

## Роль физически сорбируемого реагента-собираателя при флотации пирита

*И. А. Коновалов<sup>1</sup>*

<sup>11</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела им. Н. А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Российская Федерация  
e-mail: IGD\_K@mail.ru

**Аннотация.** Рассмотрена роль продуктов взаимодействия ксантогената с ионами железа при флотации пирита в разных областях pH. Экспериментально показано, что производные формы бутилового ксантогената и хлорида железа обладают высокой скоростью растекания по отношению к границе раздела «газ-жидкость» и могут оказывать влияние на снятия кинетического ограничения при образовании флотационного контакта. Воздействие, оказываемое на скорость удаления жидкости из прослойки, между минеральной частицей и пузырьком газа зависит от соотношения концентраций и pH раствора. На примере механизма работы физически сорбируемого реагента-собираателя даны объяснения депрессии флотации пирита в нейтральной среде pH и повышения флотуемости в щелочной области.

**Ключевые слова:** Флотация пирита, физическая форма сорбции, ксантогенат, pH среды

## Role of a physisorbed collecting agent in flotation of pyrite

*I. A. Konovalov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation  
e-mail: IGD\_K@mail.ru

**Abstract.** The article addresses the role of products of interaction between xanthate and iron ions in flotation of pyrite at different pH values. It is shown that derivatives of butyl xanthate and iron chloride feature a high spreading rate at the gas–liquid interface and can contribute to removal of the kinetic constraint of the particle–bubble attachment. The effect on the rate of water removal from the interlayer between a mineral particle and a gas bubble depends on the ratio of concentrations and on pH values of the solution. The mechanism of physisorption of a collecting agent is used to explain the suppression of pyrite flotation in a pH-neutral medium and the increased floatability of pyrite in the alkaline range of pH.

**Keywords:** pyrite flotation, physisorption, xanthate, pH

### *Введение*

Одним из широко распространенных сульфидных минералов является пирит. Пирит представляет собой пустую породу в связи с другими сульфидными минералами цветных металлов, оксидов железа и его необходимо удалить из ценного минерала для повышения качества концентрата. В процессе производства стали одной из проблем является загрязнение серой из пирита. Десульфуризация концентратов в основном осуществляется флотацией с использованием собирателей: ксантогенатов, дитиофосфатов и жирных кислот [1]. Наиболее ши-

роко используемый собиратель при флотации пирита – ксантогенат. На основании спектроскопических, электрохимических и флотационных исследований было принято, что за флотацию пирита ответственен диксантоген. В [2] отмечается, что ИК спектры продуктов реакции пирита с ксантогенатом указывают на содержание в поверхностном слое также соединений собирателя с железом.

В [3] показано, что на поверхности пирита помимо диксантогена образуются другие соединения с участием  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Так же отмечено, что концентрация ионов железа в растворе влияет на содержания ксантогенат-ионов и диксантогена. Ионы двухвалентного железа подавляют флотацию пирита в большей мере, чем ионы трехвалентного железа. Предполагается, что образование слабо гидрофобных соединений дигидрокси-ксантогената железа в области рН раствора 6 – 9 является основной причиной подавления флотации.

Авторы [4] установили, что в области рН  $\approx 5-7$  флотирваемость пирита увеличивалась при повышении концентрации ксантогената. Доказана возможность активации флотации пирита ионами железа. Введение  $10^{-5}$  М ионов двухвалентного железа в раствор изопропилового ксантогената с концентрацией  $10^{-5}$  М увеличило извлечение пирита в концентрат в нейтральной области рН с 23 до 50 %, а при рН 8 с 42 до 58 % [5].

При сравнительно малых расходах реагента-собирателя и не зависимо от формы применения (ксантогенат или диксантоген), наблюдается полное извлечение пирита в кислой среде рН [6]. В нейтральной и слабо щелочной области рН высокий расход ксантогената приводит к полному извлечению пирита. Экспериментально установленная форма сорбции ксантогената на пирите - диксантоген, не могла объяснить депрессию флотации минерала в нейтральной области рН.

В [7] предположено, что в кислой среде формируется ксантогенат трехвалентного железа  $\text{FeX}_3$ , который придает минералу требуемую гидрофобность. В слабо щелочной среде причиной низкого извлечения является  $\text{Fe}(\text{OH})\text{X}_2$ . Депрессия минералов наблюдается в области положительного потенциала [8]. Следовательно, источник подавления флотации в нейтральной области рН по мнению автора [7], является образование соединений  $\text{Fe}(\text{OH})^+\text{X}$ , которые не выделяются на минеральной поверхности вследствие перезарядки минерала.

Подавление флотации в области рН 6 – 9 в [9] связывается с образованием на поверхности пирита комплексов  $\text{Fe}(\text{OH})^+\text{X}$ , вытесняющих с нее гидрофобные соединения ксантогената. Авторы [10, 3] считают, что подавление флотации обусловлено образованием в нейтральной области рН дигидрокси-ксантогенатов тяжелого металла, прочно закрепляющихся на минеральной поверхности. Указанные соединения обладают слабыми гидрофобными свойствами. В щелочной среде при достаточно положительном потенциале поверх дигидрокси-ксантогенатов железа сорбируются диксантоген и ксантогенат-ионы, которые и обеспечивают флотирваемость пирита. Это утверждение опровергается экспериментальными данными [11]. Показано, что флотация пирита начинается при потенциале значительно ниже потенциала образования диксантогена ( $\sim 150$  мВ). Поэтому флотация пирита не может ассоциироваться только с наличием на минерале диксантогена.

Целью данной работы является определение активности продуктов взаимодействия хлорида железа и бутилового ксантогената по отношению к границе раздела «газ-жидкость» в различных областях рН. Далее скорости растекания указанных продуктов сопоставлялись с известными данными по флотуемости пирита в присутствии ионов железа.

### Методы и материалы

Первоначально готовился раствор 0.1 моль/л  $\text{FeCl}_3$  (ГОСТ 4147-74) в кислой среде (рН 1.5). Затем регулирование рН полученного раствора осуществляли, путем добавления 10 % раствора  $\text{NaOH}$  или 10% раствора  $\text{HCl}$ . После 2 мин перемешивания добавлялся бутиловый ксантогент (ВХ), раствор снова перемешивался в течении двух минут. Мольное соотношение  $\text{FeCl}_3$  и ксантогената 1:1; 5:1 и 10:1. Исследование скорости растекания по поверхности дистиллированной воды осуществлялся на установке, представленной в [12]. Расчеты выполнены с использованием программы Tracker Video Analysis. Съемка выполнялась высокоскоростной камерой Evercam 4000-16-С. Видео записывалось в разрешении  $1280 \times 304$  пикс со скоростью 10000 кадр/сек.

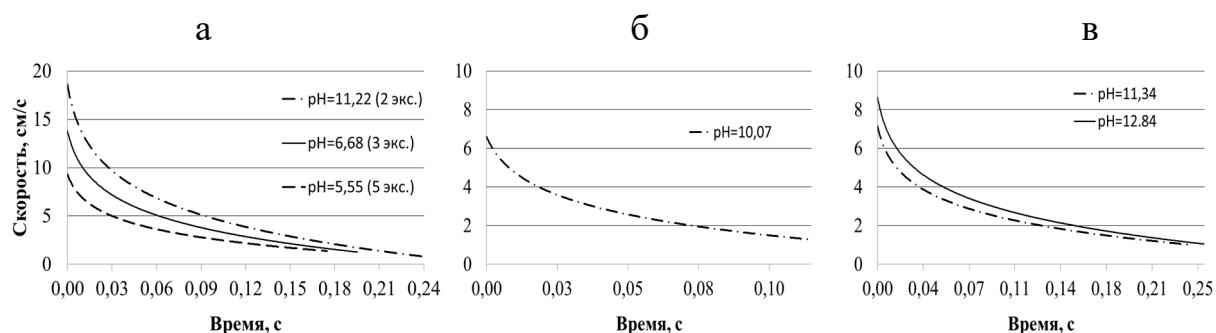


Рис. 1. Скорость растекания производных форм от взаимодействия хлорида железа с бутиловым ксантогенатом на поверхности воды в зависимости от времени. Мольное соотношение хлорида железа : ксантогенатом 1:1 (а); 5 : 1 (б); 10 : 1 (в)

На рис. 1а приведены графики растекания коллоидной системы по поверхности дистиллированной воды при мольном соотношении  $\text{FeCl}_3$  / КХ 1:1, а на рис. 1б при мольном соотношении 5:1 и рН 10.07. В кислой, нейтральной и слабо щелочной средах при соотношении  $\text{FeCl}_3$  / КХ 5:1 растекания не наблюдалось.

Влияние увеличенных концентраций ионов железа ( $\text{FeCl}_3$  / КХ = 10:1) на скорость растекания продуктов взаимодействия хлорида железа с бутиловым ксантогенатом при рН 11.34 и 12.84 дается на рис. 1в. В области более низких значений рН растекание не наблюдалось.

### Обсуждение результатов

В слабо кислой среде ионно-молекулярные ассоциаты “анион ксантогената-диксантоген” и/или, например, “анион ксантогената- гидрокси-ксантогенат железа ( $\text{FeOHX}$ )” обеспечивают высокую скорость растекания эмульсии по гра-

нице раздела “газ-жидкость”. Удаление жидкости из прослойки растекающимися формами собирателя приводит к нарушению энергетического баланса на линии контакта границ раздела агрегатных состояний. Неравновесное состояние, возникающее после прорыва прослойки и удаления жидкости, восстанавливается в результате отступления линии смачивания от места локального прорыва и осушения минеральной поверхности. Несмотря на высокую концентрацию ионов железа и отсутствие растекания продуктов их взаимодействия с ксантогенатом, минерал сохраняет высокую флотированность.

В нейтральной области рН при соотношении ионов железа / ксантогенат (1:1) образуются крупные коллоидные частицы с не высокой скоростью растекания (рис. 1а) и дефицит диксантогена приводят к депрессии флотации. Подавление флотации при соотношении  $\text{FeCl}_3$ : КХ 5:1 и 10:1 в нейтральной области рН связано с отсутствием растекания физически сорбированных продуктов взаимодействия ионов железа с ксантогенатом (рис. 1б и в).

Повышение флотированности пирита в щелочной области рН является результатом образования на минеральной поверхности коллоидных частицы, представленных продуктами взаимодействия металла с ксантогенатом. Коллоидная система хлорида железа с бутиловым ксантогенатом при мольном соотношении 1:1 обладает высокой скоростью растекания до 18 см/с (рис. 1а), что указывает на ее собирательные свойства. Увеличение концентрации ионов железа привело к снижению скорости растекания продуктов взаимодействия (рис. 1б и в).

### **Выводы**

Экспериментально показано, что в нейтральной среде рН и высоком содержании ионов железа продукты взаимодействия хлорида железа и бутилового ксантогената не активны по отношению к границе раздела «газ-жидкость». Растекание по поверхности воды наблюдалось при снижении концентрации ионов железа и повышении рН раствора. Полученные результаты находятся в корреляции с флотационными данными пирита и могут объяснить депрессию в нейтральной среде при высоком содержании ионов железа и повышение флотированности при снижении их концентрации и переходе в щелочную область рН.

*Работа выполнена в рамках проекта НИР, номер государственной регистрации 121051900145-1.*

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Nakhaei F., Irannajad M., Mohammadnejad S., and Omran A. H. Sulfur content reduction of iron concentrate by reverse flotation, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2019. DOI: 10.1080/15567036.2019.1679917
2. Lippenen J. O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals, *Int. J. of Miner. Proc.*, 1990, Vol. 30. — P. 245 – 263.
3. Jiang C. L., Wang X. H., Parekh B. K., and Leonard J. W. The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Eng. Aspects*, 1998, Vol. 136. — P. 51 – 62.

4. Fuerstenau M. C. Thiol collector adsorption processes, *The Physical Chemistry of Mineral — Reagent Interactions in Sulfide Flotation. Proceedings of Symposium Held at College Park, Md., April 6 – 7, 1978.* - P.7 – 24.
5. Zhang Q., Xu Z., Bozkurt V., and Finch J. A. Pyrite flotation in the presence of metal ions and Sphalerite, *Int. J. of Miner. Proc.*, 1997, Vol. 52. — P. 187 – 201.
6. Fuerstenau M. C., Kuhn M. C., and Elgillani D. A. The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. *AIME, Society of Min. Eng., Transactions*, 1968, Vol. 241. — P. 148 – 156.
7. Leja J. *Surface chemistry of Froth Flotation.* Plenum, New York, 1981.
8. Wang X. H., Forssberg K. S. E., and Bolin N. J. The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals — a review. Part II: A surface precipitation model, *Miner. Proc and Extractive Metallurgy Review*, 1989, Vol. 4. — P. 167 – 199.
9. Nakhaei F. and Irannajad M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018, Vol. 39 (2). — P. 89 – 124. doi: 10.1080/08827508.2017.1391245.
10. Wang X.H., Forssberg K.S.E. Mechanisms of pyrite flotation with xanthate / *International Journal of Mineral Processing.* – 1991. – Vol. 33. – P. 275 – 290.
11. Trahar W.J. The influence of pulp potential on sulfide flotation. In: M.H. Jones and J.T. Woogcock (Editors). *Principles of Mineral Flotation. The work Symposium.* The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia. - 1984. – P. 117-135.
12. 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.

© И. А. Коновалов, 2022