эксперимента представлена на рис. 3. Навеску руды (200 г) с водой после измельчения загружали в камеру флотационной машины.



Рис. 3. Схема флотационного эксперимента с свинцово-цинковой рудой Горевского месторождения

Последовательно вводили реагент в виде коллоидной системы, представленной продуктами взаимодействия ксантогената и свинца (или цинка). Коллоидную систему готовили смешением растворов ацетата свинца (сульфата цинка) и бутилового ксантогената (100 г/т) с мольным соотношением 1:2 и 1:10. Время основной флотации составляло 5 мин. После флотации пенный и камерный продукт сушили и взвешивали. Контроль осуществлялся по содержанию свинца и цинка. Выполнено 4 опыта. 1 опыт – контрольная флотация с ксантогенатом (100 г/т). Во 2 опыте в качестве собирателя использовалась коллоидная система, приготовленная растворением ксантогената и ацетата свинца. Ее подача в камеру машины осуществлялась непосредственно после приготовления. В третьем и четвертом опытах подача смеси ксантогената с ацетатом свинца производилась после 2 и 4 часового отстаивания. Результаты представлены на рис. 4, 5.

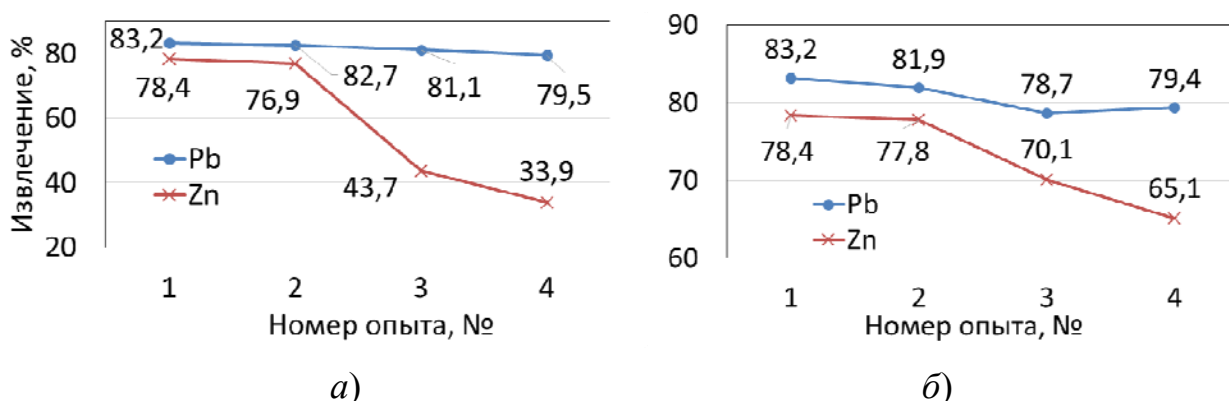


Рис. 4. Показатели извлечения свинца и цинка при основной флотации. Мольное соотношение ацетата свинца и ксантогената: а) 1:2; б) 1:10

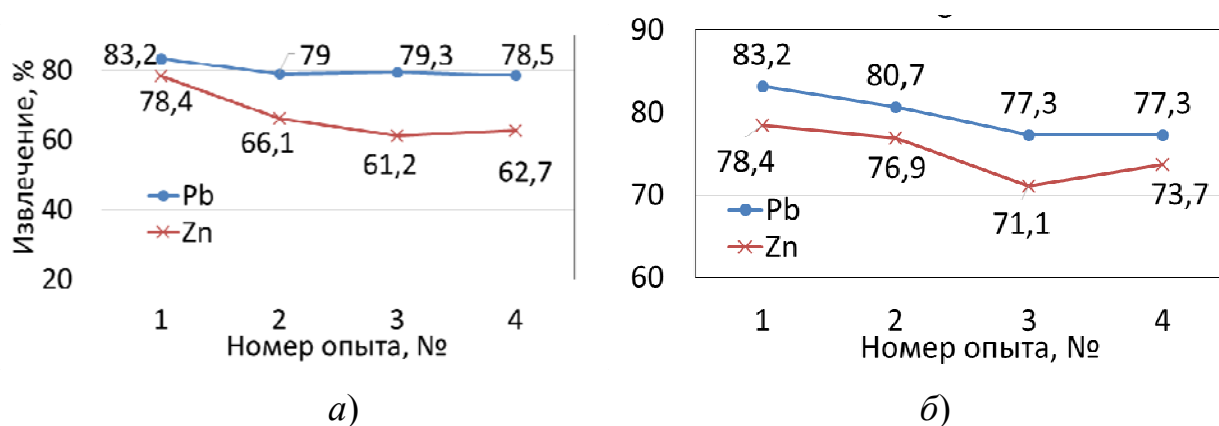


Рис. 5. Показатели извлечения свинца и цинка при основной флотации. Мольное соотношение сульфата цинка и ксантогената: а) 1:2; б) 1:10

Эксперименты по флотации Горевской руды продуктами нестехиометрического взаимодействия ксантогената с сульфатом цинка выполнены аналогично. 1 опыт – контрольная флотация с ксантогенатом (100 г/т). Во 2 опыте в качестве собирателя использовалась коллоидная система, приготовленная растворением ксантогената и сульфата цинка. Ее подача в камеру машины осуществлялась непосредственно после приготовления. В третьем и четвертом опытах подача смеси ксантогената с сульфатом цинка производилась после 2 и 4 часового отстаивания.

### Обсуждение результатов

Значительное снижение извлечения цинка (с 78,4 до 33,9%) при флотации, в которой в качестве собирателя использовалась коллоидная система с мольным соотношением ацетата свинца и ксантогената 1:2 связано с прекращением растекания ее в результате длительного «старения» (рис. 4). Уменьшение скорости растекания коллоидной системы с 14 до 8 см/с, в которой мольное соотношение ацетата свинца и ксантогената составляет 1:10, привело к снижению извлечения цинка с 78,4 до 65,1% (рис. 4). Указанное падение извлечения значительно меньше в сравнении с изменением извлечения, наблюдаемом при использовании смеси с мольным соотношением 1:2. Оно также связано с длительным «старением» коллоидной системы и укрупнением коллоидных частиц. Полученные данные совпадают с результатами, полученными в [8].

Скорость растекания продуктов, полученных при взаимодействии сульфата цинка с бутиловым ксантогенатом, на поверхности воды изменялась в зависимости от времени «старения» коллоидной системы не столь значительно как в экспериментах со свинцом. Показатели флотации цинка снизились 78,4 до 62,7% (рис. 5).

## Выводы

Экспериментально доказано, что «старение» коллоидных систем, полученных при взаимодействии бутилового ксантогената с ацетатом свинца или с сульфатом цинка, приводит к снижению скорости их растекания по поверхности воды.

Снижение скорости растекания коллоидной системы по поверхности воды при ее «старении» коррелирует со снижением извлечения свинца и цинка в пенный продукт, что доказывает неразрывную связь поверхностной активности производных форм собирателя по отношению к границе раздела «газ-жидкость» с их флотационной активностью.

Продукты взаимодействия ксантогената калия с сульфатом цинка значительно дольше сохраняют свою поверхностную активность и собирательную способность в сравнении с продуктами взаимодействия ксантогената с ацетатом свинца.

Флотация осадками ксантогената цинка сульфидов свинца и цинка доказывает возможность активации флотации сфалерита сульфатом цинка по механизму работы физической формы сорбции собирателя.

*Работа выполнена в рамках проекта НИР, № госрегистрации АААА-А17-117092750073-6.*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhang Q., Xu Z., Bozkurt V., Finch J.A. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite / International Journal of Mineral Processing. – 1997. - Vol. 52. - P. 187 - 201.
2. Vučinić D. R., Lazić P. M., Rosić A. A. Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions / Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – Vol. 279. – P. 96-104.
3. Богданов О. С., Поднек А. К., Хайнман В. Я., Янис Н.А. Вопросы теории и технологии флотации / Труды института «Механобр», 1959. - Л.: «Механобр». – Вып. 124. – С. 392.
4. Fuerstenau M. C., Clifford K. L., Kuhn M. C. The role of zinc –xanthate precipitation in sphalerite flotation / Int. Journal of Mineral Processing, 1974, Vol. 1. — P. 307 – 318.
5. Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А. Оценка собирательной способности легко десорбируемых форм ксантогенатов / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. - № 4. – С. 164 – 173.
6. Кондратьев С. А., Бурдакова Е. А., Коновалов И. А. О собирательной способности физически сорбируемых ассоциатов «ксантогенат ион – диксантогенид» / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. - № 4. – С. 164 – 173.
7. Михлин Ю. Л., Воробьев С. А., Романченко А. С., Карачаров А. А., Карасев С. В., Кузьмин В. И., Кузьмин Д.В., Гудкова Н. В., Жижаев А. М., Сайкова С. В. Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского Края. Красноярск: ИХХТ СО РАН. – 2016. – С.105.
8. Богданов О. С., Поднек А. К., Хайнман В. Я., Янис Н.А. Вопросы теории и технологии флотации / Труды института «Механобр», 1959. - Л.: «Механобр». – Вып. 124. – С. 392.

© И. А. Коновалов, С. А. Кондратьев, 2019