

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ В ФОРМЕ ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ СВИНЦА И ЦИНКА

© 2022 г. В.И. Брагин^{1,2}, Н.Ф. Усманова^{1,2}, Е.А. Бурдакова^{1,2}, А.А. Кондратьева^{1,3}

¹ Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

² Красноярский научный центр СО РАН, Институт химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН,
г. Красноярск, Россия

³ ООО «НТЦ «ГЕОТЕХНОЛОГИЯ», г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 28.02.2022 г., доработана 25.04.2022 г., подписана в печать 28.04.2022 г.

Аннотация: Представлены результаты исследований применения реагентов собирателей в виде обратной микроэмульсии (ОМЭ) типа «вода в масле» (т.е. капли воды во взвешенном состоянии находятся в масляной фазе) для флотационного извлечения свинцовых и цинковых минералов. В качестве исходных образцов для флотации использовали свинцовый и цинковый концентраты, свинцово-цинковую руду. Содержание галенита в свинцовом концентрате составило 74,7 %, сфалерита в цинковом — 78,7 %. Базовыми реагентами-собирателями в составе ОМЭ служили бутиловый ксантогенат калия (БКК) и керосин. Для стабилизации ОМЭ применяли неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ). В качестве добавок к основным реагентам для удаления негативного воздействия осмотического давления при приготовлении ОМЭ использовали казеин. Перевод казеина в активную растворимую форму осуществляли с помощью сернистого натрия. Размер частиц в обратной микроэмульсии составил 12,38 нм. Во флотационных тестах изучали следующие варианты подачи реагентов во флотационную пульпу: ОМЭ, ОМЭ + пенообразователь, бутиловый ксантогенат калия + пенообразователь. В качестве пенообразователя применяли реагент Т-92. Расход БКК в составе ОМЭ и при классической подаче составил 26 г/т. Результаты лабораторных испытаний показали, что способ подачи флотационных реагентов в виде ОМЭ приводит к повышению как скорости флотации сульфидов свинца и цинка, так и их извлечения в пенный продукт. Тесты с применением ОМЭ в коллективном цикле флотации свинцово-цинковой руды помимо увеличения скорости флотации показали повышение извлечения свинца в суммарный концентрат на 10,8 %, цинка на 38,5 % в сравнении с классической подачей реагентов (собиратель + пенообразователь). Отмечена повышенная селективность действия ОМЭ в отношении сульфидов цинка по сравнению с сульфидами свинца. Коэффициент скорости флотации сфалерита в 7,8 раза больше, чем галенита. Прирост извлечения в суммарный цинковый концентрат также выше и составил 16,78 %, в то время как в свинцовый — 1,9 % при одних и тех же условиях.

Ключевые слова: реагентный режим, обратная микроэмульсия (ОМЭ), сульфиды цинка, сульфиды свинца, скорость флотации, извлечение, бутиловый ксантогенат калия (БКК).

Брагин В.И. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обогащения полезных ископаемых (ОПИ) Института цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ), СФУ (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79);
вед. науч. сотрудник ИХХТ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24).
E-mail: vic.bragin@gmail.com.

Усманова Н.Ф. — канд. техн. наук, доцент кафедры ОПИ ИЦМиМ, СФУ; науч. сотрудник ИХХТ СО РАН.
E-mail: usmanowa.natalia@yandex.ru.

Бурдакова Е.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры ОПИ ИЦМиМ, СФУ; науч. сотрудник ИХХТ СО РАН.
E-mail: kate-groo@yandex.ru.

Кондратьева А.А. — ст. преподаватель кафедры ОПИ ИЦМиМ, СФУ; гл. обогатитель ООО «НТЦ «ГЕОТЕХНОЛОГИЯ» (660037, г. Красноярск, ул. Мичурина, 2ж, оф. 438).
E-mail: ankondratieva@mail.ru.

Для цитирования: Брагин В.И., Усманова Н.Ф., Бурдакова Е.А., Кондратьева А.А. Применение реагентов в форме обратной микроэмульсии для флотации сульфидов свинца и цинка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 15–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-15-24.

Using reagents in the form of inverse microemulsion for lead and zinc sulfide flotation

V.I. Bragin^{1,2}, N.F. Usmanova^{1,2}, E.A. Burdakova^{1,2}, A.A. Kondratieva^{1,3}

¹ Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science of the Siberian Federal University (INFMMS, SibFU), Krasnoyarsk, Russia

² Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS), Krasnoyarsk, Russia

³ STC «GEOTECHNOLOGY», Krasnoyarsk, Russia

Received 28.02.2022, revised 25.04.2022, accepted for publication 28.04.2022

Abstract: The paper presents the results of studies on the use of collecting agents in the form of an inverse microemulsion (IME) of the «water in oil» type (i.e. suspended water droplets are in the oil phase) for the flotation extraction of lead and zinc minerals. Lead and zinc concentrates, lead-zinc ore were used as initial samples for flotation. The content of galena in the lead concentrate was 74.7 %, and the content of sphalerite in zinc was 78.7 %. Basic collecting agents in the IME composition were potassium butyl xanthate (PBX) and kerosene. A nonionic surfactant (NSA) was used for IME stabilization. Casein was used as additives to main reagents to remove the negative effect of osmotic pressure during the IME preparation. Casein was transformed into the active soluble form using sodium sulfide. The particle size in the inverse microemulsion was 12.38 nm. In flotation tests, the following options for feeding reagents to the flotation pulp were studied: IME, IME + frother, potassium butyl xanthate + frother. The T-92 reagent was used as a frother. PBX consumption as part of IME and in the traditional feeding was 26 g/ton. The results of laboratory tests showed that the method of feeding flotation reagents in the form of IME leads to both an increase in the flotation rate of lead and zinc sulfides and an increase in their recovery into a foam product. In addition to the increased flotation speed, tests with the use of IME in the bulk lead-zinc ore flotation cycle showed an increase in extraction into the ultimate concentrate by 10.8 % for lead, by 38.5 % for zinc, in comparison with the traditional feeding of reagents (collector + frother). An increased selectivity of the IME effect in relation to zinc sulfides, in comparison with lead sulfides, was noted. The flotation rate coefficient of sphalerite is 7.8 times greater than that of galena. An increase in extraction into the ultimate zinc concentrate is also higher and amounted to 16.78 %, while for the lead concentrate it is 1.9 % under the same conditions.

Keywords: reagent regime, inverse microemulsion (IME), zinc sulfides, lead sulfides, flotation rate, extraction, potassium butyl xanthate (PBX).

Bragin V.I. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of mineral processing, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science of the Siberian Federal University (INFMMS, SibFU) (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 79); Leading researcher of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS) (660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24). E-mail: vic.bragin@gmail.com.

Usmanova N.F. — Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of mineral processing, INFMMS, SibFU; Researcher of the ICCT SB RAS. E-mail: usmanova.natalia@yandex.ru.

Burdakova E.A. — Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of mineral processing, INFMMS, SibFU; Researcher of the ICCT SB RAS. E-mail: kate-groo@yandex.ru.

Kondratieva A.A. — Lecturer of the Department of mineral processing, INFMMS, SibFU; Main enricher STC «GEOTECHNOLOGY» (660037, Russia, Krasnoyarsk, Michurina str., 2zh, off. 438). E-mail: ankondratieva@mail.ru.

For citation: Bragin V.I., Usmanova N.F., Burdakova E.A., Kondratieva A.A. Using reagents in the form of inverse microemulsion for lead and zinc sulfide flotation. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 15–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-15-24.

Введение

При разработке реагентных режимов применение комбинаций ионогенных и неионогенных собирателей является весьма перспективным за счет разного сродства сочетаний компонентов с поверхностью разделяемых минералов, связанных с энергетическими характеристиками атомов и неоднородностью поверхности минералов. Селективность разделения минералов, обладающих близкими флотационными свойствами, осуществляется в этом случае через адсорбционные характеристики компонентов композиции [1–4].

Оптимизация состава абсорбционного слоя собирателя на поверхности флотируемых минералов и интенсификация их флотационного разделения осуществляются путем нейтрализации неблагоприятных генетических или химических особенностей извлекаемых минералов. Использование методов для интенсификации флотации позволяет восполнить недостаток обычно одной из форм сорбции собирателя до оптимального соотношения хемосорбированного и физически сорбированного собирателей на поверхности извлекаемых мине-

ралов. Например, дополнительный расход эмульсии аполярных соединений в реагентных режимах восполняет недостаток физически сорбированного собирателя, увеличивает число возможных мест прорыва гидратной прослойки между частицами флотируемого минерала и пузырьками воздуха и их вероятность, снижает время индукции, что в конечном счете повышает извлечение минерала в концентрат.

Перспективным направлением интенсификации процессов флотационного разделения минералов является применение аполярных реагентов в составе микроэмульсий (МЭ) в реагентных режимах, которые позволяют собирателю диффундировать к минеральной поверхности без потерь на образование побочных продуктов при переработке различного рудного сырья.

Микроэмульсии — это гомогенные, оптически прозрачные и термодинамически устойчивые коллоидные смеси двух несмешивающихся жидкостей (вода и масло), стабилизированных пленкой поверхностно-активного вещества (ПАВ), часто в сочетании с со-ПАВ (как правило, это спирт с гидрофобным радикалом среднего размера или простой эфир). В качестве масла применяют любое органическое вещество, ограниченно растворимое в воде. Благодаря высокому межфазному поверхностному натяжению масло и вода не смешиваются друг с другом. Введение поверхностно-активного вещества способствует понижению поверхностного натяжения между маслом и водой, что делает возможным формирование стабильных капель, покрытых ПАВ. Основное различие между эмульсией и микроэмульсией заключается в том, что в первой размер капель находится в пределах микрометра, тогда как во второй он намного меньше (<100 нм). Эмульсии — принципиально нестабильные дисперсные системы, в которых капли неминуемо будут коалесцировать. Для образования эмульсии потребность в поверхностно-активном веществе невелика (около 1–2 %), тогда как для микроэмульсии требуется около 20 % ПАВ или более [5–8].

В зависимости от того, какая фаза образует макрофазу, микроэмульсии подразделяются на прямую типа «масло в воде» (капли масла во взвешенном состоянии находятся в одной фазе) и обратную микроэмульсию (ОМЭ) типа «вода в масле» (капли воды во взвешенном состоянии находятся в масляной фазе) [9, 10]. В случае применения реагентов собирателей в виде ОМЭ при

флотационном обогащении создаются условия для целенаправленной доставки собирателя к поверхности минеральной фазы. При такой форме подачи реагента можно снизить расход собирателя за счет его локализации внутри капелек микроэмульсии [11].

Механизм действия ОМЭ, используемых в практике флотации минерального сырья предположительно следующий: дисперсная фаза (аполярный реагент) адсорбируется на минеральной поверхности в момент соударения капель эмульсии с минеральной частицей и закрепляется за счет физической адсорбции, далее осуществляется высвобождение капель ионогенного собирателя высокой концентрации, который взаимодействует с активными центрами на поверхности минералов.

Основной объем публикуемых в последние годы работ, посвященных применению реагентов в виде микроэмульсий в обогащении, связан с флотационной переработкой железосодержащих руд и углей. В работе [12] приведено одно из первых упоминаний по применению МЭ для флотационного обогащения углей. В ходе исследований авторы сравнивали влияние условий подачи реагентов на качество получаемого угля и установили, что введение флотореагентов в виде микроэмульсии приводит к заметной экономии расхода реагентов по сравнению со стандартным режимом подачи и значительно повышает выход чистого угля. Об уменьшении расхода реагентов и снижении количества золы в готовом угольном концентрате в случае применения жирных кислот в виде эмульсии при обратной флотации угольной мелочи отмечено в работе [13]. При введении реагентов ДТАВ и дизельного топлива в соотношении 1:2 в виде МЭ извлечение угля в концентрат возрастает [14]. Подача неионогенных собирателей в виде двойной эмульсии при флотационном обогащении окисленного угля позволяет значительно снизить расходы маслосодержащих реагентов без потери качества концентрата [15]. При флотации угольных шламов введение собирателей в виде МЭ не только снижает суммарный расход реагентов [16, 17], но и повышает скорость флотации [18].

При флотационном обогащении железных руд изучается влияние подачи реагентов в виде микроэмульсии как собирателей, так и депрессоров на эффективное разделение минералов железа и пустой породы. Так, подача реагентов-депрессоров в форме МЭ в тестах по микрофлотации даже

при низких концентрациях реагентов позволяет успешно отделить гематит от кварца [19]. А эффективность применения реагентов собирателей в виде наноэмульсий при микрофлотации гематита и кварца в модифицированной трубке Холлимонда в сравнении с подачей реагентов в виде микроэмульсий значительно выше [20]. Применение реагента собирателя додециламина (ДДА) в составе микроэмульсии «вода в масле», где в качестве масляной фазы использован керосин, при обратной флотации железной руды позволило получить магнетитовый концентрат с содержанием железа 68,54 %, доля SiO_2 при этом составила 3,60 % [21].

Известны примеры применения МЭ при обогащении руд цветных металлов. Так, для повышения флотиремости молибденита использовали микроэмульсию, в состав которой входят нонил-фенол этоксилированный 10/NP-10 («Laurenthall Enterprises», Китай), пентанол («Merk», Германия), метилизобутилкарбинол («Merk», Германия), едкий натр и серная кислота (регуляторы pH, производства «Kemio», Китай), а также дизельное топливо. При подаче реагентов в виде МЭ во флотационную пульпу извлечение молибденита в пенный продукт составило 93,21 %, что выше в сравнении с применением дизельного топлива (90,18 %) [22]. Введение в реагентный режим микроэмульсии, состоящей из 20 % AR27 от «Custafloat» (США), собирателя на основе композиции различных жирных кислот, мыл и сульфатов), 55 % мазута и 25 % воды при флотационном обогащении фосфатных руд позволило повысить качество готовых флотоконцентратов [23].

При обогащении полиметаллических сульфидных руд разработка оптимального реагентного режима флотации, позволяющего максимально полно извлекать ценные компоненты, является одной из приоритетных задач. В настоящей работе проведена оценка эффективности применения обратной микроэмульсии на основе керосина и ксантогената в сравнении с традиционной подачей реагентов при флотации сульфидов свинца и цинка.

Материалы и методы исследований

Исходные образцы для исследований

Для флотационных тестов были использованы образцы свинцового концентрата (состава Pb — 64,7 %, Zn — 3,91 %, Fe — 7,85 %) и цинкового

концентрата (Zn — 51,57 %, Pb — 2,94 %, Fe — 9,62 %). Минеральный состав последнего представлен сфалеритом (78,7 %), галенитом (3,4 %) и породными минералами — кварцем (в пределах 8 %) и сидеритом (до 9 %), а свинцовый концентрат состоит из галенита (74,7 %), сфалерита (5,8 %), сидерита (8,7 %), пирита (4,8 %) и кварца (в пределах 6 %). Крупность частиц свинцового концентрата — 80 % класса —0,071 мм, цинкового — 90 % класса —0,071 мм. Условно образцы концентратов приняты за мономинеральные фракции галенита и сфалерита.

Также были проведены опыты на исходной свинцово-цинковой руде, химический состав которой представлен следующими элементами, %:

Pb.....	8,93	Fe	2,09
Zn	1,67	CaO.....	1,40
S.....	4,27	MgO.....	1,55
SiO_2	38,62	P_2O_5	0,11
Fe_2O_3	1,70	K_2O	0,43
TiO_2	0,12	Na_2O	0,17
Al_2O_3	2,08	CO_2	13,3
FeO	20,73		

Основными рудными минералами в ней являются галенит, церрусит, пирротин, пирит и сфалерит, а также в незначительных количествах (до 0,05 %) отмечены смитсонит и арсенопирит. Из порообразующих минералов преобладают сидерит, анкерит, кварц. На долю кальцита и хлорита приходится по 3 %, биотита — 1,3 %, также в небольших количествах присутствуют мусковит, ярозит и глинистое вещество.

Подготовка образцов свинцового и цинкового концентратов к тестам по флотации заключалась в непродолжительном мокром измельчении проб в течение 2 мин в лабораторной шаровой мельнице (рольганг) со стальными шарами при соотношении Т : Ж : Ш = 1 : 0,5 : 8 для обновления поверхности. Флотационные тесты на образцах проводились по схеме с дробным съемом пенных продуктов: в первые 2 мин флотации с интервалом 15 с, в последующие — 30 с. Общее время флотации составило 3,5 мин.

Исходную свинцово-цинковую руду измельчали до крупности питания во флотации 65 % класса —0,074 мм. Коллективная флотация осуществлялась на механической флотомашине в камере объемом 0,5 л и продолжалась до оконча-

ния минерализации пены. При измельчении для активации свинцовых и цинковых минералов добавляли 200 г/т сульфида натрия, остальные реагенты подавали в камеру флотомашин (в зависимости от условий опытов дозировали обратную эмульсию, бутиловый ксантогенат калия (БКК) и пенообразователь Т-92). Продукты коллективной флотации анализировали на содержание свинца и цинка.

Приготовление обратной микроэмульсии

Для флотационных исследований применяли ОМЭ типа «вода в масле». Ее состав был выбран на основании результатов, представленных в [24]. Соотношение основных реагентов: БКК : керосин : НПАВ подбиралось опытным путем и составило 2 : 4,7 : 1. Для удаления негативного действия осмотического давления при приготовлении ОМЭ в качестве добавок к основным реагентам использовали казеин, перевод которого в активную растворимую форму осуществляли с помощью сернистого натрия. Для стабилизации ОМЭ предварительно провели эксперименты по подбору поверхностно-активного вещества. При тестировании 5 вариантов ПАВ ионогенного и неионогенного составов наиболее перспективным оказался неионогенный ПАВ. Жидкость, полученная при смешивании реагентов, была прозрачной и обладала требуемой устойчивостью.

Микроэмульсию готовили следующим образом. В стеклянном цилиндре смешивали 5 г БКК, 45 мл дистиллированной воды, 0,05 г сернистого натрия и 0,1 г казеина. Полученный раствор отстаивали в течение 1–2 ч до полного растворения всех реагентов. Затем во втором стеклянном цилиндре к 7 мл керосина добавляли 1,5 мл НПАВ и 3 мл раствора собирателя (с казеином и сернистым натрием). Полученную эмульсию дозировали во флотационную камеру для контактирования с пульпой и последующей флотации.

Фазовое поведение полученной 3-компонентной реагентной системы БКК–керосин–НПАВ удобнее всего представить с помощью тройной фазовой диаграммы Винзора [25, 26], иллюстрирующей образование соответствующих фаз — водной, масляной и ПАВ (рис. 1). Первая значительная площадь (гель) образуется при содержании керосина до 35 % и различных количествах НПАВ и БКК. Вторая зона (раствор)

формируется при низком содержании солилизатора (менее 10 %), что объясняется полным растворением НПАВ в дисперсионной среде — керосине. Третья область (эмульсия) имеет место при содержании НПАВ менее 10 % и характеризуется ярко выраженной нестабильностью системы, которая возникает из-за недостаточного количества НПАВ для связывания внутренней фазы — раствора БКК. Площадь, находящаяся в центре треугольника, является микроэмульсией, полученной при описанных выше расходах реагентов.

Получение коллоидной системы из указанных реагентов косвенно подтвердилось наличием эффекта Тиндаля при исследовании ОМЭ (рис. 2, а, пробирка 2), который проявляется как возникновение светлого конуса на темном фоне при пропускании сфокусированного светового пучка сбоку через стеклянную кювету с плоскопараллельными стенками, заполненную коллоидным раствором. При прохождении лазера через колбу с истинным раствором следа света не обнаруживается (рис. 2, а, пробирка 1). С использованием анализатора частиц Zetasizer Nano ZS («Malvern Panalytical», Великобритания) установлено, что до 95 % от общего объема частиц ОМЭ имеют размер 12,38 нм (рис. 2, б).

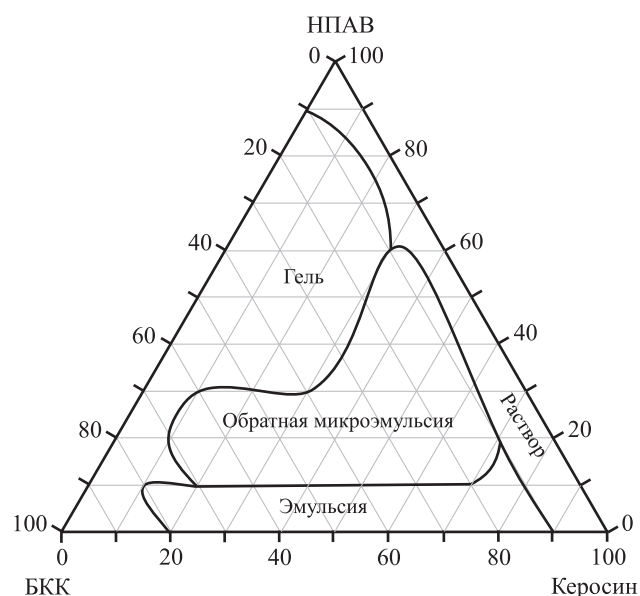


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая фазы, полученные при различных концентрациях компонентов системы 10 %-ный раствор БКК–керосин–НПАВ

Fig. 1. Diagram showing phases obtained at different concentrations of components of 10% PBX-kerosene-NSA solution system

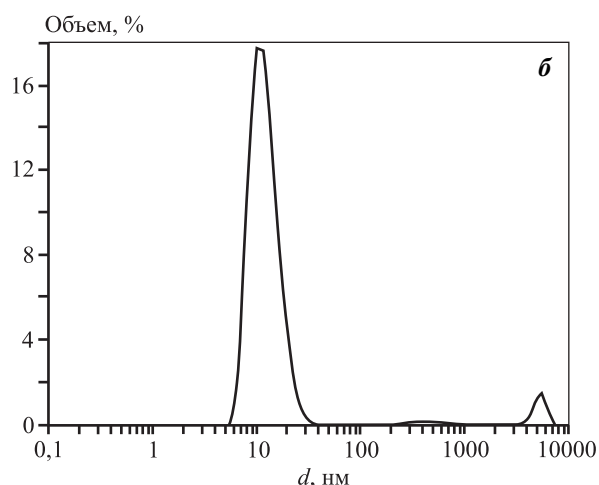
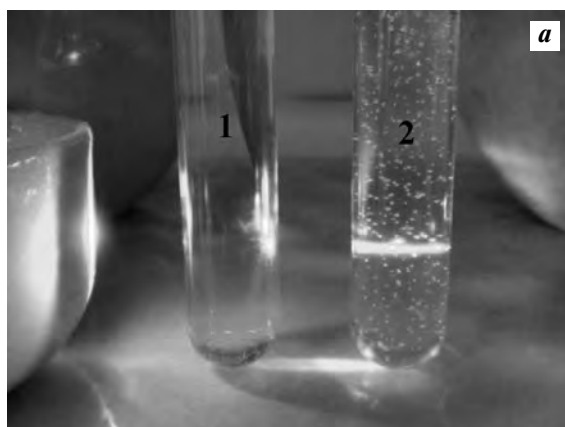


Рис. 2. Характеристики исследуемой обратной микроэмульсии

a – эффект Тиндалля для ОМЭ (пробирка 2); *б* – размеры частиц ОМЭ

Fig. 2. Properties of the inverse microemulsion under study

a – Tyndall effect for IME (Tube 2); *б* – IME particle sizes

Результаты экспериментов и их обсуждение

Флотация сульфидов свинца и цинка из образцов концентратов с использованием ОМЭ

В тестах на образцах концентратов Pb и Zn изучали 3 варианта подачи реагентов: ОМЭ + + пенообразователь, только ОМЭ и ксантогенат + пенообразователь. Расход ОМЭ в тестах составлял 0,1 мл, в качестве пенообразователя применяли Т-92 (50 г/т), дозировка БКК в составе ОМЭ и при традиционной подаче собирателя составила 25 г/т. Во время флотации на образце цинкового концентрата в качестве активатора поверхности подавали медный купорос с расходом 100 г/т. Для оценки влияния введения реагентов на показатели флотационного процесса (извлечение, скорость флотации) осуществляли дробный сьем пенного продукта. Обработку полученных результатов флотации проводили по формуле

$$k = \ln \left(\frac{1}{1 - \varepsilon} \right), \quad (1)$$

где k — коэффициент скорости флотации, отн. ед., ε — извлечение ценного компонента в концентраты при флотации монофракции, доли ед.

При флотации мономинеральных фракций извлечение ценного компонента в концентрат

равно его выходу и определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $m_{\text{п}}$ — масса пенного продукта, г; $m_{\text{исх}}$ — масса исходной пробы, г.

В проведенных нами флотационных тестах на образцах свинцового и цинкового концентратов с содержанием галенита 74,7 % и сфалерита 78,7 %, выход концентрата принят как извлечение.

На основании результатов дробной флотации построены зависимости коэффициента скорости флотации от времени для сульфидов свинца и цинка (рис. 3). Доставка реагентов к поверхности минеральной фракции в форме ОМЭ по сравнению с традиционной последовательной подачей собирателей и пенообразователей способствует увеличению скорости флотации указанных сульфидов при перефлотации одноименных концентратов. При этом ее повышение наблюдается даже в случае, когда в пульпу не добавляли пенообразователь.

Следует отметить и рост извлечения ценного компонента в пенный продукт, которое для галенита составило 19,71 %, для сфалерита — 82,14 %, с применением в реагентном режиме ОМЭ и пенообразователя. В случае подачи только обратной эмульсии суммарное извлечение Pb достигло 17,36 %, а Zn — 65,36 %. При традиционной подаче во флотационную камеру бутилового ксантогената

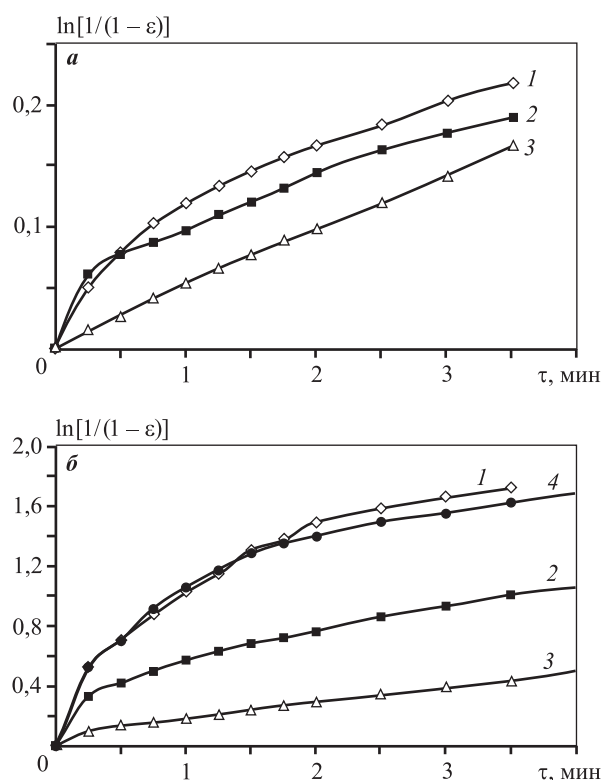


Рис. 3. Влияние реагентных режимов на скорость флотации сульфидов свинца (а) и цинка (б)

1 – ОМЭ + Т-92, 2 – ОМЭ, 3 – БКК + Т-92, 4 – CuSO_4 + ОМЭ + Т-92

Fig. 3. Effect of reagent modes on the flotation rate of lead (a) and zinc (b) sulfides

1 – IME + T-92, 2 – IME, 3 – PBX + T-92, 4 – CuSO_4 + IME + T-92

калия и пенообразователя суммарное извлечение галенита составило только 15,46 %, а сфалерита — 39,19 %.

Повышение извлечения ценных компонентов в концентрат в случае введения только одной ОМЭ в сравнении с традиционной подачей собирателя и пенообразователя можно объяснить тем, что керосин, входящий в состав композиции ОМЭ, помимо собирательных свойств улучшает показатели флотационной пены и ее оптимальную устойчивость [27]. Следует отметить повышенную селективность действия ОМЭ на флотацию цинка в сравнении со свинцом: при одном и том же расходе микроэмульсии коэффициент скорости флотации сульфидов цинка больше в 7,8 раза, чем сульфидов свинца. В случае применения ОМЭ в реагентном режиме прирост извлечения в суммарный цинковый концентрат также выше в сравнении со свинцовым — 16,78 % против 1,9 %.

Повышение технологических показателей в случае применения собирателей в форме ОМЭ в сравнении с традиционной подачей реагентов можно объяснить следующим преимуществами: нахождение ксантогената внутри масляной фазы обеспечивает его сохранность и отсутствие образования побочных продуктов при взаимодействии с компонентами пульпы. При использовании ОМЭ типа «вода в масле», по нашему мнению, закрепление реагентов осуществляется в следующем порядке. В первую очередь на минеральной поверхности адсорбируется керосин за счет сил Ван-дер-Ваальса. В момент соударения капли ОМЭ с минеральной поверхностью происходит высвобождение ионогенного собирателя (ксантогената) и образуется устойчивое трудно-растворимое соединение с катионами металла на поверхности извлекаемого минерала за счет хемосорбции.

Флотация свинцово-цинковых руд с применением ОМЭ

Полученные в результате тестов на свинцово-цинковой руде данные по скорости флотации подтверждают эффективность применения реагентов в виде ОМЭ в сравнении с классической подачей реагентов при одном и том же расходе собирателя (рис. 4): помимо увеличения скорости флотации отмечается повышение извлечения ценных компонентов в коллективный концентрат — свинца до 90,55 %, цинка до 91,39 %, без добавления пенообразователя (см. таблицу).

Установлено, что в опытах с применением традиционной подачи реагентов степень concentra-

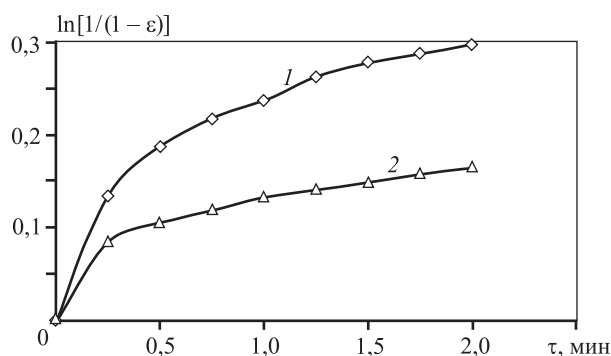


Рис. 4. Влияние подачи реагентов ОМЭ (1) и БКК + Т-92 (2) на скорость флотации свинцово-цинковой руды

Fig. 4. Effect of IME (1) and PBX + T-92 (2) reagent feeding on lead-zinc ore flotation rate

Результаты коллективной флотации свинцово-цинковой руды

Results of lead-zinc ore bulk flotation

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Реагенты
		Pb	Zn	Pb	Zn	
Коллективный концентрат	25,81	36,91	28,08	90,55	91,39	ОМЭ
Хвосты	74,19	1,34	0,91	9,45	8,61	
Исходная руда	100	10,52	7,93	100	100	
Коллективный концентрат	20,37	36,55	17,81	79,72	52,8	БКК – 25 г/т Т-92 – 50 г/т
Хвосты	79,63	1,79	2,8	20,28	47,2	
Исходная руда	100	9,34	6,87	100	100	

ции по свинцу составила 3,91, по цинку — 2,59. Доставка реагентов к минеральной поверхности в форме микроэмульсии обеспечивает степень концентрации по Pb на уровне 3,51, а по Zn — 3,54, что заметно выше в сравнении с предыдущим экспериментом. При этом также растет содержание цинка в коллективном пенном продукте в опытах с применением ОМЭ, а качество свинца в концентрате остается на прежнем уровне. О перспективности применения ОМЭ также свидетельствует повышение извлечения свинца и цинка в коллективный концентрат на 10,83 % и 38,59 % соответственно по сравнению с традиционным вариантом подачи флотореагентов (собиратель + пенообразователь).

Заключение

В результате проведенных флотационных тестов на образцах свинцового и цинкового концентратов, а также на полиметаллической свинцово-цинковой руде установлено, что реагентная обработка пульпы на основе ОМЭ позволяет снизить общий расход реагентов, обеспечивает повышение скорости флотации минералов свинца и цинка как из одноименных образцов концентратов, так и из исходной свинцово-цинковой руды в коллективный концентрат, а также приводит к росту извлечения ценных компонентов в пенные продукты флотации в сравнении с традиционной подачей реагентов. За одно и то же время флотации в случае классической формы подачи собирателя и пенообразователя во флотационную камеру суммарное извлечение галенита из образца свинцового концентрата составило 15,46 %, а сфалерита из цинкового концентрата — 39,19 %. При введении реагентов в пульпу в виде ОМЭ без пенообразователя суммарное из-

влечение Pb в пенный продукт достигло 17,36 %, а Zn — 65,36 %.

Прирост извлечения свинца в коллективный концентрат при использовании обратной микроэмульсии в операции коллективной флотации на свинцово-цинковой руде составил 10,8 %, а цинка — 38,6 % в сравнении с традиционной схемой подачи реагентов.

Образование устойчивой пены при введении только ОМЭ во флотационную пульпу (даже без пенообразователя) создается за счет наличия керосина в составе микроэмульсии, который помимо собирательных обладает пенообразующими свойствами, что позволяет исключить пенообразователь из реагентной смеси без снижения технологических показателей.

Введение реагентов в виде ОМЭ в сравнении с классической подачей обеспечивает повышенную селективность к минералам цинка. Извлечение Zn из цинкового концентрата в пенный продукт при одном и том же расходе ОМЭ и времени флотации выше (16,78 %), чем Pb из образца свинцового концентрата (1,9 %).

Работа выполнена в рамках проекта № 0287-2021-0014.

Acknowledgments. *The research was carried out as part of Project № 0287-2021-0014.*

Литература/References

1. Lotter N.O., Bradshaw D. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. No. 11-13. P. 945–951. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.03.011.
2. Игнаткина В.А. Механизм взаимодействия сочетаний собирателей с поверхностью разделяемых минералов. В сб.: *Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного*

- и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Матер. Междунар. совещ. (г. Верхняя Пышма, 19—24.09.2011). Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2011. С. 146—149.
- Ignatkina V.A. Mechanism of interaction of combinations of collectors with the surface of separated minerals. In: *Novye tekhnologii obogashcheniya i kompleksnoi pererabotki trudnoobogatimogo prirodnogo i tekhnogenного mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya 2011): Materialy Mezhdunarodnogo soveshchaniya* (Verkhnyaya Pyshma, Sept. 19—24, 2011). Yekaterinburg: Fort Dialog-Iset, 2011. P. 146—149 (In Russ.).
3. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технологическая оценка эффективного применения композиций сульфгидрильных и оксигидрильных собирателей при флотации сульфидных и окисленных руд. В сб.: *Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2010): Матер. Междунар. совещ. (г. Казань, 13—18.09.2010). М., 2010. С. 25—29.*
Bocharov V.A., Ignatkina V.A. Technological evaluation of the effective use of compositions of sulfhydryl and oxyhydryl collectors in the flotation of sulfide and oxidized ores. In: *Nauchnye osnovy i sovremennye protsessy kompleksnoi pererabotki trudnoobogatimogo mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya 2010): Materialy Mezhdunarodnogo soveshchaniya* (Kazan, Sept. 13—18, 2010). Moscow, 2010. P. 25—29 (In Russ.).
 4. Zhang W., Cao J., Wu S., Sun W., Feng Z., Gao Z. Synthesis of selective heteroatomic collectors for the improved separation of sulfide minerals. *Separ. Purif. Technol.* 2022. Vol. 287. Art. 120563. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120563.
 5. Paul B.K., Moulik S.P. Microemulsions: An overview. *J. Dispers. Technol.* 1997. Vol. 18. No. 4. P. 301—367. DOI: 10.1080/01932699708943740.
 6. Moulik S.P., Paul B.K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998. Vol. 78. P. 99—195. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00063-3.
 7. Wennerström H., Söderman O., Olsson U., Lindman B. Macroemulsions versus microemulsions. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1997. Vol. 123-124. P. 13—26. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03848-4.
 8. Дербина А.А., Пирогов А.В., Каргин И.Д., Шпигун О.А. Применение микроэмульсий типа «вода в масле» в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии и в качестве экстрагентов для извлечения полярных веществ. *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. No. 10. С. 1102—1108.
Derbina A.A., Pirogov A.V., Kargin I.D., Shpigun O.A. Application of water-in-oil microemulsions in microemulsion electrokinetic chromatography and as extractants for the extraction of polar substances. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 2015. Vol. 70. No. 10. P. 1102—1108 (In Russ.).
 9. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Лундман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
Holmberg K., Jensson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. Moscow: BINOM: Laboratoriya znanii, 2007 (In Russ.).
 10. McClements D.J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft. Matter.* 2012. Vol. 8. No. 6. P. 1719—1729.
 11. Huang Y.-J., Yates M.Z. Copper etching by water-in-oil microemulsions. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. No. 281. P. 215—220. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.02.041.
 12. Hussin A.M. Ahmed, Jan Drzymala. Upgrading difficult-to-float coal using microemulsion. *Miner. Metallurg. Proces.* 2012. Vol. 29. No. 2. P. 88—96.
 13. Shen L., Wang H., Guo B., Wang H. The application of fatty acids emulsions in thermal coal reverse flotation. *Int. J. Coal. Preparat. Util.* 2015. Vol. 36. P. 163—173. DOI:10.1080/19392699.2015.1069279.
 14. Zhang R., Xia Y., Guo F., Sun W., Cheng H., Xing Y., Gui X. Effect of microemulsion on low-rank coal flotation by mixing DTAB and diesel oil. *Fuel.* 2020. Vol. 260. Art. 116321. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116321.
 15. Lu Y., Wang X., Liu W., Li E., Cheng F., Miller J.D. Dispersion behavior and attachment of high internal phase water-in-oil emulsion droplets during fine coal flotation. *Fuel.* 2019. Vol. 253. P. 273—282. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.05.012.
 16. Zhu X., He M., Zhang W., Wei H., Lyu X., Wang Q., You X., Li L. Formulation design of microemulsion collector based on Gemini surfactant in coal flotation. *J. Clean. Product.* 2020. Vol. 257. Art. 120496. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120496.
 17. Li L., Lu X., Qiu J., Liu D. Effect of microemulsified collector on froth flotation of coal. *J. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* 2013. Vol. 113. P. 877—880.
 18. Zhu X., Wei H., Hou M., Wang Q., You X., Li L. Thermodynamic behavior and flotation kinetics of an ionic liquid microemulsion collector for coal flotation. *Fuel.* 2020. Vol. 262. Art. 116627. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116627.
 19. Paula Romyne de Moraes Cavalcante Neitzke, Tereza N. Castro Dantas, M. Carlenise P.A. Moura, Antônio E. Clark Peres, Afonso Avelino Dantas Neto. Depressants in nanoemulsion systems applied to quartz and hematite

- microflotation. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8(6). P. 5529—5535. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.09.021.
20. Maria Carlenise P.A. Moura, Afonso Avelino Dantas Neto, Antonio Eduardo C. Peres, Paula Romyne M.C. Neitzke, Tereza Neuma de Castro Dantas. Microemulsions and nanoemulsions applied to iron ore flotation. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8 (3). P. 2978—2986. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.05.005.
21. Qiao X., Liu A., Li Z., Fan J., Fan P., Fan M. Preparation and properties of dodecylamine microemulsion for the flotation of quartz and magnetite. *Miner. Eng.* 2021. Vol. 164. Art. 106821. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106821.
22. You X., Li L., Lyu X. Flotation of molybdenite in the presence of microemulsified collector. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2017. Vol. 53(1). P. 333—341.
23. Ahmed H.A.M., Aljuhani M.S., Drzymala J. Flotation after a direct contact of flotation reagents with carbonate particles. Pt. 1. Model investigations. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 49(2). P. 713—723.
24. Кондратьева А.А., Брагин В.И. Повышение эффективности флотации свинцово-цинковых руд с использованием бинарных реагентов. В сб. *Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2013)*: Матер. Междунар. совещ. (г. Томск, 16—19.09.2013). Томск: Изд-во ТПУ, 2013. С. 203—206.
25. Kondratieva A.A., Bragin V.I. Improving the efficiency of flotation of lead-zinc ores using binary reagents. In: *Innovatsionnye protsessy kompleksnoi i glubokoi pererabotki mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya 2013)*: Materialy Mezhdunarodnogo soveshchaniya (Tomsk, Sept. 16—19, 2013). Tomsk: TPU, 2013. P. 203—206 (In Russ.).
26. Georgieva A., Panayotova K., Bogdanov B., Stefanov Z. Microemulsions — properties, application and perspectives. *Sci. Technol.* 2012. Vol. 2. No. 4. P. 1—5.
27. Lawrence M.J., Rees G.D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Adv. Drug. Del. Rev.* 2012. Vol. 64. P. 175—193. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.018.
28. Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Шевчук В.В. Влияние аполярных реагентов на качественно-количественные показатели флотации желваковых руд. *Химия и технология неорганических веществ.* 2013. No. 3. С. 123—130.
29. Mozheiko F.F., Potkina T.N., Goncharik I.I., Shevchuk V.V. Influence of apolar reagents on qualitative and quantitative indicators of flotation of nodular ores. Chemistry and technology of inorganic substances. *Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv.* 2013. No. 3. P. 123—130 (In Russ.).