

Активационный механизм флотации сульфидных руд осадками ксантогенатов свинца¹

Т. Г. Гаврилова¹

¹ Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация
e-mail: gavrilova.t.g@mail.ru

Аннотация. В работе приведено обоснование возможности активации флотации сфалерита физически сорбируемыми продуктами взаимодействия ионов тяжелых металлов с ионами ксантогенатов, на примере активации этиловым ксантогенатом свинца. Показано, что производные формы реагента-собирателя способны выполнять функцию снятия кинетического ограничения образования флотационного контакта, т.е. удалять жидкость из прослойки, заключенной между минеральной частицей и пузырьком газа. От скорости их растекания зависит скорость удаления прослойки, время индукции и собирательная активность указанной формы сорбции. Опыты выявили, что повышение рН пульпы с 7 до 10 привело к увеличению скорости растекания этиловых осадков ксантогената свинца по поверхности воды с 8.5 до 15 см/с, что в свою очередь коррелирует с показателями обогащения. На основании механизма работы физической формы сорбции объяснено подавление флотации сфалерита при повышенных концентрациях солей тяжелых металлов.

Ключевые слова: флотация, ксантогенаты, сфалерит, сульфидные руды, физическая форма сорбции

Mechanism of sulfide ore flotation activation by precipitated lead xanthates

T. G. Gavrilova¹

¹ Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation
e-mail: gavrilova.t.g@mail.ru

Abstract. The authors justify feasibility of sphalerite flotation activation by physisorbed products of interaction of heavy metals and ion xanthates as a case-study of activation with lead ethyl xanthate. It is shown that the collecting agent derivatives can remove the kinetic constraint of the particle–bubble attachment, i.e. they remove water from the interlayer between a mineral particle and a gas bubble. The spreading rate of the collector derivatives governs the rate of the interlayer removal, the induction time and the collectability of this type of adsorption. The tests reveal that the increase in pH from 7 to 10 accelerates spreading of ethyl precipitates of lead xanthate over water surface from 8.5 to 15 cm/s, which correlates with the flotation performance. Based on the mechanism of physisorption, the suppression of sphalerite flotation at higher concentrations of salts of heavy metals is explained.

Keywords: flotation, xanthates, sphalerite, sulfide ore, physisorption

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 22-27-00084), <https://rscf.ru/project/22-27-00084>

Введение

Известно, что сфалерит (ZnS) плохо флотируются короткоцепочечными коллекторами, в частности ксантогенатами. Причиной является образование недостаточно прочной связи “цинк – ксантогенат”. Для флотационного извлечения сфалерита требуются активаторы, которые способны усиливать связь минерала с собирателем. В качестве активаторов сульфидных руд могут выступать соли тяжелых металлов. Способы выбора реагентов-собирателей и активаторов сульфидной флотации основаны на термодинамическом и электрохимическом подходах. Данные методы широко применимы, однако не всегда позволяют в полной мере объяснить причины флотации минерала. Например, результаты диэлектрических измерений сфалерита, активированного Hg^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ , показали, что поверхностный слой ZnS сохраняет свое состояние изолятора [1]. В [2] установлено, что ионы Pb^{2+} значительно повышают флотируемость галенита и особенно сфалерита этиловым ксантогенатом. Улучшение флотируемости галенита (PbS) наблюдается в узкой области pH 8-9.5, сфалерита — во всем исследуемом диапазоне pH. Факт повышения флотируемости галенита добавлением ионов Pb^{2+} не может быть объяснен увеличением проводимости поверхностного слоя галенита (ширина запрещенной зоны PbS составляет $\sim 0.37 - 0.4$ эВ) в соответствии с представлениями [3] и [4]. Он также не может быть связан и с повышением гидрофобности минеральной поверхности, так как молекулярный ксантогенат свинца закрепляется по гидрофобному механизму и приводит к снижению свободной энергии границы раздела “минерал – жидкость”. В связи с чем активация флотации сфалерита или галенита не всегда подчиняется электрохимическому механизму и может осуществляться с помощью других законов. Данный вывод согласуется с [5], где установлено, что результатом ионообменной адсорбции Pb^{2+} на ZnS может являться поверхностная фаза адсорбированного $Pb(OH)_2$, а не образование PbS. Соотношение ионного обмена Pb:Zn не равно 1:1 во время активации как при кислых, так и при щелочных pH, что указывает на несколько механизмов адсорбции [6]. Авторы полагают, что активация сфалерита свинцом включает смешанный активационный механизм ионного обмена, а в качестве активирующих центров выступает оксид свинца. Существующие подходы не в состоянии объяснить возможность активации флотации сфалерита ионами двухвалентного железа [7] или осадками ксантогената цинка [8], причины флотируемости минерала металлом-активатором, у которого растворимость сульфида больше или наоборот слабые активационные свойства металла-активатора, сульфид которого обладает меньшей растворимостью по отношению к флотируемому минералу [9].

В [10] использование в качестве собирателя продуктов взаимодействия ацетата свинца ($Pb(CH_3COO)_2$) и этилового ксантогената калия (КЕХ) привело к сравнительно высокому извлечению галенита (табл. 1). Предложена гипотеза, согласно которой снижение показателей флотации вызвано коагулирующим действием избытка катионов на образующиеся коллоидные труднорастворимые соединения. В результате укрупнения мицелл осадка снижается его собирательное действие. Авторы считают, что осадки — продукты взаимодействия ксантогената

с ионами тяжелых металлов — дополнительно гидрофобизируют флотируемый минерал.

Таблица 1

Флотация галенита продуктами взаимодействия $Pb(CH_3COO)_2$ и КЕХ, %

Собиратель и условия его приготовления	Извлечение при флотации	Сорбция ксантогената от исходной
Этиловый ксантогенат калия, 50 г/т	91.75	68.3
Тонкодисперсный этиловый ксантогенат свинца (приготовлен сливанием $Pb(CH_3COO)_2$ и этилового ксантогената калия — 50 г/т). Образовавшийся осадок вместе с равновесным раствором переносится в камеру флотомашин	75.9	64.4
Грубодисперсный этиловый ксантогенат свинца (приготовлен сливанием растворов $Pb(CH_3COO)_2$ и этилового ксантогената калия — 50 г/т). Укрупнение мицелл образовавшегося осадка достигается длительным перемешиванием	10.4	—
Тонкодисперсный этиловый ксантогенат свинца (приготовлен добавлением 50 г/т этилового ксантогената калия к водной вытяжке галенита, объем 160 мл	91 – 93.5	71.0

Результаты флотации сульфидов (галенита, халькопирита, сфалерита и пирита) осадками тяжелых металлов в работе [11] такие же, как и при обычной флотации с расходом бутилового ксантогената 50 г/т. В [12] ИК-спектроскопией установлено образование многослойного покрытия сфалерита при обработке его раствором, содержащим $Pb(CH_3COO)_2$ и КЕХ. Верхний слой представлен молекулярным ксантогенатом свинца $PbEX_2$. Длительная обработка сфалерита показала снижение интенсивности пика в районе 1207 см^{-1} , что обусловлено десорбцией части молекулярно закрепившегося ксантогената свинца в результате снижения его механической стабильности. Это доказывает наличие слабой связи верхних, физически сорбированных форм собирателя, с нижним слоем ксантогената, закрепившегося химически. Результаты можно объяснить на основании механизма работы физически закрепившегося собирателя [13, 14]. Слабо связанные верхние слои покрытия, представленные производными формами собирателя, способны десорбироваться с минеральной поверхности на границу раздела “газ – жидкость” в момент прорыва прослойки и выполнять функцию снятия кинетического ограничения образования флотационного контакта, т.е. удалять жидкость из прослойки, заключенной между минеральной частицей и пузырьком газа. От скорости их растекания зависит скорость удаления прослойки, время индукции и собирательная активность указанной формы сорбции [14].

Цель данной работы привести обоснование возможности активации флотации сфалерита физически сорбируемыми продуктами взаимодействия ионов тяжелых металлов с ионами ксантогенатов, на примере активации этиловым ксантогенатом свинца.

Методы и материалы

В работе использовались этиловый ксантогенат калия (ГОСТ 7927-75), пенообразователь Т-80. Корректировка рН проводилась с применением NaOH (ГОСТ Р 55064-2012). Для получения собирателей в форме осадков тяжелых металлов применялся нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ (ГОСТ 4236-77). Флотационные испытания проводились на цинковом концентрате Новоангарского комбината (Горевское месторождение): мас. %: Zn - 50.1, Cu - 1.5, Fe - 8.0 и SiO_2 - 3.0. Цинковый концентрат перед флотацией обрабатывался по методике, изложенной в [15]. Флотация осуществлялась на лабораторной механической флотомашине 189 ФЛ с объемом камеры 150 мл, навеска концентрата – 50 г. Время агитации 3 мин, время флотации 5 мин, цинковый концентрат для опытов № 2-5 предварительно обрабатывался КЕХ и Т-80 из расчета 20 г/т, осадок ксантогената свинца для данных экспериментов получен при расходе КЕХ 70 г/т, рН флотации 7 (опыты № 1, 2 и 4) и 10 (опыты № 3, 5). Используемые соотношения концентраций $Pb(NO_3)_2$: КЕХ - 1:5 и 10:1. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Скорости растекания продуктов взаимодействия ксантогената с нитратом свинца по поверхности дистиллированной воды определялись методом скоростной видеосъемки на специальной установке [14] для соотношений $Pb(NO_3)_2$: КЕХ – 1:5 и 10:1 (табл. 2). Исходные концентрации КЕХ приняты постоянными - 0,1 моль/л.

Результаты

Таблица 2

Показатели флотации цинкового концентрата этиловыми осадками свинца

№ опыта	Продукт	Выход, %	Извлечение Zn, %	Скорость растекания, см/с
рН 7, флотация без добавления осадков, только КЕХ 90 г/т, Т-80 20 г/т				
1	Пенный	20.45	22.41	10
	Камерный	79.55	77.59	
	итого	100	100	
рН 7, Pb^{2+} : EX^- 1:5				
2	Пенный	22.11	24.59	8.5
	Камерный	77.89	75.41	
	итого	100	100	
рН 10, Pb^{2+} : EX^- 1:5				
3	Пенный	29.30	32.87	15
	Камерный	70.70	67.13	
	итого	100	100	
рН 7, Pb^{2+} : EX^- 10:1				
4	Пенный	16.57	18.27	Растекание отсутствует
	Камерный	83.43	81.72	
	итого	100	100	
рН 10, Pb^{2+} : EX^- 10:1				
5	Пенный	18.35	20.18	Растекание отсутствует
	Камерный	81.65	79.82	
	итого	100	100	

Обсуждение

Опыты выявили, что повышение рН пульпы с 7 до 10 привело к увеличению скорости растекания этиловых осадков ксантогената свинца по поверхности воды с 8.5 до 15 см/с. В связи с этим можно ожидать, что использование продуктов взаимодействия ионов металла и ксантогената в качестве собирателей сократит время индукции в щелочной области рН. Извлечение в свою очередь выросло с 24.59 до 32.87 %, что подтверждает большую флотационную активность осадков в щелочной среде по сравнению с нейтральной. Данный факт может быть объяснен на основе механизма работы физически сорбированного собирателя. Т.е. в момент образования флотационного контакта переход поверхностно-активных осадков ксантогената с минерала на пузырек и их растекание нарушили энергетический баланс границ раздела на линии смачивания. Для выполнения уравнения Юнга потребовалось расширение “сухого” пятна на минеральной поверхности и формирование устойчивого контакта частицы с пузырьком [16]. Более активно этот процесс произошёл в щелочной среде. При мольном соотношении $Pb^{2+}:EX^{-}$ 10:1 образовывались крупнодисперсные осадки ксантогената свинца и растекания по поверхности воды не происходило, что согласуется с результатами флотации. Обнаруженное в [17] подавление флотации сфалерита при повышенных концентрациях соли меди в нейтральном диапазоне рН связано с отсутствием растекания осадков ксантогената меди по поверхности воды, что доказано в данном исследовании на примере флотации цинкового концентрата при избытке ионов свинца.

Заключение

Полученные результаты доказывают, что продукты взаимодействия ионов свинца и ксантогената поверхностно-активны относительно границы раздела “газ – жидкость” и могут растекаться по поверхности воды. От скорости их растекания зависит скорость удаления прослойки жидкости между минеральной частицей и пузырьком газа, время индукции и собирательная активность указанной формы сорбции. Представленная в работе корреляция между скоростными характеристиками осадков ксантогенатов и показателями обогащения говорит о том, что активация флотации сфалерита осадками ксантогенатов тяжелых металлов может быть объяснена механизмом работы физически закрепившегося собирателя.

Благодарности

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку исследования Российскому научному фонду (грант № 22-27-00084).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bessiere J., Chlihi K., Thiebaut J. M., Roussy G. Dielectric study of the activation and deactivation of sphalerite by metallic ions, Int. J. of Min. Proc., 1990, vol. 28, pp. 1 – 13.
2. Vučinić D. R., Lazić P. M., and Rosić A. A. Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions, Colloids and Surface, A: Physico-chem. Eng. Aspects, 2006, vol. 279, pp. 96 – 104.

3. Baldwin D. A., Manton M.R., Pratt J. M., and Storey M. J. Studies on the flotation of sulphides. I. The effect of Cu (II) ions on the flotation of zinc sulphide, *Int. J. of Mineral Processing*, 1979, vol. 6, pp. 173 – 201.
4. Finkelstein N. P. and Allison S. A. The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide. A review, In: M.C. Fuerstenau (editor), *Flotation. A.M. Gaudin Memorial Volume. AIME, New York, 1976, ch. 14, pp. 414 – 457.*
5. Morey M. S., Grano S. R., Ralston J., Prestidge C.A., and Verity B. The electro-chemistry of Pb(II) activated sphalerite in relation to flotation, *Miner. Eng.* – 2001. - Vol. 14. - P. 1009 – 1017.
6. Liu J., Ejtemaei M., Nguyen A.V., Wen S., and Zeng Y. Surface chemistry of Pb-activated sphalerite, *Miner. Eng.*, 2020, vol. 145 (106058), pp. 1-10.
7. Zhang Q., Rao S.R., Finch J.A. Flotation of sphalerite in the presence of iron ions, *Colloids and Surfaces, Amsterdam*, 1992, vol. 66, pp. 81-89.
8. Fuerstenau, M. C. The role of zinc - xanthate precipitation in sphalerite flotation // *Int. J. of Mineral Processing*, 1974, vol. 1, pp. 307-318.
9. Sutherland, K. L. Principles of Flotation // *Australas. Inst. Min. and Met.* – 1955. – P. 157-159.
10. Богданов О. С., Поднек А. К., Хайнман В. Я., Янис Н. А. Вопросы теории и технологии флотации // *Тр. института “Механобр”*. — Л.: Механобр, 1959. — Вып. 124. — С. 392.
11. Липец, М.Е. Механизм гидрофобизирующего действия ионогенных коллекторов во флотации / М.Е. Липец // *Цветные металлы*. – Металлиздат - 1945. – № 1. – С. 42-46.
12. Popov S. R., Vucinic D. R., Strojek J. W., and Denca A. Effect of dissolved lead ions on the ethylxanthate adsorption on sphalerite in weakly acidic media, *Int. J. of Mineral Processing*, 1989, vol. 27, pp.51 – 62.
13. Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А. Оценка собирательной способности легко десорбируемых форм ксантогенатов // *ФТПРПИ*. — 2015. — № 4. — С. 164 – 173.
14. Гаврилова Т.Г., Кондратьев С.А. Влияние физической формы сорбции собирателя на активацию флотации сфалерита / *ФТПРПИ*. – 2020. – № 3. – С. 131-143.
15. Бочаров В. А., Сорокин М. М. Исследование технологий комплексной переработки руд цветных металлов: Лабораторный практикум. — М.: МИСиС, 1998. — 46 с.
16. Гаврилова Т.Г., Кондратьев С.А. Собирательные свойства осадков ксантогенатов тяжелых металлов / *ФТПРПИ*. – 2022. – № 2. — С. 105 – 115.
17. Steininger J. The depression of sphalerite and pyrite by basic complexes of copper and sulfhydryl flotation collectors, *Transactions of the American Institute of Min., Metallurgical and Petroleum Eng.*, 1968, vol. 241, no. 1, pp. 34 – 42.

© Т. Г. Гаврилова, 2022