

## ФЛОТАЦИЯ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ДИТИОКАРБАМАТА И КСАНТОГЕНАТА

*Иван Андреевич Коновалов*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук, 630091, Россия, г. Новосибирск, ул. Красный проспект, 54, инженер, тел. (383)205-30-30 доб. 167, e-mail: IGD\_K@mail.ru

Исследовалась собирательная способность ксантогената, дитиокарбамата и их сочетания. Рассмотрено влияние активности по отношению к границе раздела «газ-жидкость» производных форм реагентов, представленных физически сорбированными формами собирателя. Флотационные эксперименты свинцово – цинковой руды Горевского месторождения, показали повышение флотационных показателей при использовании сочетаний реагентов. Применение собирателя с выраженными хемосорбируемыми свойствами в сочетании с реагентом обладающим поверхностно-активными свойствами к границе раздела «газ – жидкость», привело к увеличению извлечения полезного компонента. Установлено, что активность физической формы сорбции влияет на селективность извлечения свинца и цинка - при уменьшении активности физически сорбированной формы реагента возрастает селективность извлечения.

**Ключевые слова:** Флотация, ксантогенат, дитиокарбамат, физическая форма сорбции, свинцово-цинковая руда

## FLOTATION OF LEAD-ZINC ORE USING A MIXTURE OF DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE

*Ivan A. Kononov*

Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 54 Krasny prospect, Novosibirsk 630091, Russia, Engineer, office: +7 (383)205-30-30 ext. 167, e-mail: IGD\_K@mail.ru

The collecting capacity of xanthate, dithiocarbamate and their combination was studied. The effect of activity with respect to the gas-liquid interface of derivative forms of reagents represented by physically sorbed forms of collector was considered. Flotation experiments of lead-zinc ore from the Gorevsky deposit showed an increase in flotation performance when using reagent combinations. The use of a collector with pronounced chemisorbable properties in combination with a reagent having surface-active properties towards the gas-liquid interface caused an increase in the recovery of useful component. It was determined that activity of the physical form of sorption affects the selectivity of lead and zinc recovery - as activity of the physically sorbed form of reagent decreases, the selectivity of recovery grows.

**Keywords:** Flotation, xanthate, dithiocarbamate, physical form of sorption, lead-zinc ore

### *Введение*

Эффективность применения смешанных флотационных реагентов была признана в 1950-х годах. В настоящее время накопилось множество экспериментальных свидетельств, доказывающих улучшение показателей флотации при

использовании смесей собирателей. Существует много гипотез объясняющих улучшение показателей флотации в случае использования композиций собирателей, но нет понимания механизма, в соответствии с которым происходит улучшение показателей флотации. Согласно одной из них синергетический эффект обусловлен улучшенными адсорбционными характеристиками [1].

Основной причиной повышения показателей флотации при использовании ионогенного и неионогенного собирателей исследователи считают увеличение сорбции основного собирателя [2]. Предполагается, что присутствие неионогенного собирателя увеличивает сорбцию анионного собирателя в результате латерального взаимодействия углеводородных цепей и экранирования электростатического отталкивания гидрофильных групп.

В тоже время авторами [3] показано, что адсорбция олеата натрия ( $C_{18}H_{33}O_2Na$ ) на апатите была ниже в присутствии оксиэтилированного нонилфенола с 4 ЕО группами ( $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_4H$ ). Авторы объяснили этот факт конкурирующей адсорбцией между двумя реагентами. Олеат формирует многослойное покрытие. Часть его сорбируется в форме олеата кальция. Нонилфенол предотвращает сорбцию олеата кальция, снижая общую сорбцию ионогенного собирателя. Изменение контактного угла при добавлении оксиэтилированного нонилфенола было незначительным и ожидаемым. В области малых концентраций олеата (0,1÷5 мг/л) контактный угол увеличился на 6÷7° и уменьшился на 6÷10° при больших концентрациях.

В [4], [5] также не подтверждено увеличение сорбции основного собирателя. Авторы исследовали адсорбцию анионных гексадецилсульфата ( $C_{16}H_{33}OSO_3Na$ ) и алкил сульфосукцината (формула) без добавления неионогенного собирателя и с добавлением нонилфенола с 5 оксиэтильными группами (NP5) на шеелите и кальците. Результаты экспериментов показали, что добавление NP5 уменьшает адсорбцию гексадецилсульфата и алкил сульфосукцината на обоих минералах. Аналогично в [6] сообщается о уменьшении сорбции олеата на франколите в присутствии РЕО, содержащем неионогенное поверхностно-активное вещество, хотя его присутствие увеличило контактный угол на минерале. Таким образом, увеличение сорбции собирателя на не сульфидных минералах в присутствии дополнительного реагента экспериментально не подтверждается.

Проявление синергетического эффекта от применения сочетания тиольных собирателей исследователи также объясняют улучшенными адсорбционными характеристиками. Более равномерное распределение собирателей с различной адсорбционной активностью на минеральной поверхности было предложено Плаксиным и Зайцевой [7]. По их предположению поверхностные центры на минерале обладают различной химической активностью по отношению к разным типам собирателей. Применение коллектива собирателей ускорит кинетику адсорбции и скорость флотации в целом. Работу [8] можно считать развитием работы [7]. В ней авторы предполагают, что более селективный собиратель (диизобутиловый дитиофосфинат  $C_8H_{18}PS_2Na$ ) закрепляется на сильных, не окисленных центрах, а не селективный собиратель (изопропиловый ксантогенат)

закрепляется на более слабых, окисленных центрах минеральной поверхности. Суммарная адсорбция на халькопирите существенно увеличилась, когда соотношение концентраций собирателей составило 50: 50.

В [9] показана возможность получать на извлекаемых минералах требуемые производные формы за счет выбора сочетания собирателей и регулирования Eh и pH флотационной пульпы. Оптимальные значения Eh и pH, при которых на минеральной поверхности достигается получение соответствующих форм собирателя: ксантогенат металла или диксантоген, известны из обширной практики флотации. Предлагаемый подход особенно ценен для повышения показателей коллективной флотации сульфидов. Применение одного собирателя и генерация его производных форм в результате гидролиза, электронно-каталитического окисления в пульпе часто не могут дать требуемого результата в условиях коллективной флотации. Сочетание собирателей позволяет при заданных значениях Eh и pH получить требуемые производные формы собирателей для всех извлекаемых минералов. Предложенное объяснение синергетического эффекта представляется наиболее вероятным, так как показывает, что каждый из собирателей выполняет свою функцию в подготовке минералов ко флотации.

Авторы [10] полагают, что присутствие дитиокарбамата содействует окислению ксантогената и образованию диксантогена или, возможно, усиливается связь собирателей с минералом [11]. В работе [10] также утверждается, что в растворе, не содержащем минералов, между тиольными собирателями отсутствуют химические реакции. Из этого следует, что окисление ксантогената возможно за счет полупроводниковых свойств извлекаемого минерала.

Объяснение причин повышения показателей флотации применением сочетания собирателей основаны на термодинамическом анализе элементарного акта флотации. Кинетика взаимодействия минеральной частицы с пузырьком газа остались вне рамок исследований рассмотренных работ. Предложенные гипотезы повышения показателей флотации достаточно противоречивы. В [12] указывается, что процесс выбора реагентов неформальный, часто зависит от опыта персонала, знания им применяемой технологии и может меняться для разных обогатительных фабрик. Целью настоящей работы является сравнительное исследование собирательной активности и избирательности извлечения целевого компонента дитиокарбаматами и ксантогенатами на примере свинцово-цинковой руды и объяснение причин проявления синергетического эффекта на основе механизма работы физически сорбированного собирателя.

### *Материалы и оборудование*

Флотационные исследования проводились на свинцово-цинковой руде Горевского месторождения. В табл. 1 приведены данные химического состава исследуемой руды.

## Химический состав руды Горевского месторождения

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
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		

В качестве реагента-собирателя для флотации свинцово-цинковой руды применялись диэтилдитиокарбамат ГОСТ 8864-71, ксантогенат бутиловый ГОСТ 7927-75, пенообразователя использовался Т-80 с расходом 50 г/т.

Определение скорости растекания осуществлялось с применением ряда реагентов: сернокислого цинка ГОСТ 4174-77, ксантогенатов бутилового и этилового ГОСТ 7927-75, диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДК) ГОСТ 8864-71.

**Экспериментальная часть**

Выполнялось определение скорости растекания раствора диэтилдитиокарбамата, продуктов окисления этилового ксантогената, продуктов взаимодействия диэтилдитиокарбамата и ксантогената с солями тяжелых металлов. Определение скорости выполнялось методом скоростной съемки на установке, представленной в [13]. Для экспериментального нахождения скорости растекания диэтилдитиокарбамата по поверхности дистиллированной воды, готовился раствор с концентрацией 0,1 моль/л. Съемка выполнялась скоростной камерой evercam 4000-16-с. Видео записывалось с разрешением 1280 × 304 со скоростью 10 000 кадр/с.

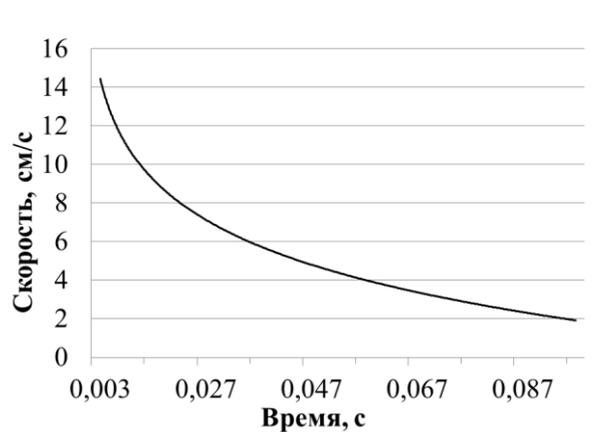


Рис. 1. Скорость растекания раствора диэтилдитиокарбамата на поверхности воды в зависимости от времени. Концентрация диэтилдитиокарбамата  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Съемка 10 000 кадр/с

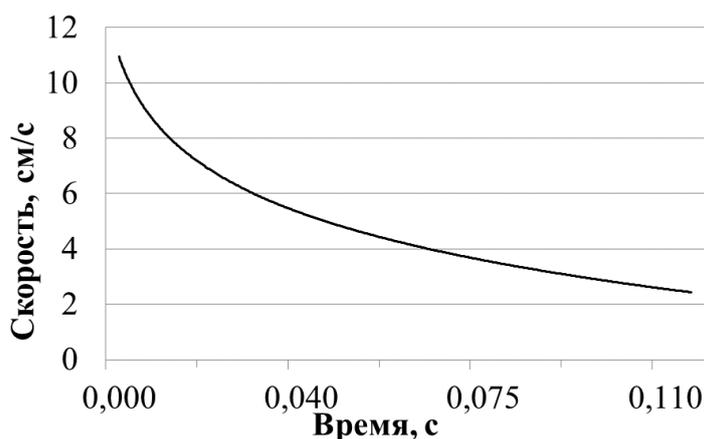


Рис. 2. Скорость растекания продуктов взаимодействия сернокислого цинка с диэтилдитиокарбаматом натрия на поверхности воды в зависимости от времени. Концентрация диэтилдитиокарбамата  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Мольное соотношение 1:10. Съемка 10000 к/с.

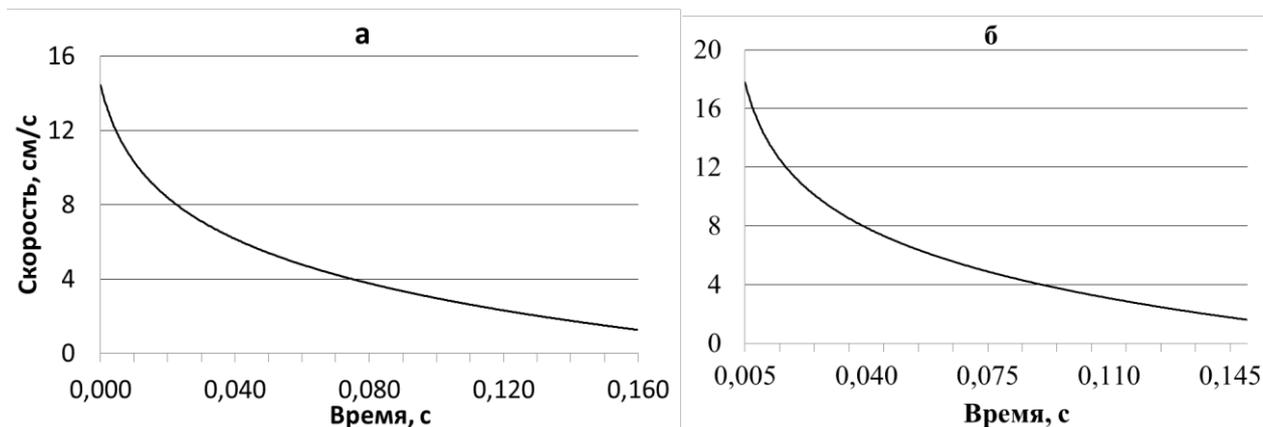


Рис. 3 Скорость растекания продуктов взаимодействия нитрата свинца с этиловым(а) и бутиловым(б) ксантогенатом на поверхности воды в зависимости от времени. Концентрация ксантогената  $1 \cdot 10^{-1}$ . Мольное соотношение 1:10. Время отстаивания эмульсии указана на графиках. Съемка 10000 к/с.

Исследование влияния диэтилдитиокарбамата на показатели флотации выполнялось по флотационной схеме, представленной на рис. 4. Флотация проводилась в лабораторной флотационной машине ФМП-Л1 с объемом камеры 0.5 л. После измельчения навеску руды (200 г) с водой загружали в флотационную камеру и подавали реагент-собиратель.

Расход реагента и время агитации приведены в табл. 2. Время основной флотации 5 мин. После флотации пенный и камерный продукт сушили и взвешивали. Контроль осуществлялся по содержанию свинца и цинка. Результаты представлены в табл. 3.

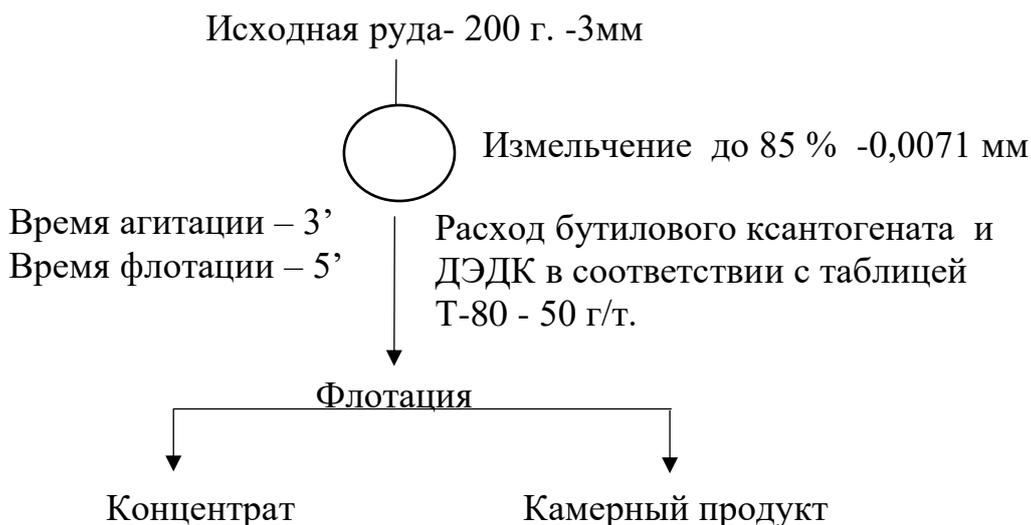


Рис. 4 Общая схема флотационного эксперимента с свинцово-цинковой рудой Горевского месторождения.

Таблица 2

Виды реагентов, их расходы, время агитации и флотации

Реагент	Расход, г/т	Время, мин	
		агитации	флотации
Бутиловый ксантогенат	100	3	5
Диэтилдитиокарбамат (ДЭДК)	100	3	
Бутиловый ксантогенат/ ДЭДК	5/100	3/3	
Бутиловый ксантогенат/ ДЭДК	20/100	3/3	
Бутиловый ксантогенат/ ДЭДК	100/5	3/3	
Бутиловый ксантогенат/ ДЭДК	100/20	3/3	

### Обсуждение результатов

Скорость растекания производных продуктов взаимодействия с нитратом свинца в воде этилового ксантогената составляет ~15 см/с, а диэтилдитиокарбамата ~11 см/с. Необходимо сказать, что в пульпе окисление дитиокарбамата маловероятно вследствие высокой его реакционной способности. В [11] установлено образование тиолатов металла тионокарбаматами, в тоже время дитиолаты отсутствовали. Ксантогенаты на сульфидах -полупроводниках дополнительно образуют диксантоген. Ассоциаты «ксантогенат ион – диксантоген» обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды (до 30 см/с) и обладают большей собирательной способностью в сравнении с дитиокарбаматами. Продукты взаимодействия дитиокарбаматов с переходными металлами обладают сравнительно небольшой скоростью растекания и их собирательная способность невелика.

Полученные значения извлечения свинца (62,9%) и цинка (46,7 %) ксантогенатом, а дитиокарбаматом (35,5 %) и (13,9 %) соответственно указывают на

более слабую собирательную активность последнего реагента (Табл. 3). Содержание свинца и цинка в пенном продукте при использовании ксантогената составило 20,65 и 19,0% соответственно. При флотации дитиокарбаматом содержание свинца увеличилось до 34,6, а содержание цинка незначительно снизилось до 17,7%. Полученные результаты указывают на более высокие собирательные свойства ксантогената в сравнении с дитиокарбаматом, но избирательность извлечения свинца дитиокарбаматом значительно превышает избирательность извлечения ксантогенатом (табл. 3). Использование различных сочетаний реагентов привело к возрастанию извлечения до 78,5 по свинцу и до 71,3 по цинку при расходах реагентов 100 г/т ксантогената и 20 г/т дитиокарбамата (табл. 3).

Таблица 3

Показатели флотации свинцово-цинковой руды тиолными собирателями и их сочетанием

Продукт	Выход, γ, %	Содержание, β, %		Извлечение, ε, %		Собиратель/Расход в г/т
		Pb	Zn	Pb	Zn	
Пенный	11,54	20,65	19,0	62,9	46,7	Бутиловый ксантогенат, 100
Камерный	83,62	1,57	2,83	34,7	50,3	
+1	4,85	1,85	2,9	2,4	3,0	
Всего	100,0	3,79	4,70	100	100	
Пенный	6,23	34,6	17,7	35,5	13,9	Диэтилдитиокарбамат, 100,
Камерный	90,32	4,26	7,35	63,3	83,7	
+1	3,44	2,13	5,49	1,2	2,4	
Всего	100,0	6,08	7,93	100,0	100,0	
Пенный	14,90	20,55	18,15	74,3	52,7	Бутиловый ксантогенат, 5 Диэтилдитиокарбамат, 100
Камерный	79,15	1,22	2,85	23,4	43,9	
+1	5,95	1,57	2,96	2,3	3,4	
Всего	100,0	4,12	5,14	100,0	100,0	
Пенный	14,17	20,62	18,71	74,3	53,2	Бутиловый ксантогенат, 20 Диэтилдитиокарбамат, 100,
Камерный	79,87	1,15	2,66	23,4	42,6	
+1	5,96	1,52	3,52	2,3	4,2	
Всего	100,0	3,93	4,98	100,0	100,0	
Пенный	15,56	20,32	20,45	76,9	63,1	Бутиловый ксантогенат, 100 Диэтилдитиокарбамат, 5
Камерный	78,89	1,1	2,15	21,1	33,6	
+1	5,55	1,51	3,03	2	3,3	
Всего	100,0	4,11	5,05	100,0	100,0	
Пенный	18,33	17,17	19,24	78,5	71,3	Бутиловый ксантогенат, 100 Диэтилдитиокарбамат, 20
Камерный	75,59	1	1,63	18,9	24,9	
+1	6,08	1,73	3,05	2,6	3,7	
Всего	100,0	4,01	4,94	100,0	100,0	

Ранее было показано, что собирательная сила физически сорбированного реагента в основном обусловлена его активностью на границе раздела «газ-жидкость» [13,14]. Под активностью физической формы сорбции понимается мощность поверхностного потока десорбированных с минерала и растекающихся по пузырьку производных форм собирателя. Вследствие низкой поверхностной активности продуктов взаимодействия дитиокарбаматов с металлами по отношению к границе раздела «газ-жидкость» их собирательная активность сравнительно низкая (рис. 2). Выполненные эксперименты по флотации свинцово – цинковой руды подтверждают полученный вывод (табл. 3). В работе [15] показано, что уменьшение расхода ионогенного, хемосорбируемого собирателя и добавление неионогенного малополярного привело к увеличению извлечения и содержания полезного компонента.

Снижение поверхностной активности продуктов взаимодействия дитиокарбаматов с металлами, согласно механизму работы физической формы сорбции собирателя, указывает на их высокие избирательные свойства. О высокой селективности дитиокарбаматов сообщается в работах [16], [17]. Дитиокарбамат малоактивен по отношению к границе раздела «газ-жидкость» и используется, как хемосорбируемый собиратель. Расход дитиокарбамата должен быть минимально необходимым для гидрофобизации требуемого минерала и закреплении на нем физически сорбируемого собирателя (ксантогенат), и недостаточным для гидрофобизации минералов породы. Это обеспечивает высокую селективность и извлечение полезного компонента.

### ***Выводы***

Сопоставление скоростей растекания производных форм ксантогенатов и дитиокарбаматов с результатами флотационных экспериментов с использованием этих реагентов показывает, что собирательные свойства ксантогенатов и дитиокарбаматов определяются их активностью по отношению к границе раздела «газ-жидкость». Увеличение активности собирателя по отношению к указанной границе раздела и его расхода приводит к росту извлечения. В тоже время анализ литературных источников, флотационные эксперименты не подтверждают зависимость извлечения от энергии химической связи собирателя с катионом кристаллической решетки минерал.

Селективность извлечения полезного компонента в случае применения композиции собирателей может изменяться двумя методами. По первому она определится соотношением суммарных активностей химической и физической форм сорбции собирателя. По второму методу свойства каждого из собирателей ориентированы на выполнение определённой функции: селективной хемосорбции или физической сорбции поверхностно активного реагента. Хемосорбция осуществляется в соответствии с правилом: гидрофобизация должна быть минимально необходимой для закреплении физически сорбируемого собирателя на извлекаемом минерале и недостаточной для закреплении последнего на минералах породы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Critchley J.K., Riaz M. Study of synergism between xanthate and dithiocarbamate collectors in flotation of heazlewoodite / *Transaction of the Institution of Mining and Metallurgy*. – 1991. – Vol. 100. – P. 55-57.
2. Rao K. H., Forssberg KSE. Mixed collector systems in flotation / *International Journal of Minerals Processing*. – 1997. – Vol. 51. – P. 67–79.
3. Sis H, Chander S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. *Minerals Engineering*. – 2003. – Vol. 16. - P. 839–848.
4. Von Rybinski W., Schwuger M. J. Adsorption of Surfactant Mixtures in Froth Flotation / *Langmuir*, 1986. - Vol. 2. – P.639-643.
5. Von Rybinski W., Schwuger M. J., Dobias B. Surfactant mixtures as collectors in flotation / *Colloids and Surfaces*. – 1987. – Vol. 26. – P. 291-304.
6. Lu Y., Liu N., Wang X., Miller J.D. Improved phosphate flotation with nonionic polymers. In: Zhang P., El-Shall H., Wiegel R. (Eds), *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*. – P. 3-19.
7. Плаксин И. Н., Зайцева С.П. / *Научные сообщения Института горного дела имени А. А. Скочинского, Академия наук СССР, Москва*. – 1960. - № 6. – С. 15-20.
8. Bagci E., Ekmekci Z., Bradshaw D., Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphate from their mixtures on chalcopyrite. *Minerals Engineering*. - 2007. – Vol. 20. – P. 1047–1053.
9. Lotter N.O., Bradshaw D. J., Barnes A. R. Classification of the Major Copper Sulphides into semiconductor types, and associated flotation characteristics / *Minerals Engineering*. – 2016. – Vol.96-97. – P. 177-184.
10. Bradshaw D.J., O'Connor C.T. The flotation of pyrite using mixtures of dithiocarbamates and other thiol collectors / *Minerals Engineering*. - 1994. –Vol. 78 (5–6). – P. 681–690.
11. Bradshaw D.J., Cruywagen J.J., O'Connor C.T. Thermochemical measurements of the surface reactions of sodium cyclohexyl-dithiocarbamate, potassium n-butyl xanthate and a thiol mixture with pyrite / *Minerals Engineering*. - 1995. – Vol. 8 (10). – P. 1175–1184.
12. Nagaraj D.R. Reagent selection and optimization – the case for a holistic approach / *Minerals Engineering*. – 2005. – Vol. – 18. – P. 151–158.
13. Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А. Оценка собирательной способности легко десорбируемых форм ксантогенатов // *ФТПРПИ*. — 2015. — № 4. — С. 164 – 173.
14. Кондратьев С. А. Доказательства механизма работы физически сорбированного собирателя в элементарном акте флотации / *ФТПРПИ*. — 2021. — № 1. — С.
15. Коновалов И. А., Кондратьев С. А. Метод выбора структуры и состава углеводородного фрагмента молекулы собирателя и регулятора флотации / *ФТПРПИ*, 2020 - №1. – С. 114-123.
16. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л.Б. Анализ комплексообразующих и адсорбционных свойств дитиокарбаматов на основе циклических и алифатических аминов для флотации золотосодержащих руд / *ФТПРПИ*. – 2020. - № 2. – С. 121 – 127.
17. Raju G. B., Forsling W. Adsorption mechanism of diethyldithiocarbamate on covellite, cuprite and tenorite / *Colloids and Surfaces*. – 1991. – Vol. 60. - P. 53-69.

© И. А. Коновалов, 2021