

ФЛОТОАКТИВНОСТЬ И РАСЧЕТНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И ЗОЛОТА

© 2022 г. В.А. Игнаткина, А.А. Каюмов, Н.Д. Ергешева

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 09.03.2022 г., доработана 22.03.2022 г., подписана в печать 25.03.2022 г.

Аннотация: Изложены результаты теоретических расчетов реакционной способности золота, молибденита, стибнита, галенита, халькопирита, арсенопирита и пирита в сравнении с экспериментальными данными, такими как флотоактивность мономинеральных фракций бутиловым ксантогенатом, величина краевого угла смачивания, изменение кинетики электродного потенциала минеральных электродов. Расчетным методом установлен следующий расчетный ряд по реакционной способности и способности к окислению: $\text{Au} < \text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{MoS}_2 < \text{PbS} < \text{CuFeS}_2 < \text{FeAsS} < \text{FeS}_2$. При флотации в трубке Халлимонта природные золотины демонстрируют наиболее высокое извлечение (70 %) в диапазоне $\text{pH} = 5\div 7$ по сравнению со всеми исследованными сульфидами. Молибденит и стибнит в тех же условиях флотируются на уровне 50 %. С ростом pH в щелочную область до $\text{pH} = 12$ наблюдается снижение флотоактивности всех сульфидов, за исключением халькопирита. Установлено, что для получения наиболее высоких показателей извлечения требуемая продолжительность кондиционирования с собирателем обратно величине их реакционной способности. Измеренный краевой угол смачивания капли воды на необработанной поверхности имеет наибольшее значение (78°) для золотой пластины, а наименьшее (67°) для пирита, но у последнего отмечен максимальный прирост краевого угла смачивания (на 15°) после обработки бутиловым ксантогенатом при концентрации 10^{-4} моль/л и $\text{pH} = 6$. Для молибденита обработка бутиловым ксантогенатом практически не влияет на измеренную величину краевого угла смачивания. По величине электродного потенциала в области $\text{pH} = 2,0\div 5,6$ определен следующий ряд: $\text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{PbS} < \text{CuFeS}_2 < \text{FeAsS} < \text{FeS}_2$. Теоретическими расчетами и в ходе экспериментов по изучению монофракций сульфидов и золота установлено, что условия их проведения (величина pH , продолжительность кондиционирования, концентрация собирателя) значительно влияют на флотоактивность. Результаты расчетов реакционной способности химических сульфидных соединений и золота в сопоставлении с экспериментальными данными подтверждают важность поддержания определенных условий флотации для создания контрастности во флотируемости минералов.

Ключевые слова: золото, молибденит, стибнит, галенит, халькопирит, арсенопирит, пирит, кислоты и основания Льюиса, реакционная способность, гидрофобность, флотоактивность, контрастность, электродный потенциал.

Игнаткина В.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья (ОПИ), НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: woda@mail.ru.

Каюмов А.А. — канд. техн. наук, вед. инженер кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС».
E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Ергешева Н.Д. — аспирант кафедры ОПИ, НИТУ МИСиС. E-mail: nazymarzu.zharolla@mail.ru.

Для цитирования: Игнаткина В.А., Каюмов А.А., Ергешева Н.Д. Флотоактивность и расчетная реакционная способность сульфидных минералов и золота. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 4. С. 4–14.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-4-14.

Floatability and calculated reactivity of sulfide minerals and gold

V.A. Ignatkina, A.A. Kayumov, N.D. Yergesheva

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Received 09.03.2022, revised 22.03.2022, accepted for publication 25.03.2022

Abstract: The paper provides the results of theoretical reactivity calculations for gold, molybdenum, stibnite, galena, chalcopyrite, arsenopyrite and pyrite in comparison with such experimental data as the floatability of monomineral fractions with butyl xanthate, wetting angle values, changes in the kinetics of the mineral electrode potential. The following calculation series in terms of reactivity and oxidizing ability were established by calculation: $\text{Au} < \text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{MoS}_2 < \text{PbS} < \text{CuFeS}_2 < \text{FeAsS} < \text{FeS}_2$. During the Hallimond tube flotation, natural gold grains demonstrated the highest recovery (70 %) in the $\text{pH} = 5\div 7$ range compared to all the studied sulfides. Molybdenite and stibnite are floated at the level of 50 % under the same conditions. As pH increases towards the alkaline region, a decrease in the floatability of all sulfides except for chalcopyrite is observed. It was established that the highest recovery is achieved when the required time of conditioning with the collector

is the inverse of their reactivity. The measured wetting angle of a drop of water on an untreated surface has the highest value (78°) for a gold plate, and the lowest one (67°) for pyrite, but the latter features the greatest increase in the wetting angle (by 15°) after treatment with butyl xanthate at a concentration of 10^{-4} mol/l and pH = 6. For molybdenite, treatment with butyl xanthate has practically no effect on the measured wetting angle. The $\text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{PbS} < \text{CuFeS}_2 < \text{FeAsS} < \text{FeS}_2$ series is determined according to the electrode potential in the pH = 2.0–5.6 range. Theoretical calculations and experimental data obtained when studying monofractions of sulfides and gold showed that experimental conditions (pH, conditioning time, collector concentration) significantly affect the floatability. The calculated reactivity of chemical sulfide compounds and gold in comparison with experimental results proved the importance of maintaining certain flotation conditions to create contrast in the floatability of minerals.

Keywords: gold, molybdenite, stibnite, galena, chalcopyrite, arsenopyrite, pyrite, Lewis acids and bases, reactivity, hydrophobicity, floatability, contrast, electrode potential.

Ignatkina V.A. — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of mineral processing and technogenic raw materials (MP), National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: woda@mail.ru.

Kayumov A.A. — Cand. Sci. (Eng), Lead engineer, Department of MP, NUST «MISIS». E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Yergesheva N.D. — Postgraduate student, Department of MP, NUST «MISIS». E-mail: nazymarzu.zharolla@mail.ru.

For citation: Ignatkina V.A., Kayumov A.A., Yergesheva N.D. Floatability and calculated reactivity of sulfide minerals and gold. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 4–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-4-14.

Введение

Флотация как технологический процесс известна с 1860 г., но по-прежнему остается наиболее перспективной технологией переработки тонковкрапленных руд цветных металлов. Доля труднообогатимых руд возрастает как в России, так и в других странах мира. Реагентные режимы позволяют регулировать контрастность флотируемости минералов, обладающих близкими технологическими свойствами. При этом успешность реализации реагентного режима определяется выбором собирателя, отвечающего за гидрофобизацию поверхности [1].

Предпосылки для выбора собирателя для извлечения минерала чаще всего эмпирические и хорошо известны: сульфидные минералы флотируются сульфгидрильными собирателями, окисленные — оксигидрильными или катионными, а аполярные — аполярными либо неионогенными соединениями, которые содержат в молекуле полярные атомы (O, S, N и др.) и/или кратные связи.

Для выбора собирателя могут быть применены расчетные квантово-химические методы [2–5], основанные на взаимодействии близких по энергиям орбиталей. В случае электрофильной реакции граничная орбиталь — высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО), а для нуклеофильной реакции — низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО). Потенциалу ионизации соответствует ВЗМО, а величина сродства к электрону отражает величину энергии НСМО.

Для раскрытия механизма взаимодействия собирателей с активными центрами на поверхности минерала применим принцип взаимодействия сопряженных льюисовских жестких и мягких кислот и оснований (принцип Пирсона). В качестве кислот выступают природные химические соединения (мягкие кислоты Льюиса — сульфиды и благородные металлы, жесткие — кислородсодержащие минералы), к сопряженным основаниям относятся собиратели (сульфгидрильные — мягкие основания, оксигидрильные — жесткие основания) [6, 7]. В работе [8] предложено рассматривать механизмы совместного взаимодействия собирателей разной молекулярной структуры с поверхностью минералов с позиции супрамолекулярной химии.

Полуэмпирические расчеты абсолютных значений жесткости и электроотрицательности для определения нейтральных элементов и ионов могут быть выполнены в соответствии с оценкой величины сродства к электрону через значения потенциала ионизации предыдущего слоя [9]. Величина переноса заряда от основания Льюиса к кислоте Льюиса при их взаимодействии связана с абсолютной электроотрицательностью сопряженной пары и свидетельствует о термодинамической движущей силе, которая характеризует реакционную активность системы, в то время как абсолютная жесткость определяет сопротивление сопряженной пары взаимодействию и отражает поляризуемость.

При теоретической оценке взаимодействия минерала как химического соединения и флоторегентов за пределами рассмотрения остаются примесный состав минерала, дефекты поверхности, влияние ионно-молекулярного состава жидкой фазы, продолжительность кондиционирования.

Сульфидные минералы относятся к природным химическим соединениям, атомы в которых легко поляризуются и связаны между собой преимущественно ковалентными связями с разной степенью ионности. Для ряда сульфидов характерны ван-дер-ваальсовы связи между слоями. Поэтому, с одной стороны, сульфиды относятся к природно-гидрофобным минералам, что определяет их повышенную флотоактивность по сравнению с породными минералами с ионным типом связи, а с другой — их разделение между мономинеральными товарными концентратами до сих пор остается непростой технологической задачей. Следует отметить, что существуют трудноокисляемые сульфиды цветных металлов, проявляющие более высокую естественную флотоактивность (стибнит, молибденит, галенит) по сравнению с другими сульфидами меди и железа. Однако из этого не следует, что природно-гидрофобные минералы будут извлекаться простыми технологическими приемами, что обусловлено структурно-текстурными особенностями сульфидной руды.

Согласно приведенным в обзоре [10] данным максимальная флотоактивность стибнита наблюдается в кислой среде ($\text{pH} = 2\div 4$) с использованием дитиофосфатов, а в нейтральной ($\text{pH} = 6,5\div 7$) — ксантогенатов с числом углеводородных групп от 4 до 5. В щелочной среде ($\text{pH} \geq 10$) флотация стибнита возможна с применением активаторов солей свинца, меди и цинка. Стибнит может быть отделен от других сульфидов в восстановительных условиях ведения процесса флотации (от -150 до -120 мВ), которые, по мнению авторов [11], препятствуют образованию диксантогенида. В других работах приводятся данные о разделении стибнита и арсенопирита в окислительных условиях, например в присутствии пероксида, что основано на большей устойчивости к окислению стибнита, чем сульфидов железа [12—16]. Стибнит, как и галенит, может быть задепрессирован высоким расходом хроматов ($500\text{—}2000$ г/т).

Молибденит — природно-гидрофобный слоистый минерал, его базальные грани (плоскости спайности) образованы ковалентными связями S—S, а ребрам (торцам) отвечают ковалентные

связи S—Mo, которые при разрыве и контакте с водой насыщаются диполями воды — таким образом поверхность раскола гидрофилизуется. Молибденит главным образом флотируется аполярными либо неионогенными сульфгидрильными собирателями, к которым относятся продукты окисления ксантогенатов. Считается, что молибденит не флотируется ионной формой ионогенных сульфгидрильных собирателей, на кинетику флотации влияет ионный состав пульпы [17—23].

В работе [24] отмечено, что молибденит обладает низкой электропроводностью, поэтому для проведения поляризационных электрохимических исследований на образцы молибденита была нанесена токопроводящая подложка из пирогرافита. Экспериментально показано, что в катодной области ионная форма бутилового ксантогената мало влияет на гидрофобность плоскости молибденита, а при потенциалах поляризации, более отрицательных, чем $-0,3$ В, происходит резкое увеличение времени индукции, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности минерала в этих условиях. В анодной области сила, необходимая для отрыва пузырька от плоскости молибденита, в присутствии 50 мг/л бутилового ксантогената выше, чем без него, что является следствием образования диксантогенида. Авторы предлагают для разделения молибденита от халькопирита проводить катодную поляризацию для сохранения его флотоактивности при $\text{pH} = 11,5$ и депрессии халькопирита в этих условиях.

В научных публикациях 2018—2022 гг. экспериментально продемонстрировано, что флотоактивность молибденита существенно снижается с уменьшением размера его частиц: при их величине менее $6,8$ мкм минерал не флотируется ксантогенатами, а частицы крупнее $51,7$ мкм могут быть извлечены ксантогенатами, точнее — продуктами их окисления. Электродный потенциал молибденита равен $+160$ мВ при $\text{pH} = 7$ и концентрации калиевого этилового ксантогената $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Показано, что дитиофосфаты могут закрепляться как хемосорбционно за счет обмена с MoO_4^{2-} или HMoO_4^- , так и путем физической адсорбции дисульфида [19, 24].

Достаточно давно было установлено, что собирательные свойства углеводов повышаются с ростом вязкости. Кроме того, улучшению этих характеристик способствует присутствие примесей в виде сернистых и ароматических соединений, которые повышают сорбцию аполярных техни-

ческих собирателей на активных центрах поверхности природно-гидрофобных минералов за счет кратных связей в молекуле и неподеленных электронов атомов азота, кислорода и серы помимо адгезионного механизма. Авторы монографии [25] сравнивают сорбцию аполярных масел на минеральной поверхности с процессом солюбилизации благодаря способности аполярных масел смачивать («обволакивать») гидрофобную минеральную фазу. Отмечено, что с ростом вязкости масла продолжительность перемешивания пульпы с аполярным собирателем должна быть увеличена, вместе с тем при малых его расходах продолжительность контакта должна быть сокращена.

Кратные связи углеводородного радикала могут выступать в роли электрофильных центров при взаимодействии с дефектной поверхностью минералов, поскольку с позиций зонной теории и метода молекулярных орбиталей при взаимодействии реагента с поверхностью сульфидов проще передать электроны из зоны проводимости, что приведет к понижению потенциальной энергии системы. Данный механизм изложен в монографии [26].

Галенит относится к наиболее широко распространенному объекту исследований среди сульфидов цветных металлов. Он имеет совершенную спайность, что относит сульфид к природно-гидрофобным минералам. Известно, что если разрушение кристаллов галенита происходит по плоскостям [010], [100] и [001], то это сопровождается образованием окисленных соединений свинца и серы на поверхности, что, в свою очередь, приводит к гидрофилизации поверхности галенита в воде. Термодинамическое состояние галенита широко описано в научной литературе, как и его электрохимические свойства [27]. В микрогальванопарах с металлической измельчительной средой галенит выступает в роли катода, что снижает вероятность закрепления ксантогената и, соответственно, падает его флотоактивность. Согласно проведенному анализу научных работ механизм флотации ксантогенатом объясняется на основе режима смешанного потенциала, в котором анодная реакция переноса электронов от коллектора к минералу сочетается с катодным восстановлением O_2 .

Авторы [5] расчетным методом, согласно теории функционала плотности (DFT), показали, что в отсутствие кислорода и ряда других факторов молекулы воды не взаимодействуют с поверхностью

галенита, подтверждая природную гидрофобность поверхности сульфида.

Вместе с тем флотация является многофакторным процессом, который зависит от примесного состава разделяемых минералов, размера минеральных выделений, сросткового состава руды, ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы, присутствия гальванических эффектов и т.п. Оценка эффективности флотационного процесса исключительно расчетными методами, по мнению авторов данной статьи, не совсем корректна, но с их помощью можно сделать предварительный выбор собирателя в реагентных режимах для экспериментальных исследований.

В настоящей работе представлены результаты теоретических расчетов потенциальной реакционной способности минералов как химических соединений на основе их элементного состава в сравнении с данными экспериментальных исследований.

Материалы и методы исследований

В экспериментах в качестве объектов исследований использованы мономинеральные штучные образцы сульфидов месторождений РФ. Природные минералы для изготовления минеральных электродов и шлифов сульфидов для измерения краевого угла смачивания отобраны с помощью исследовательского стереомикроскопа высокого разрешения Nikon SMZ 1500 (Япония). Для измерения краевого угла смачивания использована металлическая золотая пластина высокой чистоты. В качестве трудноокисляемых объектов исследований применялись узкие фракции крупности стибнита, молибденита, галенита и природного золота, а в качестве более окисляемых сульфидов, обычно сопутствующих в рудах месторождений, — халькопирит, пирит и арсенопирит. В экспериментах по флотируемости сульфиды предварительно замачивались в щелочи для удаления окисленных пленок, затем отмывались до нейтральной среды, что позволило создать сравнимые условия для сопоставления результатов опытов [28].

Регуляторами среды в щелочной области служили NaOH и $Ca(OH)_2$, а в кислой — H_2SO_4 . В качестве сульфидрильного ионогенного собирателя использован бутиловый ксантогенат (БутКс) концентрацией 10^{-4} моль/л. В качестве аполярных собирателей испытаны технический керосин, промышленные масла ИС 30 и СУ 50, трансфор-

маторное масло, очищенный керосин, углеводороды с неопределенными связями (марки УЧ). Для приготовления рабочих растворов применялись 0,01 %-ные эмульсии, полученные с помощью механического диспергатора. Также исследованы собирательные свойства пенообразователя (диметилизопропенилэтинилкарбинол — ДМИПЭК), который относится к ацетиленовым спиртам и растворим в воде [29].

Методика расчетного метода для предварительного выбора собирателей на основе принципа взаимодействия жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) приведена в работе [7].

Беспенная флотация осуществлялась на навесках сульфидов и золота массой 0,5 г в трубке Халлимонта объемом 50 мл, одиночные пузырьки создавались системой стеклянных капилляров. Методика опыта подробно изложена в работе [14].

Кинетика изменений величины pH, а также показаний электродного потенциала минерального и платинового электродов в зависимости от условий опыта фиксировалась на автоматизированной установке с применением термостатированной ячейки. Принцип работы установки изложен в работе [30].

Измерения краевого угла смачивания (θ) выполнены на установке CAM 101 («KSV Instruments Ltd.», Финляндия), а его расчет проведен с применением спецпрограммы. Методика состояла в следующем. На поверхность обработанного и осушенного с помощью пористой фильтровальной бумаги шлифа микрошприцом наносится капля дистиллированной воды. Измерение значений θ фиксируется в течение 3 мин. Между обработками реагентами «чистота» поверхности шлифа контролируется измерением краевого угла смачивания капли дистиллированной воды.

Результаты и их обсуждение

Теоретический расчет

В табл. 1 приведены результаты расчета абсолютной жесткости (η_a) и абсолютной электроотрицательности (χ_a), соотношение которых отражает потенциальную реакционную способность химического соединения. Как видно из представленных данных, на основании химического состава соединений наиболее жесткой кислотой Льюиса будет пирит ($\eta_a = 4,18$ эВ), а наиболее мягкой — золото ($\eta_a = 3,46$ эВ). Сульфид сурьмы имеет среди сульфидов цветных металлов наибольшее значе-

Таблица 1. Результаты расчета для оценки реакционной способности химических соединений

Table 1. Results of calculation for chemical compound reactivity evaluation

Хим. обозначение	η_a , эВ	χ_a , эВ	χ_a/η_a	η_a/χ_a
Au	3,46	5,76	1,67	0,60
Sb ₂ S ₃	4,01	6,22	1,55	0,65
MoS ₂	3,75	5,53	1,47	0,68
PbS	3,64	5,25	1,44	0,69
CuFeS ₂	3,79	5,29	1,39	0,72
FeAsS	4,05	5,30	1,31	0,76
FeS ₂	4,18	5,35	1,28	0,78

ние абсолютной жесткости ($\eta_a = 4,01$ эВ) и максимальную абсолютную электроотрицательность по сравнению со всеми рассмотренными сульфидами ($\chi_a = 6,22$ эВ).

Согласно полученным значениям соотношений χ_a/η_a и η_a/χ_a выстраивается следующий расчетный ряд по реакционной способности и способности к окислению: Au < Sb₂S₃ < MoS₂ < PbS < CuFeS₂ < FeAsS < FeS₂, который согласуется с экспериментальными данными флотационного поведения мономинералов, полученных как в наших исследованиях [28], так и представленных в работах других авторов. Например, при индивидуальном использовании в нейтральной среде пирит более растворим, чем халькопирит, что определяется его большей флотоактивностью в слабокислой среде [15].

Таким образом, реакционная способность химических соединений может быть оценена теоретически, в частности на основании расчета величин абсолютной жесткости и абсолютной электроотрицательности, определенных на основе справочных данных о потенциале ионизации, и сродства к электрону элементов, входящих в состав соединений. Вместе с тем физико-химические и химические свойства минералов хотя и определяются химическим составом, но также на гидрофобность их поверхности, а следовательно, и флотоактивность влияет скорость окислительно-восстановительных реакций на их поверхности, что зависит от примесного состава, величины pH жидкой фазы и других факторов проведения эксперимента.

Результаты беспенной флотации

Беспенная флотация относится к методам исследования флотационного процесса, позволяющим оценить изменения гидрофобности поверхности от условий флотации. На рис. 1 приведены зависимости влияния исходной величины pH раствора на извлечение (ϵ) мономинеральных фракций в концентрат. Условия опытов были следующими: крупность сульфидов $-41+10$ мкм, природного золота $-20+10$ мкм; $C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л; регуляторы среды — растворы H_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; сульфиды подвергнуты щелочной обработке и отмыты дистиллированной водой перед опытом до нейтральной величины pH; продолжительность кондиционирования — 15 мин.

Как видно из рис. 1, в слабокислой и нейтральной средах с использованием бутилового ксантогената природные золотины (кр. 7) демонстрируют наиболее высокое извлечение — 70 %. Стибнит и молибденит (кр. 5 и 6) флотируются в нейтральной среде на уровне 50 %. С ростом величины pH в щелочную область наблюдается снижение флотоактивности всех минералов, за исключением халькопирита (кр. 2). При сравнении результатов расчетов реакционной способности (χ_a/η_a) и данных по флотируемости (см. табл. 1 и рис. 1) в целом отмечены общие закономерности. Экспериментально показано, что природные золотины узкой фракции (рис. 1, кр. 7) имеют наиболее высокое извлечение, чем другие сульфиды, поскольку обладают наиболее гидрофобной поверхностью, что согласуется с минимальной реакционной способностью.

Из рис. 1 также следует, что с отклонением величины pH в сильноокислую среду, а также в щелочной диапазон ($\text{pH} > 9$) флотируемость золотин закономерно снижается. В нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) при извлечении в концентрат беспенной флотации бутиловым ксантогенатом ($C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л) и продолжительности кондиционирования с собирателем 15 мин выстраивается следующий ряд: Au (65 %) > MoS_2 (49 %) > $\text{Sb}_2\text{S}_3 \approx \text{PbS}$ (45 %) > FeS_2 (32 %) > CuFeS_2 (25 %) > FeAsS (12 %).

На рис. 2 показано влияние продолжительности перемешивания (τ) с бутиловым ксантогенатом на флотируемость галенита в сравнении с пиритом и халькопиритом. Условия эксперимента: крупность сульфидов $-41+10$ мкм; $C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH} = 8$; минералы подвергнуты щелочной обработ-

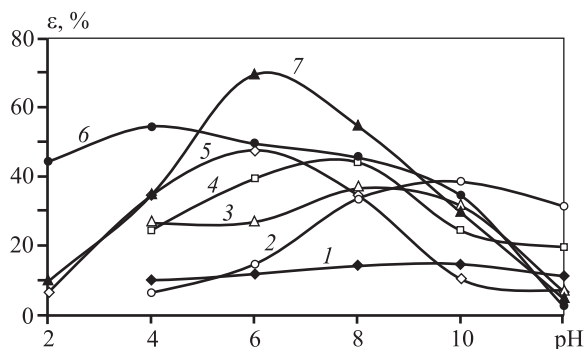


Рис. 1. Влияние pH среды на флотоактивность фракций сульфидов и золота бутиловым ксантогенатом (БутКс)
1 – FeAsS , 2 – CuFeS_2 , 3 – FeS_2 , 4 – PbS , 5 – Sb_2S_3 , 6 – MoS_2 , 7 – Au

Fig. 1. Effect of media pH on the floatability of sulfide and gold fractions with butyl xanthate (ButX)

1 – FeAsS , 2 – CuFeS_2 , 3 – FeS_2 , 4 – PbS , 5 – Sb_2S_3 , 6 – MoS_2 , 7 – Au

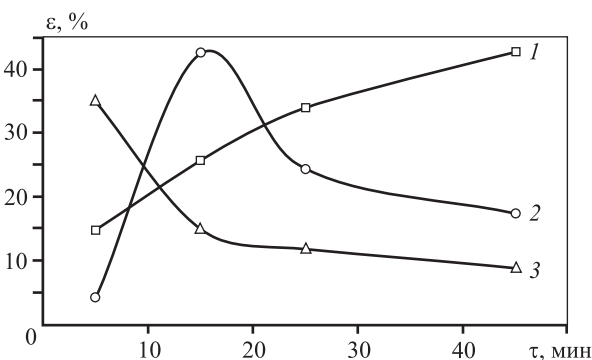


Рис. 2. Влияние продолжительности кондиционирования с БутКс на флотируемость сульфидов

1 – PbS , 2 – CuFeS_2 , 3 – FeS_2

Fig. 2. Effect of ButX conditioning time on the floatability of sulfides

1 – PbS , 2 – CuFeS_2 , 3 – FeS_2

ке и отмыты дистиллированной водой перед опытом до нейтрального значения pH.

Как видно из данных рис. 2, для галенита, который относится к трудноокисляемым сульфидам и имеет более низкую расчетную реакционную способность, требуется большая продолжительность перемешивания с бутиловым ксантогенатом, чем для железосодержащих сульфидов.

На рис. 3 отражены результаты зависимости извлечения в концентрат беспенной флотации природного золота, галенита, халькопирита и пирита от концентрации собирателя ($C_{\text{БутКс}}$) при $\tau = 15$ мин, $\text{pH} = 6$.

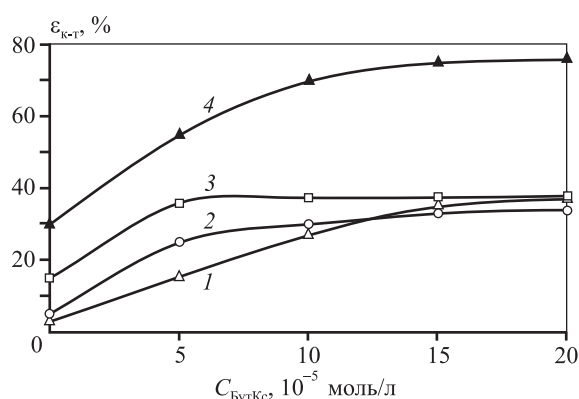


Рис. 3. Влияние концентрации БутКс на флотуемость сульфидов в трубке Халлимонта

1 – FeS₂, 2 – CuFeS₂, 3 – PbS, 4 – Au

Fig. 3. Effect of the ButX concentration on the Hallimond tube floatability of sulfides

1 – FeS₂, 2 – CuFeS₂, 3 – PbS, 4 – Au

Видно, что наибольшее извлечение соответствует природному золоту (78 %) и галениту (38 %). Рост концентрации бутилового ксантогената меньше влияет на галенит (кр. 3) и золото (кр. 1), вместе с тем извлечение пирита растет прямо пропорционально расходу собирателя. Отмечено наибольшее извлечение золота в концентрат беспенной флотации в дистиллированной воде без бутилового ксантогената. Таким образом, тренд по флотуемости согласуется с расчетным рядом, в котором для золота получена максимальная обратная величина реакционной способности (χ_a/η_a) и минимальная величина, характеризующая способность к окислению (η_a/χ_a). Выстраивается следующий расчетный ряд по реакционной способности: Au < PbS < CuFeS₂ < FeS₂.

Согласно данным рис. 1–3 диапазон pH, продолжительность контакта с бутиловым ксантогенатом и его концентрация по-разному влияют на флотоактивность сульфидов и золота, имеющих разную реакционную способность. Золото и галенит с меньшей ее величиной демонстрируют большее извлечение при меньшей концентрации собирателя, но при этом требуется большая продолжительность кондиционирования с бутиловым ксантогенатом в сравнении с халькопиритом и пиритом.

Общеизвестно, что молибденит извлекается аполярными или неионогенными сульфгидрильными собирателями. На рис. 4 показано влияние вида и концентрации аполярных собирателей и пенообразователя ДМИПЭК на извлечение мо-

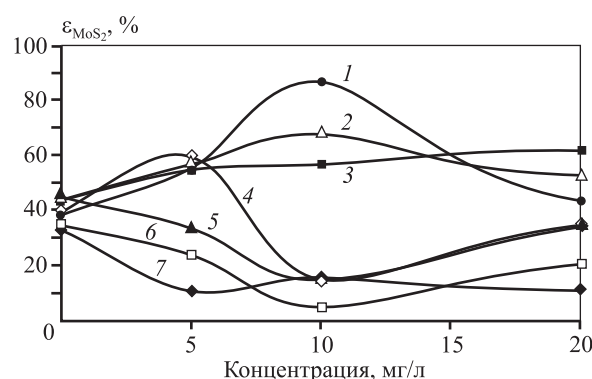


Рис. 4. Зависимость извлечения молибденита от концентрации собирателей

1 – керосин технический, 2 – промышленное масло ИС 30, 3 – промышленное масло СУ 50, 4 – трансформаторное масло, 5 – очищенный керосин, 6 – углеводороды с непредельными связями (УЧ), 7 – ДМИПЭК

Fig. 4. Dependence of molybdenite recovery on the concentration of collectors

1 – commercial kerosene, 2 – IS 30 industrial oil, 3 – SU 50 industrial oil, 4 – transformer oil, 5 – refined kerosene, 6 – unsaturated hydrocarbons, 7 – dimethyl(isopropenylethynyl) carbinol (DMIPEC)

либденита. Из его данных видно, что извлечение MoS₂ в дистиллированной воде без добавки собирателя в ряде случаев выше (см. кр. 7, 6 и 5), чем с его использованием. Керосин технический (кр. 1) повышает извлечение MoS₂ до 87 %, промышленные масла (кр. 2 и 3) – до 62–68 %. Применение трансформаторного масла (кр. 4) с увеличением концентрации привело сначала к снижению извлечения молибденита, а затем к некоторому его повышению. Это может быть следствием укрупнения микрокапель аполярного реагента, что привело к его извлечению пузырьками воздуха в трубке Халлимонта и захвату зерен молибденита каплями масла.

Таким образом, очищенный керосин, ненасыщенные углеводороды и ДМИПЭК, молекула которого содержит ненасыщенные связи и спиртовую группу, приводят к снижению извлечения молибденита на всем диапазоне исследованных концентраций. Технический керосин является стандартным аполярным собирателем молибденита [14]. Достаточно хорошо известно, что лучшими собирательными свойствами обладают углеводороды с большей динамической вязкостью. По мнению авторов монографии [15], применение ультразвука для повышения дисперсности аполярных собирателей должно повысить эффективность их использования.

Краевой угол смачивания

В табл. 2 приведены средние значения краевого угла смачивания (θ) при 3-минутной продолжительности контакта капли дистиллированной воды ($\text{pH} = 5,2\div 5,5$) с поверхностью шлифа минерала без обработки и с обработкой бутиловым ксантогенатом. Видно, что в экспериментах без собирателя наибольшие значения θ наблюдались на поверхности золотой пластины (78°) и на шлифе молибденита (78°). После обработки бутиловым ксантогенатом при $\text{pH} = 6,2$ измеренные значения θ увеличились для всех образцов, за исключением молибденита, краевой угол смачивания которого незначительно снизился.

С одной стороны, наибольшая смачиваемость водой получена для FeS_2 (67°), а с другой — для пирита отмечено наибольшее повышение θ после обработки в растворе бутилового ксантогената ($C_{\text{БуТКс}} = 10^{-4}$ моль/л).

Результаты измерения краевых углов смачивания капли воды на молибдените различаются в разных источниках [17, 23]. В зависимости от области нанесения капли на шлиф для измерения значения θ изменяются в диапазоне $85^\circ\text{—}61^\circ$ на базальной грани и $48^\circ\text{—}0^\circ$ на ребрах и зигзагообразных поверхностях [23].

Анализ сводных литературных данных по краевым углам смачивания стибнита в зависимости от pH показывает общую тенденцию снижения величины θ с ростом щелочности. Так, авторами [10] приводится значение $\theta = 20^\circ$ при $\text{pH} = 8$.

Таблица 2. Краевой угол смачивания воды на пластине золота и шлифе сульфида

Table 2. Water wetting angle on the gold plate and sulfide specimen

Металл, сульфид	Краевой угол смачивания, град	
	Без собирателя	$C_{\text{БуТКс}} = 10^{-4}$ моль/л, $\text{pH} = 6,2$
Au	78	86
Sb_2S_3	75	80
MoS_2	78	77
PbS	72	81
CuFeS_2	75	84
FeAsS	72	74
FeS_2	67	82

Между величиной краевого угла смачивания водой поверхности шлифа минерала или золотой пластины и расчетной реакционной способностью четкой однозначной закономерности не обнаружено, но вместе с тем выявлен общий тренд: чем меньше расчетная реакционная способность соединения (см. табл. 1), тем выше гидрофобность поверхности.

Электрохимические измерения

Электродный потенциал минеральных электродов является важным показателем для уточнения механизма взаимодействия флотореагентов с поверхностью минерала. Ниже приведены его значения (E , мВ) относительно Ag/AgCl , измеренные в дистиллированной воде ($\text{pH} = 5,2\div 5,4$):

Sb_2S_3	–660
MoS_2	–55
PbS.....	–70
CuFeS_2	–60
FeAsS.....	75
FeS_2	100

Наибольшая отрицательная величина E получена для стибнита (-660 мВ), а для пирита и арсениопирита зафиксированы положительные ее значения.

На рис. 5 приведены зависимости электродных потенциалов от pH . Для минеральных электродов с большей величиной расчетной реакционной способности отмечены экспериментальные значения электродного потенциала на всем диапазоне pH в

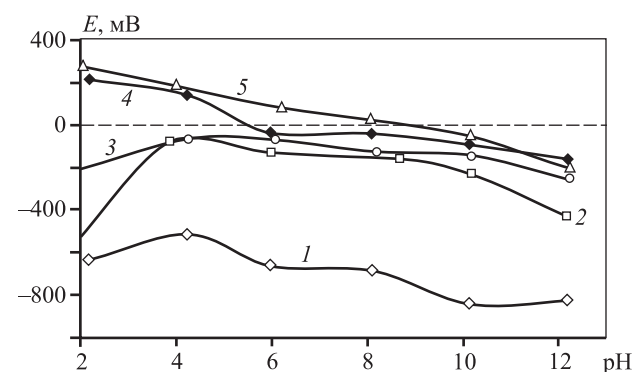


Рис. 5. Зависимость величины электродного потенциала минеральных электродов от pH
1 – Sb_2S_3 , 2 – PbS, 3 – CuFeS_2 , 4 – FeAsS, 5 – FeS_2

Fig. 5. Dependence of mineral electrode potential on pH
1 – Sb_2S_3 , 2 – PbS, 3 – CuFeS_2 , 4 – FeAsS, 5 – FeS_2

восстановительной области (Sb_2S_3 кр. I; PbS кр. 2). В кислой среде значения электродного потенциала пирита (+267 мВ, кр. 5) и арсенопирита (+200 мВ, кр. 4) находятся в окислительной области. В сильнощелочном диапазоне pH наблюдаются достаточно близкие значения E в области –200 мВ для всех исследованных сульфидов, за исключением стибнита и галенита. По величине электродного потенциала относительно окислительной области выстроен следующий ряд: $\text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{PbS} < \text{CuFeS}_2 < \text{FeAsS} < \text{FeS}_2$. Вместе с тем в микрогальванопарах при контакте сульфидов в качестве катода будет выступать пирит.

Выводы

1. Совокупность выполненных экспериментальных исследований показала, что гидрофобность поверхности минералов и флотоактивность трудноокисляемых сульфидов согласуются с более низкой расчетной реакционной способностью химических соединений. Данное объективное свойство химических соединений необходимо учитывать в условиях реализации реагентных режимов флотации природных минералов.

2. Расчетным методом установлен следующий расчетный ряд по реакционной способности и способности к окислению: $\text{Au} < \text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{MoS}_2 < \text{PbS} < \text{CuFeS}_2 < \text{FeAsS} < \text{FeS}_2$.

3. В нейтральной среде (pH = 7) по извлечению в концентрат беспенной флотации бутиловым ксантогенатом ($C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л) и продолжительности кондиционирования с собирателем 15 мин выстраивается следующий ряд: $\text{Au} (65 \%) > \text{MoS}_2 (49 \%) > \text{Sb}_2\text{S}_3 \approx \text{PbS} (45 \%) > \text{FeS}_2 (32 \%) > \text{CuFeS}_2 (25 \%) > \text{FeAsS} (12 \%)$. На флотоактивность мономинеральных фракций сульфидов и золота существенно влияют условия проведения флотации — величина pH, продолжительность кондиционирования с собирателем и его концентрация.

4. Прямыми измерениями краевых углов смачивания водой необработанной поверхности наибольшие значения θ получены для золотой пластины (78°) и шлифа молибденита (78°), а наименьшее — для FeS_2 (67°). Однако для пирита отмечено максимальное повышение краевого угла смачивания до 82° после обработки шлифа минерала в растворе бутилового ксантогената ($C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л).

5. По величине электродного потенциала отно-

сительно окислительной области выстроен следующий ряд: $\text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{PbS} < \text{CuFeS}_2 < \text{FeAsS} < \text{FeS}_2$.

6. Опытным путем показано, что для селективного извлечения золота и минералов галенита, молибденита и стибнита, относящихся к трудноокисляемым сульфидам, требуются следующие условия: большее время контакта с собирателем, меньшие концентрации собирателя и нейтральные значения pH среды.

7. Экспериментальные исследования показали важность установления условий наибольшей контрастности для разделения трудноокисляемых сульфидов цветных металлов от сопутствующих сульфидов меди и железа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00102, <https://rscf.ru/project/22-27-00102/>

Авторы выражают благодарность сотрудникам МИСиС: канд. техн. наук Григорьеву П.В., канд. техн. наук, доц. Думову А.М., магистру Белокрыс М.А. и студентке специалитета Черновой П.А., за помощь в подготовке экспериментальных исследований.

Acknowledgments. *The study was supported by Grant № 22-27-00102 from the Russian Science Foundation, <https://rscf.ru/project/22-27-00102/>*

The authors thank MISiS staff: PhD in Engineering P.V. Grigoriev, PhD in Engineering, Associate Professor A.M. Dumov, Master M.A. Belokrys and specialist degree student P.A. Chernova for assistance in the preparation of experimental studies.

Литература/References

1. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.
Sutherland K.L., Wark I.W. Principles of flotation. Moscow: Metallurgizdat, 1958 (In Russ.).
2. Соложенкин П.М. Флотация минералов золота перспективными собирателями по данным молекулярного моделирования. *Горный журнал*. 2017. No. 11. С. 94—96. DOI:10.17580/gzh.2017.11.17.
Solozhenkin P.M. The flotation of gold minerals by perspective collectors according to molecular modeling data. Gornyi zhurnal. 2017. No. 11. P. 94—96 (In Russ.).
3. Соложенкин П.М. Проблемы технологии обогащения и переработки стратегического висмутсодержащего сырья. М.: ООО «Научтехлитиздат», 2020.
Solozhenkin P.M. The problems of technology of enrichment and processing of strategic bismuth-containing raw materials. Moscow: Nauchtekhlitizdat, 2020 (In Russ.).

4. Ke B., Jianhua Chen J. Influence of galvanic interaction between chalcopyrite and galena on electrochemical and flotation behaviors of chalcopyrite. *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 573. P. 1—8. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151475.
5. Zhao C., Chen J., Wu B., Long X. Density functional theory study on natural hydrophobicity of sulfide surfaces. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. Iss. 2. P. 491—498. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63087-9.
6. Абрамов А.А. Принципы конструирования селективных реагентов-собирателей. *Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых*. 2011. No. 1. С. 90—104.
Abramov A.A. Construction principles of selective collecting reagents. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopayemykh*. 2011. No. 1. P. 90—104 (In Russ.).
7. Игнаткина В.А. Выбор селективных собирателей при флотации минералов, обладающих близкими флотационными свойствами. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2011. No. 1. С. 3—10.
Ignatkina V.A. Selection of selective collectors for flotation of minerals with similar flotation properties. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 1—7.
8. Курков А.В., Горохов И.Н., Пастухова И.В. Регулирующее действие органических межмолекулярных ассоциатов с водородной связью при флотации несulfидных руд. *Горный журнал*. 2011. No. 2. С. 44—48.
Kurkov A.V., Gorohov I.N., Pastuhova I.V. Regulatory action of organic intermolecular associates with hydrogen bonds at the flotation of non-sulfide ores. *Gornyi zhurnal*. 2011. No. 2. P. 44—48 (In Russ.).
9. Бацанов С.С. Структурная химия: Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
Batsanov S.S. Structural chemistry: Facts and dependencies. Moscow: Dialog-MGU, 2000 (In Russ.).
10. Segura-Salazar J., Brito-Parada P.B. Stibnite froth flotation: A critical review. *Miner. Eng.* 2021. Vol. 163. P. 1—23. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106713.
11. Multani R.S., Feldmann T., Demopoulos G.P. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 141—153. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.06.014.
12. Guo X., Xin Yu., Wang H., Tian Q. Mineralogical characterization and pretreatment for antimony extraction by ozone of antimony-bearing refractory gold concentrates. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 1888—1895. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60213-9.
13. Leming O., Qiming F., Jin C. The pulp electrochemistry of flotation separation for stibnite-arsenopyrite bulk concentrate. *Journal of Central South University of Technology*. 1998. Vol. 5. P. 4—6. DOI: 10.1007/s11771-998-0021-z.
14. Игнаткина В.А., Аксенова Д.Д., Каюмов А.А., Ергешева Н.Д. Пероксид водорода в реагентных режимах флотации колчеданных медных руд. *Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых*. 2022. No. 1. С. 139—144.
Ignatkina V.A., Aksenova D.D., Kayumov A.A., Yergesheva N.D. Hydrogen peroxide in reagent modes of flotation of pyrite copper ores. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopayemykh*. 2022. No. 1. P. 139—144 (In Russ.).
15. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов: Теория и практика. М.: Руда и металлы, 2008.
Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E. Electrochemistry of sulfides: Theory and practice. Moscow: Ruda i metally, 2008 (In Russ.).
16. Матвеева Т.Н., Чантурия В.А., Громова Н.К., Ланцова Л.Б., Копорулина Е.В. Влияние электрохимической поляризации на состав поверхности, электрохимические и адсорбционные свойства пирита, арсенопирита и халькопирита при флотации. *Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых*. 2013. No. 4. С. 133—144.
Matveeva T.N., Chanturiya V.A., Gromova N.K., Lantsova L.B., Koporulina E.V. Effect of electrochemical polarization on the surface composition, electrochemical and adsorption properties of pyrite, arsenopyrite, and chalcopyrite during flotation. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopayemykh*. 2013. No. 4. P. 133—144 (In Russ.).
17. Castro S., Lopez-Valdivieso A., Laskowski J.S. Review of the flotation of molybdenite. Pt I: Surface properties and floatability. *Int. J. Miner. Proces.* 2013. Vol. 148. P. 48—58. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.01.003.
18. Zhu H., Li Yu., Lartey Cl., Li W., Qian G. Flotation kinetics of molybdenite in common sulfate salt solutions. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 148. P. 106182. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106182.
19. Xun W., Shuai Yu., Jie L., Yimin Zh., Yuexin H. Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism. *J. Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. P. 1—8. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118312.
20. Alvarez Al., Gutierrez L., Laskowski J.S. Use of polyethylene oxide to improve flotation of fine molybdenite. *Miner. Eng.* 2018. Vol. 127. P. 232—237. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.08.018.
21. Pestriak I.V., Morozov V.V., Otchir E. Modelling and

- development of recycled water conditioning of copper-molybdenum ores processing. *Int. J. Mining Sci. Technol.* 2019. No. 2. P. 313–317.
22. Yang B., Wang D., Wang T., Zhang H., Jia F., Song Sh. Effect of Cu^{2+} and Fe^{3+} on the depression of molybdenite in flotation. *Miner. Eng.* 2019. No. 130. P. 101–109. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.10.012.
 23. Yi G., Macha E., Dyke J.V., Macha R.E., McKay T., Free M.L. Recent progress on research of molybdenite flotation: A review. *Adv. Colloid Int. Sci.* 2021. Vol. 295. P. 1–19. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102466.
 24. Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Сохоров С.А. Перспективы снижения потерь молибденита при флотации. *ГИАБ*. 2007. No. 4. С. 390–395.
Bigdergauz V.E., Shrader E.H.A., Sohorov S.A. Prospects for reducing losses of molybdenite during flotation. *GIAB*. No. 4. P. 390–395 (In Russ.).
 25. Глембоцкий В.А., Дмитриева Г.М., Сорокин М.М. Аполярные реагенты и их действие при флотации. М.: Наука, 1968.
Glembotskii V.A., Dmitieva G.M., Sorokin M.M. Apolar reagents and their action during flotation. Moscow: Nauka, 1968 (In Russ.).
 26. Хофман П. Строение твердых тел и поверхностей. М.: Мир, 1990.
Khofman P. The structure of solids and surfaces. Moscow: Mir, 1990.
 27. Hu Yu., Wu M., Liu R., Sun W. A review on the electrochemistry of galena flotation. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 150. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106272.
 28. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., D'yachkov F.G. Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide mineral flotation from sulfide ore. *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 795–802. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102466.
 29. Щелкунов С.А., Малышев О.А. Особенности флотации руд цветных металлов на реагентных режимах, включающих диметил (изопропенилэтинил) карбинол. *ГИАБ*. 2000. No. 8. С. 217–219.
Shchelkunov S.A., Malyshev O.A. Features of flotation of non-ferrous metal ores on reagent modes, including dimethyl (isopropenylethynyl) carbinol. *GIAB*. 2020. No. 8. P. 127–219 (In Russ.).
 30. Самыгин В.Д., Григорьев П.В., Филиппов Л.О., Игнаткина В.А., Шаррье Ф. Реактор с автоматизированным контролем кинетики образования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2002. No. 2. С. 72–77.
Samygin V.D., Grigor'ev P.V., Filippov L.O., Ignatkina V.A., Sharr'e F. Reactor with automated control of formation kinetics. *Ivestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2002. No. 2. P. 72–77 (In Russ.).