

## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАТОНКИХ СУЛЬФИДОВ И ФЛОТОАКТИВНОСТЬ МИНЕРАЛОВ

© 2017 г. В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Д.Д. Аксенова, А.А. Каюмов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 18.04.16 г., подписана в печать 15.06.16 г.*

Изложены результаты экспериментальных исследований электрокинетического потенциала (ЭКП) ультратонких сульфидов (халькопирит, теннантит, галенит, сфалерит, пирит, пирротин); флотуемости мономинеральных фракций сульфидов флотационной крупности ( $-0,1 + 0,05$  мм) в механической флотомашине; флотуемости шламов ( $-0,041 + 0,010$  мм) в трубке Халлимонта с адсорбцией в условиях беспенной флотации. Приведена методика подготовки ультратонких порошков и сульфгидрильных собирателей к измерению ЭКП. Изучены ЭКП поверхности частиц минералов и нерастворимых форм сульфгидрильных собирателей в диапазоне pH от 2,0 до 12,5 (кислая среда создавалась с использованием  $H_2SO_4$ , щелочная – NaOH или  $Ca(OH)_2$ ) – были получены разные результаты ЭКП сульфидов для среды гидроксида натрия и извести. В среде NaOH при  $pH > 9,5$  у всех сульфидов значения ЭКП отрицательные; в среде  $Ca(OH)_2$  при  $pH > 11$  они имеют положительные ЭКП (1–18 мВ); у халькопирита ЭКП положительны в исследованном диапазоне  $pH_{Ca(OH)_2} = 9,0 \div 12,5$ . Установлены значения точки нулевого заряда: в среде серной кислоты и гидроксида натрия – для халькопирита ( $pH = 6,5$  и  $8,8$ ), теннантита ( $pH = 3,0$ ), сфалерита ( $pH = 5,1$  и  $6,4$ ), пирита ( $pH = 3,1$  и  $8,9$ ) и пирротина ( $pH = 7,0$ ); в известковой среде – для теннантита и сфалерита ( $pH = 12,0$ ), галенита ( $pH = 11,2$ ), пирита ( $pH = 9,5$  и  $11,2$ ), пирротина ( $pH = 9,5$  и  $12,1$ ). Измерения ЭКП ультратонких частиц сульфидов позволяют уточнить механизм взаимодействия сульфгидрильных собирателей с сульфидами, связать неселективное извлечение шламов сульфидов в высокощелочной известковой среде с вкладом электростатической составляющей при адгезии ультратонких частиц сульфидов на пузырьках и их механическим выносом в пенный продукт.

**Ключевые слова:** флотация, сульфиды, электрокинетический потенциал, точка нулевого заряда (изоэлектрическая точка), механизм действия, халькопирит, теннантит, галенит, сфалерит, пирит, пирротин.

**Игнаткина В.А.** – докт. техн. наук, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья (ОПИ) НИТУ МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.

**Бочаров В.А.** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: woda@mail.ru.

**Аксенова Д.Д.** – инженер Центра ресурсосберегающих технологий переработки минерального сырья НИТУ МИСиС. E-mail: jokime@rambler.ru.

**Каюмов А.А.** – аспирант кафедры ОПИ НИТУ МИСиС. E-mail: maliaby\_92@mail.ru.

**Для цитирования:** Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Аксенова Д.Д., Каюмов А.А. Электрокинетический потенциал поверхности ультратонких сульфидов и флотоактивность минералов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-4-12.

*Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Aksenova D.D., Kayumov A.A.*

### **Zeta potential of ultrafine sulfide surface and floatability of minerals**

The paper shows the results obtained in experimental studies of zeta potential of ultrafine sulfides (chalcopyrite, tennantite, galena, sphalerite, pyrite, pyrrhotite); floatability of mono-mineral flotation grade sulfide fractions ( $-0,1 + 0,05$  mm) in the mechanical flotation cell; floatability of sludges ( $-0,041 + 0,010$  mm) in the Hallimond tube with adsorption under foamless flotation conditions. The method for preparation of ultrafine powders and sulfhydryl collectors for zeta potential measurement is provided. The paper studies zeta potential of mineral particle surface and insoluble forms of sulfhydryl collectors in the pH range from 2,0 to 12,5 (acidic medium was prepared using  $H_2SO_4$ , alkali medium was prepared using NaOH or  $Ca(OH)_2$ ). The obtained zeta potentials of sulfides were different for sodium hydroxide and lime media. In NaOH medium at  $pH > 9,5$  zeta potential values of all sulfides were negative; in  $Ca(OH)_2$  medium at  $pH > 11$  they had positive zeta potential values (1–18 mV); chalcopyrite zeta potential values are positive in the studied range  $pH_{Ca(OH)_2} = 9,0 \div 12,5$ . Isoelectric points were identified for chalcopyrite ( $pH = 6,5$  and  $8,8$ ), tennantite ( $pH = 3,0$ ), sphalerite ( $pH = 5,1$  and  $6,4$ ), pyrite ( $pH = 3,1$  and  $8,9$ ) and pyrrhotite ( $pH = 7,0$ ) in sulfuric acid and sodium hydroxide medium; for tennantite and sphalerite ( $pH = 12,0$ ), galena ( $pH = 11,2$ ), pyrite ( $pH = 9,5$  and  $11,2$ ), pyrrhotite ( $pH = 9,5$  and  $12,1$ ) in lime medium. Measurements of zeta potential values of ultrafine sulfide particles make it possible to define more exactly the mechanism of interaction

between sulfhydryl collectors and sulfides, associate non-selective extraction of sulfide sludges in high-alkali lime medium with the electrostatic component contribution during adhesion of ultrafine sulfide particles on bubbles and their mechanical removal to the froth.

**Keywords:** flotation, sulfides, zeta potential, isoelectric point, mechanism of action, chalcopyrite, tennantite, galena, sphalerite, pyrrhotite.

**Ignatkina V.A.** — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials (EPM&TRM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: woda@mail.ru.

**Bocharov V.A.** — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of EPM&TRM, NUST «MISIS». E-mail: woda@mail.ru.

**Aksenova D.D.** — engineer of Centre «Resource-saving technology of processing of mineral raw materials», NUST «MISIS». E-mail: jokime@rambler.ru.

**Kayumov A.A.** — postgraduate student, Department of EPM&TRM, NUST «MISIS». E-mail: maliaby\_92@mail.ru.

**Citation:** Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Aksenova D.D., Kayumov A.A. Elektrokineticheskii potentsial poverkhnosti ul'tratonkikh sul'fidov i flotoaktivnost' mineralov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 4–12.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-4-12.

## Введение

От физико-химического состояния поверхности минералов зависит успех образования флотокомплекса «пузырек—частица». Состояние внутренней обкладки двойного электрического слоя влияет на специфическую адсорбцию собирателей; во внешней обкладке могут адсорбироваться все ионы, присутствующие в растворе. Достижение изоэлектрической точки (ИЭТ) либо точки нулевого заряда (ТНЗ) на поверхности минерала позволяет закрепляться собирателю в молекулярной форме для компенсации избытка поверхностной энергии. Особенно важна величина электрокинетического потенциала (ЭКП) для силикатных и оксидных минералов, на которых адсорбция собирателей зависит от заряда поверхности [1–7].

Исследованиями [8] при измерении потенциала протекания продемонстрировано, что температура и давление оказывают влияние на ЭКП несulfидных минералов. Его значение с ростом температуры уменьшается: для кварца — на 2,3 мВ/°С; каолинита — 0,96 мВ/°С, кальцита — 2,1 мВ/°С. При повышении давления величина ЭКП на кварце растет, для каолинита, напротив, снижается, а для кальцита — увеличивается начиная с определенного давления. Использование метода измерения электрокинетического потенциала протекания позволило установить влияние различных электролитов (NaCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) на величину ЭКП каолинита, монтмориллонита и кварца. Для электролитов, склонных к гидролизу, при взаимодействии с породными минералами выявлены две точки ТНЗ — первая характерна для адсорб-

ции ионов на минералах, а вторая соответствует адсорбции гидроксидной формы полиэлектролитов [9].

Согласно теории Б.В. Дерягина [10], возникновение расклинивающего давления при взаимодействии фаз связано с поверхностными силами разной природы (электростатическими, молекулярными, гидрофобными), которые действуют в тонком поверхностном слое (пленке) между двумя граничащими фазами. Электростатическая и молекулярная поверхностные силы играют важную роль в процессах агрегирования тонких минеральных частиц; при образовании флотокомплекса минерала и пузырька приоритетны гидрофобная и электростатическая силы. Молекулярные силы стабилизируют тонкую пленку воды между газовой и твердой фазами, поскольку молекулярная составляющая расклинивающего давления имеет положительные значения; необходимо преодоление молекулярной составляющей энергетического барьера для образования флотокомплекса [10].

Исследование электрокинетического потенциала ультратонкого галенита позволило определить, что максимальное его извлечение наблюдается в области pH = 1,5÷4,0, когда дзета-потенциал находится в диапазоне  $\xi = 0 \div 25$  мВ. При pH > 10 значение ЭКП снижается до –40 мВ, что согласуется с уменьшением извлечения галенита в концентрат [11].

Дзета-потенциалы сульфидов меди (халькозин, ковеллин, халькопирит, борнит, энаргит и теннантит) измерены в зависимости от pH, в том числе в окислительных условиях. Авторы исследований

связывают изменение дзета-потенциала с гидролизом гидроксида меди в поверхностном слое сульфидов. В окислительных условиях теннантит имеет две ТНЗ при  $\text{pH} = 6,0$  и  $11,2$ , в то время как халькопирит имеет одну ТНЗ при  $\text{pH} = 9$ . Приведен следующий ряд окисления: халькозин > теннантит > энаргит > борнит > ковеллин > халькопирит [12].

Для пирита ТНЗ соответствует  $\text{pH} = 6,0$ ; в области  $\text{pH} < 6$  значение ЭКП положительно [13, 14].

Исследования ЭКП применяют для изучения механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью сульфидов. Так, в работе [15] представлены результаты исследований взаимодействия этилового, пропилового и бутилового ксантогенатов с пиритом методами измерения электрокинетического потенциала, адсорбции и оценки количества  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе. Авторы [15] утверждают, что при адсорбции бутилового ксантогената на пирите он окисляется до дисульфида, а  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливается до  $\text{Fe}^{2+}$ , при этом уменьшается ЭКП и растет гидрофобность поверхности.

Результаты исследований показали незначительное влияние пенообразователей при концентрациях, которые используются во флотации, на величину ЭКП пузырьков воздуха, которые получены диспергированием ультразвуком, при этом заряд пузырьков отрицательный [16].

Методом электрофореза изучено влияние флокулянтов разных типов в области  $\text{pH} = 2\div 12$  на величину ЭКП пузырьков газа при напорной флотации. Установлено, что анионные, неионогенные и амфотерные флокулянты повышают отрицательный заряд пузырьков, при этом ТНЗ соответствует  $\text{pH} = 2$ . Катионные полиэлектролиты обеспечивают положительный заряд пузырьков газа в диапазоне  $\text{pH} = 2\div 8$  и ТНЗ при  $\text{pH} = 8$  [17].

Измерение электрокинетического потенциала играет определяющую роль при подборе флокулянтов и коагулянтов [18].

Таким образом, измерение ЭКП поверхности сульфидов с целью уточнения механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью сульфидов с последующим образованием флотокомплекса остается актуальным.

## Материалы и методы исследований

Для изучения ЭКП твердой фазы использованы ультратонкие порошки сульфидов: галенит ( $\text{PbS}$ ),

халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), теннантит ( $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и пирротин ( $\text{FeS}$ ).

Во флотационных исследованиях в трубке Халлимонда применяли сульфиды крупностью  $-41+10$  мкм ( $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 100$ ), в механической флотомашине — крупностью  $-100+50$  мкм ( $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 20$ ). Предварительно сульфиды подвергались специальной щелочной обработке [19].

В качестве сульфгидрильных собирателей использовали бутиловый ксантогенат (ЧДА) — бутКх, О-изопропил-N-метилтионокарбамат — ИТК (активность 92 %), Аэро 5100 (Cytex), представляющий собой смесь длинноцепочечных тионокарбаматов.

Для проведения измерений ЭКП ультратонких порошков сульфидов их помещали в подготовленные растворы при соотношении  $\text{T} : \text{Ж}$ , равном  $1 : 2000$ . Диапазон  $\text{pH}$  изменяли от 2 до 12,5: кислая среда создавалась серной кислотой, щелочная — гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ) или известковым молоком ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) для разных задач исследований. Крупность частиц в кювете составляла  $2\text{--}4$  мкм в зависимости от плотности минерала.

ЭКП сульфидов были определены с помощью анализатора «Malvern Nano-ZEN 3600» — брали среднее значение из 3 измерений.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости ЭКП сульфидов от  $\text{pH}$  среды, полученной использованием серной кислоты и гидроксида натрия. Видно, что положительные значения ЭКП наблюдаются у пирита в области  $\text{pH} = 3,1\div 8,9$ , халькопирита — при  $\text{pH} = 6,5\div 8,8$ , теннантита — при  $\text{pH} < 3$ .

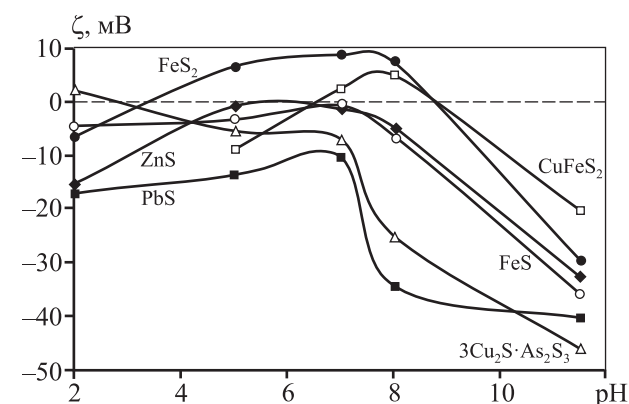


Рис. 1. Влияние  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $\text{pH}_{\text{NaOH}}$  на величину ЭКП ультратонких сульфидов

Таблица 1

Экспериментальные значения  $pH_{H_2SO_4}$  и  $pH_{NaOH}$  сульфидов, соответствующие ТНЗ

Сульфид	ТНЗ-1	ТНЗ-2
Халькопирит	6,5	8,8
Теннантит	3,0	—
Сфалерит	5,1	6,4
Галенит	—	—
Пирит	3,1	8,9
Пирротин	7,0	—

У других сульфидов значения ЭКП отрицательны. Ультратонкий галенит имеет отрицательные ЭКП во всем диапазоне pH, анионы поверхности галенита конкурируют с ионами гидроксония ( $H_3O^+$ ).

В табл. 1 представлены значения pH среды  $H_2SO_4$  и NaOH, соответствующие точке нулевого заряда.

Согласно данным рис. 1 и табл. 1, в диапазоне  $pH = 2,0 \div 11,5$  халькопирит, сфалерит, пирит имеют две точки ТНЗ. В области  $pH_{NaOH} > 9$  значения ЭКП всех сульфидов отрицательны. При длительном хранении образцов (1 мес.) в щелочной среде величины ЭКП поверхности ультратонких частиц сульфидов изменились на положительные за счет поверхностных окислительно-восстановительных реакций.

В работе [20] показана возможность флотации теннантита сочетанием малополярного сульфгидрильного собирателя Аэро 5100 и бутилового ксантогената в высокощелочной известковой среде, поэтому были проведены серии измерений ЭКП ультратонких сульфидов, помещенных в водные растворы с различным pH, зависящим от добавок известкового молока (рис. 2).

В известковой среде зависимости ЭКП сульфидов от pH отличаются от результатов, полученных в щелочной среде, создаваемой NaOH (см. рис. 1). Наблюдается закономерное повышение ЭКП поверхности всех сульфидов при  $pH > 11$  (см. рис. 2). Наибольшее положительное значение потенциала при  $pH_{Ca(OH)_2} = 12,5$  имеют пирротин ( $\zeta = +19,1$  мВ), халькопирит ( $\zeta = +15,5$  мВ) и пирит ( $\zeta = +13,9$  мВ). У сфалерита и теннантита одна ТНЗ, которая регистрируется при  $pH_{Ca(OH)_2} = 12$ .

В табл. 2 приведены значения ТНЗ при величинах pH известковой среды.

В известковой среде сульфиды железа имеют

Таблица 2

Экспериментальные значения  $pH_{Ca(OH)_2}$  сульфидов, соответствующие ТНЗ

Сульфид	ТНЗ-1	ТНЗ-2
Халькопирит	—	—
Теннантит	12,0	—
Сфалерит	12,0	—
Галенит	11,2	—
Пирит	9,5	11,2
Пирротин	9,5	12,5

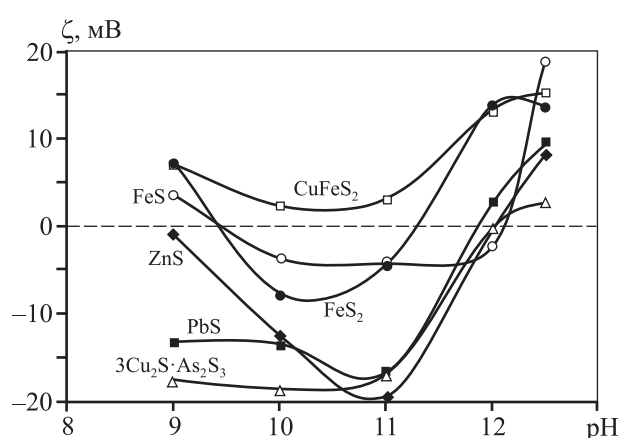


Рис. 2. Влияние известковой среды на величину ЭКП сульфидов

2 точки ТНЗ, у халькопирита ЭКП положительны во всем диапазоне pH.

Перемешивание в стакане на магнитной мешалке теннантита в известковой среде при  $pH = 12$  в течение 10 мин привело к незначительному снижению ЭКП с  $+0,06$  до  $-0,46$  мВ; при том же времени кондиционирования в камере флотационной машины при аэрации значение ЭКП составило  $+0,1$  мВ. Таким образом, изменение условий кондиционирования теннантита в высокощелочной известковой среде практически не влияет на величину ЭКП, а его значение, близкое к нулю, позволяет предположить возможность физической адсорбции молекулярной формы сульфгидрильного собирателя.

Положительность ЭКП поверхности сульфидов может быть следствием адсорбции катионных форм кальция (рис. 3).

Ионное состояние суспензии извести определено на основе констант растворимости малорастворимых соединений [21]:

$$PP_1 = [\text{CaOH}^+][\text{OH}^-],$$

следовательно, растворимость равна

$$P_1 = \sqrt[1+1]{\frac{PP_1}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{PP_1},$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{CaOH}^+] = P_1;$$

$$PP_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2,$$

и растворимость определяется как

$$P_2 = \sqrt[2+1]{\frac{PP_2}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{PP_2}{4}},$$

$$[\text{OH}^-] = 2P_2,$$

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-],$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{PP_2}{10^{2(\text{pH}-14)}}.$$

Сульфгидрильные собиратели относятся к мягким кислотам Льюиса, поэтому не могут образовывать соединения с жесткими сопряженными основаниями [22]. Но в области ТНЗ потенциально возможна адсорбция малополярных сульфгидрильных собирателей. Негативный факт смещения ЭКП в область нулевого заряда поверхности в высокощелочной известковой среде всех сульфидов способствует неселективному агрегированию шламистых частиц. Создаются условия снижения контрастности технологических свойств между сульфидами меди и сульфидами железа, сфалерита, приводящего к механическому выносу шламистых частиц в пену [23].

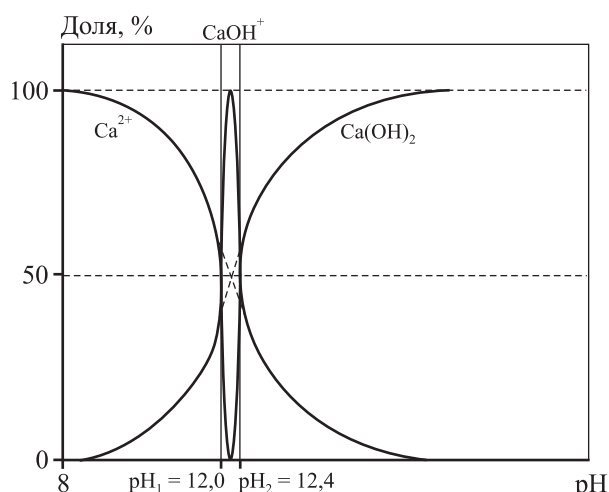


Рис. 3. Диаграмма состояния  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Растворы бутКх и ИТК при концентрации  $10^{-4}$  моль/л имеют малые положительные значения ЭКП в кислой среде (при  $\text{pH} = 2,4$  — соответственно  $+0,4$  и  $+9,6$  мВ) и достаточно отрицательные — в щелочной (при  $\text{pH}_{\text{NaOH}} = 7,6$  — соответственно  $-24,3$  и  $-21,7$  мВ), что указывает на наличие нерастворимых форм собирателя в широком диапазоне pH.

При помещении навески сульфидов в индивидуальные растворы бутилового ксантогената или ИТК с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л наблюдается изменение ЭКП сульфидов по сравнению с величиной ЭКП в водных растворах. Например, при нахождении халькопирита в растворе бутилового ксантогената при  $\text{pH}_{\text{NaOH}} = 8,0$  значение ЭКП  $\text{CuFeS}_2$  снизилось с  $+5,11$  до  $-4,4$  мВ, что возможно при изменении состава внешнего диффузионного слоя и является следствием адсорбции ксантогенатионов. В тех же условиях для ИТК величина ЭКП  $\text{CuFeS}_2$  изменилась незначительно и составила  $+7,39$  мВ. Косвенно этот факт может быть подтверждением существования независимых активных центров адсорбции ИТК и бутКх на халькопирите. ЭКП ультратонкого сфалерита в растворах бутилового ксантогената и ИТК при  $\text{pH}_{\text{NaOH}} = 8$  снизился с  $-4,6$  мВ до  $-18,4$  и  $-19,0$  мВ соответственно.

При исходном  $\text{pH}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 12$  величина ЭКП сульфидов в растворе бутилового ксантогената меняется в зависимости от его исходной концентрации (рис. 4).

С повышением концентрации бутилового ксантогената ЭКП поверхности сфалерита, теннантита и галенита имеют отрицательные значения, что косвенно указывает на закрепление анион-

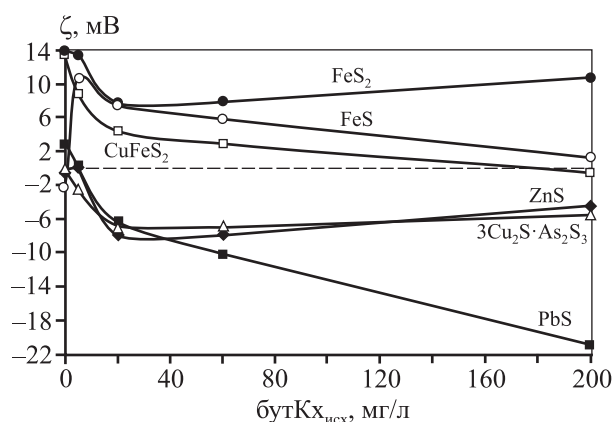


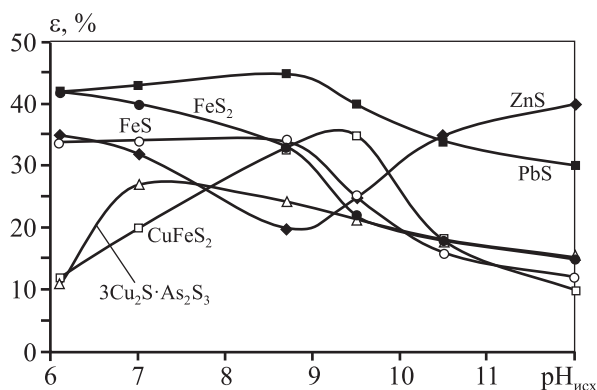
Рис. 4. Зависимости ЭКП ультратонких сульфидов от исходной концентрации бутилового ксантогената при  $\text{pH}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 12$

ной формы бутилового ксантогената. ЭКП халькопирита, пирротина и пирита снижаются незначительно, оставаясь в положительной области значений, — можно предположить, что анионы бутилового ксантогената слабо конкурируют с катионными формами извести.

Известно, что во флотационной системе присутствуют ультратонкие частицы минералов, но основной флотационной крупностью для сульфидов является класс  $-74+10$  мкм.

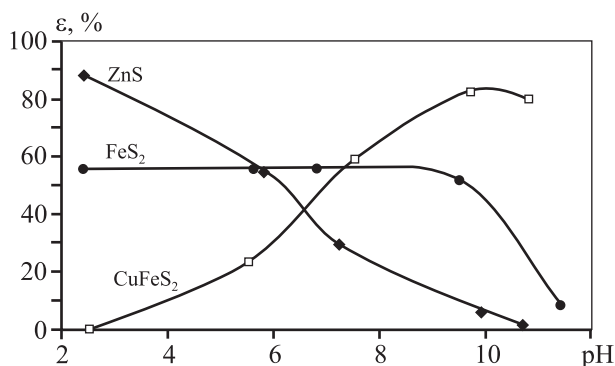
На рис. 5 приведены зависимости извлечения сульфидов (метод беспенной флотации) сульфидов бутиловым ксантогенатом от исходного pH. Значение pH создавалось с помощью NaOH.

Как видно из рис. 5, с повышением щелочности среды флотиремость практически всех сульфидов



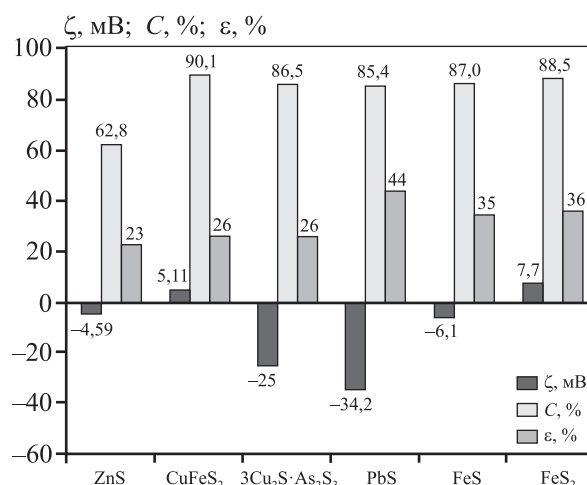
**Рис. 5.** Зависимости извлечения сульфида в концентрат от исходного  $pH_{NaOH}$  в трубке Халлимонда

Крупность сульфидов составляла  $-41+10$  мкм  
Исходная концентрация бутилового ксантогената —  $10^{-4}$  моль/л  
Время перемешивания — 10 мин;  $T:Ж = 1:100$



**Рис. 6.** Зависимости извлечения сульфидов в концентрат от pH (NaOH или  $H_2SO_4$ ) в механической флотомашине

Крупность минералов составляла  $-0,1+0,05$  мм (предварительная щелочная обработка); исходная концентрация бутилового ксантогената —  $10^{-4}$  моль/л; время перемешивания — 10 мин;  $T:Ж = 1:10$



**Рис. 7.** Сводная диаграмма относительной адсорбции бутилового ксантогената в условиях флотации в трубке Халлимонда на сульфидах и величины ЭКП ультратонких частиц ( $-4$  мкм) при исходном  $pH_{NaOH} = 8,0$

Крупность минералов составляла  $-41+10$  мкм  
Исходная концентрация бутилового ксантогената —  $10^{-4}$  моль/л  
Время перемешивания — 10 мин

фидов снижается, за исключением природно-активированного катионами меди сфалерита.

На рис. 6 представлены результаты пенной флотации сульфидов флотационной крупности. Видно, что неактивированный катионами меди сфалерит снижает свою флотационную активность с ростом щелочности среды. В работе [24] показана закономерность роста флотоактивности сфалерита в присутствии вторичных сульфидов меди, а также с ростом pH пульпы.

На рис. 7 приведена сводная диаграмма следующих показателей: ЭКП ( $\zeta$ , мВ), относительная адсорбция бутилового ксантогената ( $C$ , %) и извлечение мономинерала в концентрат ( $\epsilon$ , %) в трубке Халлимонда при исходном  $pH_{NaOH} = 8$ .

Результаты извлечения и относительной адсорбции бутилового ксантогената получены с одной навески; данные ЭКП приведены для ультратонких частиц. Как видно из рис. 7, бутиловый ксантогенат при  $pH_{NaOH} = 8$  обеспечивает наиболее высокое извлечение галенита ( $\epsilon = 44$  %) и сульфидов железа ( $\epsilon = 35+36$  %). Извлечения теннантита, халькопирита и природно-активированного катионами меди сфалерита близки ( $\epsilon = 23+26$  %). Относительная адсорбция бутилового ксантогената на халькопирите ( $C = 90,1$  %) и пирите ( $C = 88,5$  %) выше, чем на других сульфидах, что может в какой-то мере быть связано с поло-

жительным ЭКП поверхности минерала и электростатической составляющей при адсорбции собирателей. С другой стороны, наиболее высокое извлечение галенита соотносится с наибольшим отрицательным значением ЭКП. Косвенно подтверждается известная гипотеза об отличии активных центров адсорбции бутилового ксантогената на галените (гипотеза Д.А. Шведова о сульфитно-сульфатных центрах [1]), что возможно и для теннантита. Наши исследования показали, что адсорбция бутилового ксантогената на галените и теннантите в условиях беспенной флотации описывается уравнением Фрейндлиха для неоднородной поверхности при ее среднем заполнении:  $A = 10^{-3,7} \cdot C^{0,45}$  на галените и  $A = 10^{-4,4} \cdot C^{0,4}$  на теннантите. При прочих равных условиях адсорбция бутилового ксантогената на теннантите меньше, чем на галените.

Таким образом, исключительно по величине ЭКП нельзя сделать вывод о потенциальной фло-тоактивности сульфида. Следует провести комплекс экспериментальных исследований ЭКП поверхности сульфидов, которые позволят уточнить механизм действия собирателя.

## Выводы

1. Установлено, что зависимости ЭКП поверхности сульфидов от pH разные для среды гидроксида натрия и извести. В высокощелочной известковой среде, по сравнению с NaOH, заряд поверхности ультратонких частиц пирита и халькопирита меняется на положительный, а для сфалерита, пирротина и теннантита становится близок к ТНЗ.

2. Получены значения ТНЗ в среде серной кислоты или гидроксида натрия — для халькопирита (pH = 6,5 и 8,8), теннантита (pH = 3,0), сфалерита (pH = 5,1 и 6,4), пирита (pH = 3,1 и 8,9) и пирротина (pH = 7,0), которые сопоставимы с данными известных работ. В известковой среде ТНЗ соответствуют у теннантита и сфалерита величине pH = 12,0; у галенита — pH = 11,2; для пирита — pH = 9,5 и 11,2; пирротина — pH = 9,5 и 12,1.

3. Высокий положительный заряд поверхности сульфидов железа в высокощелочной известковой среде способствует неселективному закреплению частиц сульфидов на пузырьке и механическому выносу шламов. В присутствии бутилового ксантогената положительная величина ЭКП поверхности сульфидов железа сохраняется.

4. Измерения ЭКП позволяют уточнить механизм действия сульфгидрильных собирателей и определить диапазон pH для потенциальной физической адсорбции молекулярной формы сульфгидрильных собирателей.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-17-00393).*

## Литература

1. *Класен В.И., Мокроусов В.А.* Введение в теорию флотации. М.: Госгортехиздат, 1959. С. 232—238.
2. *Сорокин М.М.* Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. М.: МИСиС, 2011. С. 95—99.
3. *Mao L., Yoon R.-H.* Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles // *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 171—181.
4. *Fuerstenau D.W., Pradip.* Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 114—115. P. 9—26. DOI: 10.1016/j.cis.2004.08.006.
5. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2007. No. 4. С. 4—20.
6. *Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е.* Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
7. *Абрамов А.А.* Флотационные методы обогащения. М.: МГУ, 2008.
8. *Rodriguez K., Araujo M.* Temperature and pressure effects on zeta potential values of reservoir minerals // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 300. P. 788—799. DOI: 10.1016/j.cis.2006.04.030.
9. *Kaya A., Yukselen Y.* Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals // *Can. Geotechnical J.* 2005. Vol. 42. No. 5. P. 1280—1289. DOI: 10.1139/t05-048.
10. *Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Шехурев Д.В.* Основы обогащения руд. М.: Альтекс, 2003. С. 115—130.
11. *Prestidge C.A.* Rheological investigation of ultrafine galena particle slurries under flotation-related condition // *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 241—254.
12. *Fullston D., Fomasiero D., Ralston J.* Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999. Vol. 146 (1-3). P. 113—121. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00725-0.
13. *Mermillod-Blondin R., Kongolo M., de Donato R., Benzazoua M., Barres O., Bussiere B., Aubertin M.* Pyrite flota-



- tion with xanthate under alkaline conditions — application to environmental desulfurization // Centenary of flotation symposium (Brisbane, QLD, 6–9 June 2005). P. 683–692.
14. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite, pyrite // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 145. P. 97–100.
  15. López Valdivieso A., Sánchez López A.A., Song S. On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface // *Int. J. Miner. Process.* 2005. Vol. 77. No. 3. P. 154–164.
  16. Elmahdy A.M., Mirnezami M., Finch J.A. Zeta potential of air bubbles in presence of froths // *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 89. Iss. 1–4. P. 40–43.
  17. Oliveira C., Rubio J. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique // *Int. J. Miner. Process.* 2011. Vol. 98. P. 118–123. DOI:10.1016/j.minpro.2010.10.006.
  18. Технические записки по проблемам воды (Фирма Дегремон). М.: Стройиздат, 1983. Т. 1. С. 61–69.
  19. 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: 10.1134/S1062739149050146.
  20. Ягудина Ю.П. Разработка и обоснование параметров комбинированной технологии переработки теннантитсодержащих руд медно-колчеданных месторождений Урала: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Магнитогорск: МГТУ, 2015. <http://www.mgtu.ru/dokumenty/finish/549-yagudina-yuliya-radikovna/3803-avtoreferat-yagudinoj-yu-r.html> (дата обращения: 01.04.2016).
  21. Михайлов В.А., Сорокина О.В., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н. Химическое равновесие. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.
  22. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. С. 208–211.
  23. Рябой В.И., Шендерович В.А., Кречетов В.П. Применение аэрофлотов при флотации руд // Обогащение руд. 2005. No. 6. С. 43–44.
  24. Игнаткина В.А., Боcharов В.А. Особенности флотации разновидностей сульфидов меди и сфалерита колчеданных руд // *Горн. журн.* 2014. No. 12. С. 75–79.
  2. Sorokin M.M. Flotatsionnye metody obogashcheniya. Khimicheskie osnovy flotatsii [Chemical essentials of flotation]. Moscow: MISIS, 2011. P. 95–99.
  3. Mao L., Yoon R.-H. Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles. *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 171–181.
  4. Fuerstenau D.W., Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 114–115. P. 9–26. DOI: 10.1016/j.cis200408.006.
  5. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P. Konkuriyushchie predstavleniya v rabotakh po pennoi flotatsii i perspektivy ikh primeneniya dlya podbora reagentov [The competing representations in works on froth flotation and prospects of their application for selection of reagents]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2007. No. 4. P. 4–20.
  6. Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E. Elektrokhimiya sul'fidov. Teoriya i praktika flotatsii [Electro-chemistry of sulfides. Theory and practice of flotation]. Moscow: Rudak i metally, 2008.
  7. Abramov A.A. Flotatsionnye metody obogashcheniya [Flotation methods of ore-dressing]. Moscow: MGGU, 2008.
  8. Rodriguez K., Araujo M. Temperature and pressure effects on zeta potential values of reservoir minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 300. P. 788–799. DOI: 10.1016/j.cis2006.04030.
  9. Kaya A., Yukselen Y. Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. *Can. Geotechnical J.* 2005. Vol. 42. No. 5. P. 1280–1289. DOI: 10.1139/t05-048.
  10. Samygin V.D., Filippov L.O., Shekhirev D.V. Osnovy obogashcheniya rud [Basics of ore-dressing]. Moscow: Alteks, 2003. P. 115–130.
  11. Prestidge C.A. Rheological investigation of ultrafine galena particle slurries under flotation-related condition. *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 241–254.
  12. Fullston D., Fomasiero D., Ralston J. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999. Vol. 146 (1-3). P. 113–121. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00725-0.
  13. Mermillod-Blondin R., Kongolo M., de Donato R., Benzazoua M., Barres O., Bussiere B., Aubertin M. Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions — application to environmental desulfurization. In: *Centenary of flotation symposium* (Brisbane, QLD, 6–9 June 2005). P. 683–692.
  14. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite, pyrite. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 145. P. 97–100.

## References

1. Klassen V.I., Mokrousov V.A. Vvedenie v teoriyu flotatsii [Introduction in flotation science]. Moscow: Gosgortekhnizdat, 1959. P. 232–238.



15. López Valdivieso A., Sánchez López A.A., Song S. On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface. *Int. J. Miner. Process.* 2005. Vol. 77. No. 3. P. 154–164.
16. Elmahdy A.M., Mirnezami M., Finch J.A. Zeta potential of air bubbles in presence of froths. *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 89. Iss. 1–4. P. 40–43.
17. Oliveira C., Rubio J. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique. *Int. J. Miner. Process.* 2011. Vol. 98. P. 118–123. DOI:10.1016/j.minpro.2010.10.006.
18. Tekhnicheskie zapiski po problemam vody [Technical notes on water problems]. Moscow: Stroiizdat, 1983. Vol. 1. P. 61–69.
19. 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: 10.1134/S1062739149050146.
20. Yagudina Yu.R. Razrabotka i obosnovanie parametrov kombinirovannoi tekhnologii pererabotki tennantitsoderzhashchikh rud medno-kolchedannykh mestorozhdenii Urala [Development and justification of parameters of the combined technology of Ural fields' tennantite-containing and copper-pyrite ores processing]: Abstract of the dissertation of PhD. Magnitogorsk: MGTU, 2015. URL: <http://www.mgtu.ru/dokumenty/finish/549-yagudina-yuliya-radikovna/3803-avtoreferat-yagudinoj-yu-r.html> (accessed: 01.04.2016).
21. Mikhailov V.A., Sorokina O.V., Savinkina E.V., Davydova M.N. Khimicheskoe ravновесие [Chemical balance]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2008.
22. Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. Organicheskaya khimiya. Chast' I [Organic chemistry. Part I]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2009. P. 208–211.
23. Ryaboi V.I., Shenderovich V.A., Krechetov V.P. Primene-nie aeroflotov pri flotatsii rud [Using aeroflots for ore-dressing]. *Obogashchenie rud.* 2005. No. 6. P. 43–44.
24. Ignatkina V.A., Bocharov V.A. Osobennosti flotatsii raznovidnostei sul'fidov medi i sfalerita kolchedannykh rud [Features of flotation of various copper sulfides and sphalerite pyrite ores]. *Gornyi zhurnal.* 2014. No. 12. P. 75–79.