

УДК: 622.765.06

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-3-11

## ВЫБОР СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ УПОРНЫХ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2015 г. В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 14.04.14 г., подписана в печать 22.04.14 г.*

Проведен анализ методов выбора селективных собирателей. Приведена методика расчета показателей абсолютной жесткости, абсолютной электроотрицательности, реакционной способности соединений. Выявлено соответствие между результатами теоретических расчетов реакционной способности сульфидрильных собирателей и экспериментальными результатами адсорбции, флотации сульфидрильными собирателями мономинеральных фракций халькопирита, галенита, пирита. Прогноз собирательной активности на основе расчетов осложнен особенностями химического состава природных сульфидов, дефектностью поверхности, связанными с генезисом минералов руды в месторождении. На основе теоретических и экспериментальных исследований выделены дитиофосфаты и тионокарбаматы как основные компоненты селективных композиций собирателей для флотации колчеданных руд цветных металлов. Комплексом адсорбционных исследований в условиях беспенной флотации, анализом ИК-спектров МНПВО концентратов беспенной флотации показано, что неоптимальное соотношение слабоактивных по отношению к пириту компонентов приводит к значительному увеличению флотуемости пирита. При доли неионогенного собирателя в композиции менее 40–60 % возрастают суммарная сорбция компонентов сочетания сульфидрильных собирателей и флотуемость пирита. Сформулирован механизм действия, который определяет селективность действия композиций сульфидрильных собирателей при флотации сульфидов.

**Ключевые слова:** флотация, сульфиды, селективные сульфидрильные собиратели, адсорбция, константы, расчет, эксперимент, механизм действия.

Methods of selection of selective collectors are analyzed. The procedure of calculation of characteristics of absolute rigidity, absolute electronegativity, and reaction ability of compounds is presented. The correspondence between the results of theoretical calculations of the reaction ability of sulfhydryl collectors and experimental results of adsorption and flotation of monomineral fractions of chalcopyrite, galenite, and pyrite by sulfhydryl collectors is revealed. The prediction of the collecting activity based on calculations is complicated by the features of the chemical composition of natural sulfides and defectiveness of the surface associated with the genesis of ore minerals in the deposit is revealed. Dithiophosphates and thionocarbamates are isolated as main components of selective compositions of collectors for flotation of pyrite ores of nonferrous metals based on theoretical and experimental investigations. It is shown by the complex of adsorption investigations in conditions of nonfrothing flotation and analysis of the IR frustrated total internal reflection (FTIR) spectra of concentrates of nonfrothing flotation that the nonoptimal ratio of components weakly active relative to pyrite leads to a considerable increase in pyrite floatability. Sorption of components of the sulfhydryl collector and pyrite floatability increase with the fraction of a nonionogenic collector in the composition lower than 40–60%. The action mechanism, which determines the action selectivity of sulfhydryl collectors during the flotation of sulfides, is determined.

**Keywords:** flotation, sulfides, selective sulfhydryl collectors, adsorption, constants, calculation, experiment, action mechanism.

### Введение

Вовлечение в переработку упорного минерального сульфидного сырья, которое характеризуется неравномерной вкрапленностью рудных минералов и тонким взаимопроращением рудных и породных минералов, повышенным содержанием пирита, пирротина, наличием их разных генераций, разнообразием и непостоянством минеральных форм

меди, присутствием разных модификаций сфалерита, при одновременном возрастании требований к товарным концентратам, требует разработки новых технологических режимов флотации [1].

Сульфидные минералы обладают близкими технологическими свойствами, поэтому использование селективных реагентных режимов и прежде

*Игнаткина В.А. — докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.*

*Бочаров В.А. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры.*

Таблица 1

**Классификация методов выбора селективных собирателей**

Расчетные	Экспериментальные
Произведения растворимости малорастворимых соединений собирателей с катионами металлов, входящих в кристаллическую структуру разделяемых минералов [3]	Потенциометрические исследования осаждения катионов металлов сульфгидрильными собирателями [4]
Значение электродных потенциалов электродов второго рода [4]	Потенциометрические исследования изменений значений электродных потенциалов минеральных электродов в растворе собирателя [5]
Расчет энергии Гиббса на основе констант малорастворимых соединений, который указывает на химическое сродство между катионом металла и анионом сульфгидрильного собирателя [3]	Контактный метод (измерение методом индукции) [6]
Квантомеханические (квантохимические): – расчет с использованием специальных программ квантохимического расчета; – полуэмпирические расчеты на основании энергетических характеристик атомов, входящих в состав молекул [7, 8]	Релаксационные характеристики растворов собирателей [9] Измерение краевого угла смачивания [10] Поверхностное давление пленки собирателя [11] Флотация (беспенная и пенная) [6]

всего сульфгидрильных собирателей по-прежнему актуально. На состояние поверхности сульфидных минералов значительное влияние оказывают окислительно-восстановительные процессы, протекающие в жидкой фазе пульпы [2]. Наиболее часто для целенаправленного изменения свойств поверхности сульфидных минералов применяют именно реагентные режимы, реже — электрохимическую обработку пульпы, другие физические воздействия. Собиратели отвечают за повышение гидрофобности поверхности минералов. В этой связи все большее значение приобретает выбор собирателей, способствующих увеличению контрастности поверхностных свойств разделяемых минералов.

Существуют следующие экспериментальные и расчетные методы предварительного выбора селективных собирателей: см. табл. 1.

Расчет химического сродства по изменению энергии Гиббса ограничен доступностью справочных данных по применяемым ионогенным собирателям. Широко известны термодинамические константы малорастворимых соединений тяжелых металлов с сульфгидрильными собирателями с разными солидофильными группами, но с этиловым углеводородным радикалом, установленные исследованиями под руководством И.А. Каковского [3]. Для неионогенных малополярных соединений данные по константам устойчивости «металл—лиганд» в справочной литературе отсутствуют [4, 12, 13].

Популярные в последнее время квантохимические расчеты, выполняемые в нашей стране под руководством П.М. Соложенкина [7], А.В. Куркова [14], Н.Л. Медяник [15] и др., имеют свои ограничения в области создания адекватных изучаемым системам моделей. Во флотационной системе помимо молекул органических соединений участвует минерал, имеющий неоднородный химический состав и дефектность поверхности, что значительно влияет на реакционную способность; взаимодействие собирателя и минерала протекает в воде, которая изменяет состояние реагентов и поверхность минералов. Развитие квантохимического подхода ограничивается современным уровнем машинного ресурса и доступностью программного обеспечения.

К наиболее простым в реализации относятся потенциометрические методы, которые позволяют соотнести экспериментальные данные как при исследовании валентно-насыщенных соединений (для контроля используют ионоселективные электроды), так и при взаимодействии с сульфидными минералами (минеральные электроды). Тем не менее реализация потенциометрических методов требует наличия специальных приборов для выполнения комплекса исследований, ионоселективных или минеральных электродов [4].

Наиболее традиционным является применение флотационных методов для проведения прямых экспериментов на мономинеральных фракциях

методом беспенной флотации с помощью трубки Халлимонда или пенной флотации (лабораторные механические флотомашин). Возможно определение времени индукции пузырька воздуха к минералу в растворе собирателя на контактном приборе [6].

Использование принципа Пирсона для качественной классификации минералов и собирателей с целью прогноза их потенциального взаимодействия при флотации впервые было предложено А.В. Глембоцким [16], а затем привлечено для описания механизма взаимодействия окисленных минералов и оксигидрильных собирателей А.В. Курковым [14]. В настоящее время расчет показателей абсолютной жесткости и абсолютной электроотрицательности может быть выполнен с применением широкодоступных данных по потенциалам ионизации, сродству к электрону, что позволяет спрогнозировать потенциальную химическую активность взаимодействия через степень перекрывания орбиталей сопряженных «кислотно-основных пар» [14, 16, 17].

Катионы металлов, относящиеся к жестким кислотам, образуют комплексы в основном с О-донорными лигандами, в то время как мягкие кислоты — с Р, S-донорными. N-донорные лиганды занимают промежуточное положение. Жесткость оснований изменяется в том же порядке, что и электроотрицательность [18–20].

Мягкие кислоты и основания (сульфидные минералы и сульфгидрильные собиратели) склонны к образованию преимущественно ковалентных связей, жесткие кислоты и основания (окисленные минералы и оксигидрильные собиратели) — преимущественно ионных связей (например, наиболее жесткая кислота — флюорит).

Адсорбционные исследования взаимодействия собирателей с поверхностью минералов играют важную роль в установлении механизма взаимодействия флотационных реагентов с минералами, в том числе с сульфидами [6, 21].

Интересные результаты получают при постановке экспериментов *in situ* как при тонких физико-химических исследованиях, так и в условиях микрофлотации [22].

Целью данной работы является анализ расчетных и экспериментальных данных, соотношение результатов теоретических исследований собирательной активности и экспериментальных данных адсорбции в разных условиях.

## Методы и материалы исследований

Теоретические исследования включают расчеты показателей абсолютной жесткости ( $\eta$ ) сульфгидрильных собирателей и сульфидного неорганического соединения, абсолютной электроотрицательности ( $\chi$ ), степени перекрывания зарядов ( $\Delta N$ ) от основания «*b*» (сульфгидрильный собиратель) к кислоте «*a*» (сульфид), реакционной способности ( $\psi$ ) сульфгидрильных собирателей, проведенные по следующим формулам [19, 20]:

$$\eta = (I - A)/2,$$

$$\chi = (I + A)/2,$$

$$\Delta N = \frac{\chi_a - \chi_b}{\eta_a + \eta_b},$$

$$\psi = \chi/\eta,$$

где  $I$  — энергия ионизации, эВ;  $A$  — сродство к электрону, эВ.

Адсорбционные исследования собирателей на сульфидах проведены в статических условиях и в условиях беспенной флотации при отношении Т : Ж = 1 : 100 (0,5 г минерала в 50 мл раствора собирателя соответствующей концентрации); время перемешивания на магнитной мешалке — 25 мин; исходная величина рН = 8,5÷8,7 соотносится с достаточно хорошей флотиремостью всех сульфидных минералов; крупность минералов составляла –44 + 10 мкм.

Использованы следующие сульфгидрильные собиратели: этиловый ксантогенат, бутиловый ксантогенат, изобутиловый дитиофосфат, О-изопропил-N-метилтиокарбамат (ИТК), диэтилдитиокарбамат (ДЭДК); чистота реагентов — не ниже марки ХЧ.

Концентрации сульфгидрильных собирателей контролировали на UV-VIS-NIR-спектрофотометре «Cary 6000» с применением специальной программы «Calibration». Величину адсорбции определяли по разнице концентраций реагента в исходном растворе и в фильтрате по завершении опыта.

В табл. 2 приведены характеристики исследованных минералов, элементный состав установлен с помощью РФА на спектрофотометре «Shimadzu XRF-1800». Удельную поверхность сульфидных минералов определяли методом БЭТ (низкотемпературная адсорбция азота) на анализаторе «Nova».

Таблица 2  
Основные характеристики образцов сульфидных мономинералов

Минерал	Крупность, мкм	Элементный состав, мас. %						Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Тип проводимости
		Cu	Fe	Zn	Pb	S	Другие примеси		
Пирит 1	–44 + 10	0,01	45,46	Отс.	Отс.	54,50	0,62	0,440	<i>n, p</i>
Пирит 2	–44 + 10	0,10	45,81	Отс.	0,20	51,70	2,19	0,379	<i>n, p</i>
Халькопирит	–44 + 10	32,29	28,65	0,38	0,71	36,79	1,18	0,367	<i>n</i>
Сфалерит	–44 + 10	0,11	5,58	53,55	1,17	33,20	6,39	0,864	<i>p</i>
Галенит	–44 + 10	0,13	0,69	1,17	82,2	11,40	4,41	0,520	<i>n</i>

Таблица 3  
Результаты расчета «мягких» кислот и оснований

Соединение	$\eta$ , эВ	$\chi$ , эВ	$\psi$	$\Delta N$				
				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCSS	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCSS	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCSS	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> OOPSS	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCSNHCH <sub>3</sub> (ИТК)
FeS	3,89	5,23	1,34	–0,1648	–0,1512	–0,1646	–0,1655	–0,1651
FeS <sub>2</sub>	4,18	5,35	1,28	–0,1480	–0,1344	–0,1474	–0,1485	–0,1483
CuFeS <sub>2</sub>	3,75	5,29	1,41	–0,1609	–0,1470	–0,1606	–0,1616	–0,1613
ZnS	4,40	5,48	1,25	–0,1321	–0,1184	–0,1311	–0,1324	–0,1324
PbS	3,64	5,25	1,44	–0,1670	–0,1531	–0,1668	–0,1677	–0,1674
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCSS	5,82	6,83	1,17					
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCSS	5,59	6,79	1,21					
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> OOPSS	5,72	6,82	1,19					
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCSS	5,57	6,66	1,19					
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCSNHCH <sub>3</sub> (ИТК)	5,80	6,83	1,18					

На основании результатов измерений зондовым методом величин ТЭДС сульфидов определен тип проводимости их образцов.

Смешанный (*n, p*) тип проводимости пирита является типичным для колчеданных руд Уральского региона, что значительно затрудняет подавление данного типа пирита и селективную флотацию сульфидов цветных металлов.

### Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 3 приведены результаты расчета абсолютной жесткости, абсолютной электроотрицательности в мягкой сопряженной паре по вышеуказанным формулам. Заметим, что по абсолютной жесткости и реакционной способности целесообразно сравнивать неорганические и органические соединения как независимые между собой системы. Среди

неорганических сульфидов наиболее мягкой кислотой является сульфид свинца, а наиболее жесткой — сульфид цинка. Среди неорганических сульфидных соединений (см. табл. 3) наиболее высокой реакционной способностью ( $\psi$ ) обладают сульфид свинца (1,44) и медный колчедан (1,41), наименьшей — сульфид цинка (1,25). Согласно расчетным данным по рассматриваемым собирателям, бутиловый ксантогенат — наиболее реакционноспособное соединение. Теоретически наибольшая степень переноса заряда соответствует взаимодействию сульфгидрильных собирателей с сульфидом свинца.

Результаты расчетов согласуются с известными данными практики, что наиболее флотационно-активным сульфидом является галенит. Вместе с тем подобные теоретические расчеты целесообразно применять на предварительном этапе исследований по выбору собирателей, поскольку электронное строение природных минералов значительно отли-

чается от их химической структурной формулы неорганического соединения.

На рис. 1—3 приведены изотермы адсорбции сульфгидрильных собирателей, полученные в статических условиях.

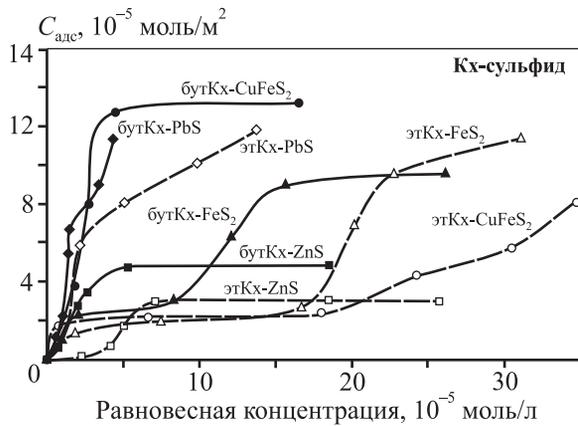


Рис. 1. Изотермы адсорбции ксантогенатов на сульфидных минералах

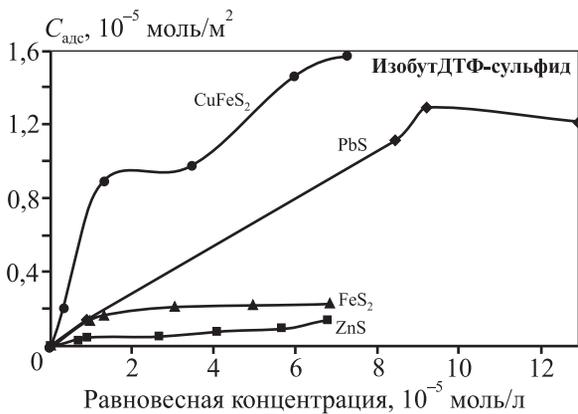


Рис. 2. Изотермы адсорбции изобутилового дитиофосфата на сульфидных минералах

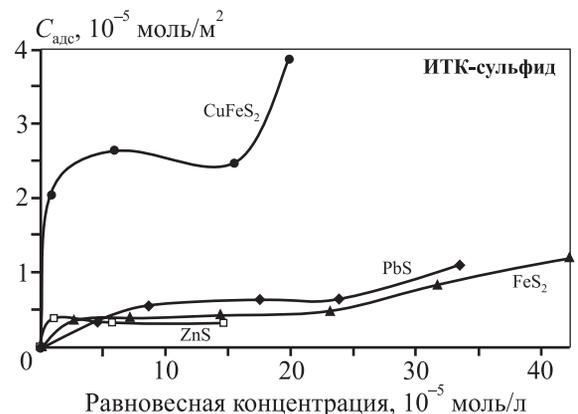


Рис. 3. Изотермы адсорбции ИТК на халькопирите, галените, сфалерите, галените

Результатами адсорбционных исследований показано, что при высоких исходных концентрациях собирателей ( $C_{исх} > 10^{-3}$  моль/л) на всех сульфидах наблюдается полимолекулярная адсорбция. Наибольшая величина адсорбции принадлежит ксантогенатам по отношению к галениту и халькопириту. Дитиофосфат и ИТК обладают повышенной адсорбционной активностью к халькопириту. В реальных условиях флотации в жидкой фазе концентрация сульфгидрильных собирателей ниже, чем требуется для протекания полимолекулярной адсорбции.

На рис. 4 приведены данные относительной адсорбции сульфгидрильных собирателей на пирите 1 и халькопирите в условиях беспенной флотации. Установлено, что для бутилового ксантогената максимальная относительная адсорбция для халькопирита достигает 100 % при исходной концентрации бутКх  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, на пирите — 92 % при  $C_{исх} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л; для изобутилового ДТФ на халькопирите — 82 % при  $C_{исх} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а на пирите — 75 % при более низкой исходной концентрации. Относительная адсорбция ИТК на халькопирите достигает 100 % при  $C_{исх} = 7,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Область перегиба зависимости относительной адсорбции собирателя от его исходной концентрации в растворе соответствует величине максимальной хемосорбции органического соединения с активными центрами поверхности.

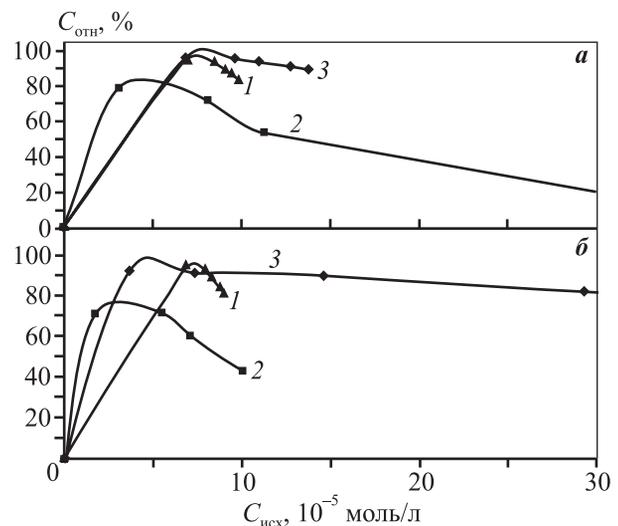


Рис. 4. Зависимость относительной адсорбции собирателя на сульфидном минерале (а — на халькопирите, б — на пирите 1) от исходной концентрации собирателя в условиях беспенной флотации 1 — ИТК, 2 — изобутДТФ, 3 — бутКх

Таблица 4

Данные по адсорбции мономолекулярного слоя сульфидрильных собирателей в условиях беспенной флотации

Собиратель	Халькопирит				Пирит 1			
	$C_{\infty}, 10^{-5}$ моль/м <sup>2</sup>	$K, 10^5$ м <sup>2</sup> /моль	$1/\alpha, 10^5$ л/моль	$S, 10^{-20}$ м <sup>2</sup>	$C_{\infty}, 10^{-5}$ моль/м <sup>2</sup>	$K, 10^5$ м <sup>2</sup> /моль	$1/\alpha, 10^5$ л/моль	$S, 10^{-20}$ м <sup>2</sup>
Бутиловый ксантогенат	3,55	2,59	1,43	4,6	2,27	5,65	1,16	7,3
Изобутиловый дитиофосфат	1,56	1,63	0,78	10,6	1,09	2,49	0,63	15,2
ИТК	2,38	12,54	2,50	6,2	1,70	9,87	1,00	9,7

Относительная адсорбция в статических условиях характеризуется более низкими значениями по сравнению с условиями беспенной флотации. Так, для халькопирита ряд снижения этого показателя имеет следующий вид: ИТК (90 %) ≈ бутКх (88 %) > > изобутДТФ (78 %); для пирита — бутКх (82 %) > > изобутДТФ (55 %) > ИТК (48 %).

Таким образом, величина адсорбции сульфидрильных собирателей на сульфидах зависит от условий проведения эксперимента — в условиях флотации она выше.

Основная роль при беспенной флотации принадлежит монослою собирателя, что наблюдается при его исходной концентрации не более  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для определения параметров адсорбции использовано уравнение изотермы Ленгмюра. В координатах  $C_{\text{ост}}/C_{\text{адс}} = f(C_{\text{ост}})$  получена линейная зависимость, по которой из тангенса угла наклона рассчитана максимальная величина адсорбции ( $C_{\infty}$ ), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, позволяет вычислить константу адсорбции ( $K$ ). Константа адсорбционной активности ( $1/\alpha$ ) оценивает меру крутизны подъема изотермы адсорбции [10]. В табл. 4 приведены показатели адсорбции в условиях беспенной флотации.

Сравнение данных, представленных в табл. 4, показывает, что в условиях беспенной флотации константа адсорбционной активности ( $1/\alpha$ ) выше для сульфидрильных собирателей на халькопирите, так же как и величина максимальной адсорбции ( $C_{\infty}$ ). ИТК на халькопирите имеет наиболее высокие значения констант адсорбции ( $K = 12,54 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/моль) и адсорбционной активности ИТК ( $1/\alpha = 2,5 \cdot 10^5$  л/моль). Из анализа расчетной площади поверхности сульфидного минерала, приходящейся на адсорбированный собиратель, видно, что ее наибольшее значение ( $S = 15,2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>) соответствует адсорбции изобутилового дитиофос-

фата на поверхности пирита 1, а наименьшее ( $S = 4,6 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>) — адсорбции бутилового ксантогената на халькопирите, что свидетельствует о «плотном» адсорбционном слое собирателя.

Адсорбция на поверхности сульфидных минералов связана с составом минералов. Так, увеличение массовой доли меди на единицу поверхности пирита приводит к росту адсорбции собирателя. При высоких исходных концентрациях ионогенных собирателей пирит 2 обладает большей адсорбционной способностью к сульфидрильным собирателям по сравнению с халькопиритом (время адсорбции составляло 30 мин, диапазон рН<sub>исх</sub> = 7,0÷7,5).

Как видно из данных табл. 5, если при исходной концентрации сульфидрильных собирателей  $10^{-4}$  моль/л адсорбция на пирите 2 и халькопирите сопоставима, то при высоких исходных концентрациях  $10^{-3}$  моль/л величины абсолютной и относительной адсорбции для пирита 2 значительно выше по сравнению с халькопиритом.

Таблица 5

Влияние исходной концентрации собирателей на показатели адсорбции в статических условиях

Минерал	ДЭДК		Этиловый ксантогенат	
	$C_{\text{адс}}, 10^{-5}$ моль/м <sup>2</sup>	$C_{\text{адс}}, \%$	$C_{\text{адс}}, 10^{-5}$ моль/м <sup>2</sup>	$C_{\text{адс}}, \%$
$C_{\text{исх}} = 10^{-4}$ моль/л				
Пирит 2	3,6	100	2,3	100
Халькопирит	2,5	100	2,7	100
$C_{\text{исх}} = 10^{-3}$ моль/л				
Пирит 2	35,0	100	25,3	95,9
Халькопирит	10,0	36,5	6,6	24,5

Результаты данной серии экспериментов подтверждают известный технологический факт — снижение селективного выделения сульфидов меди при повышенных расходах ионогенного сульфгидрильного собирателя в условиях флотации колчеданных руд, что сохраняется также для высокощелочных известковых сред.

Сочетание сульфгидрильных собирателей разной степени ионогенности позволяет повысить селективность извлечения сульфидов меди по сравнению с сульфидами железа. Наилучшие результаты демонстрируют комбинации дитиофосфатов и тионокарбаматов, используемые в композициях собирателей Cytec, Tecrich, Механобр-Оргсинтез-Реагент, Бератон, МИСиС, других производителей и разработчиков флотационных реагентов. Эффективность действия подобного сочетания зависит от соотношения компонентов в композиции. Проблемы и перспективы применения новых собирателей на отечественных обогатительных фабриках подробно представлены в работе [23].

Нашими исследованиями влияния соотношения компонентов на результаты флотации установлено, что для сочетания изобутилового дитиофосфата с тионокарбаматом (ИТК), которые индивидуально обладают низкой флотационной активностью по отношению к пириту, существует область соотношений, которая, напротив, повышает флотационную активность пирита 1 (рис. 5).

Как видно из данных рис. 5, при уменьшении в сочетании мольной доли неионогенного собирателя (ИТК) резко возрастают сорбция компонентов и флотуемость пирита 1, хотя в меньшей степени, чем это проявляется для сочетания ИТК с бутиловым ксантогенатом. Дитиофосфатам соответствуют более низкие показатели адсорбции и окисляемости ионогенного компонента в сочетании.

ИК-спектры концентратов беспенной флотации пирита при определенной доле ИТК в сочетании с изобутиловым дитиофосфатом подтверждают наличие соотношения компонентов, при котором на спектре отражения фиксируются характеристические колебания связей в функциональных группах дитиофосфатов и тионокарбаматов (см. спектр 4 на рис. 6).

На ИК-спектрах МНПВО присутствуют характеристические полосы  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 729 — валентные колебания O—P—S (спектры 4 и 2); 667 — валентные C=S тионокарбамата (спектры 4 и 1); 482, 472 — слабые полосы S—S (спектры 2, 4); 346 — более интенсивные Me—S (спектры 2, 4).

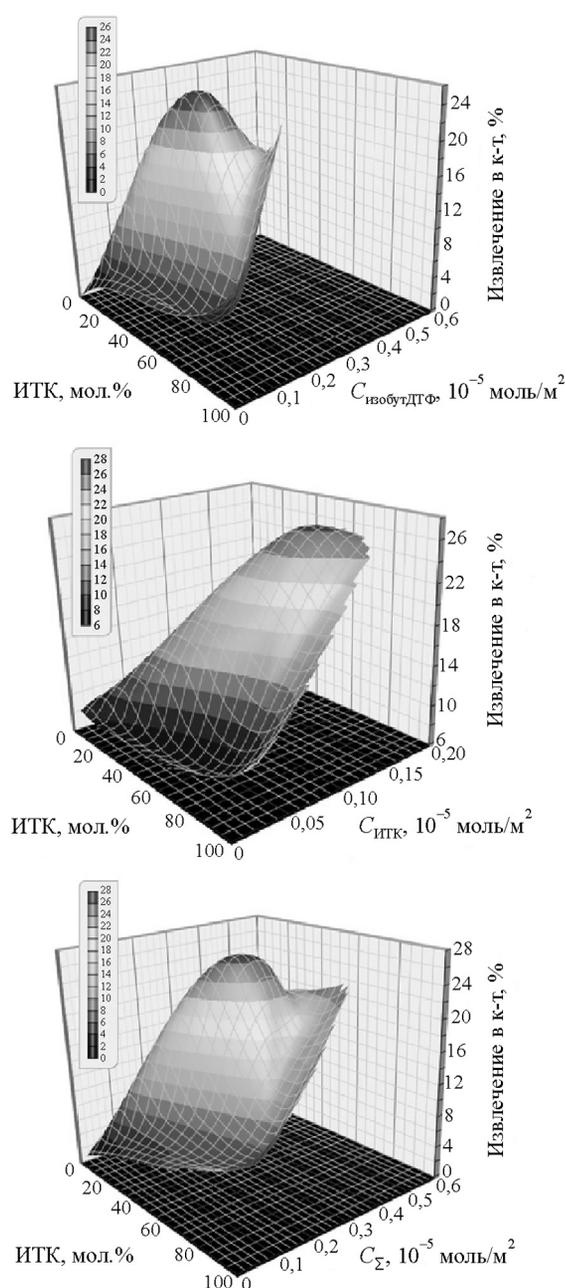
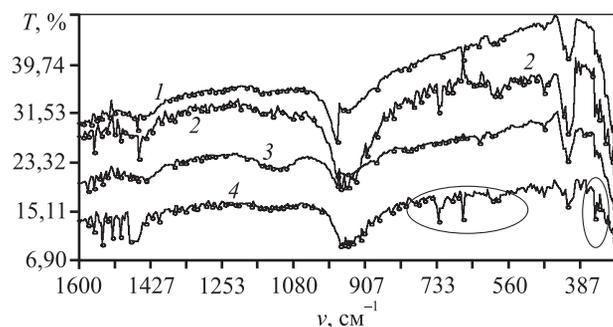


Рис. 5. Влияние доли ИТК (неионогенного малополярного собирателя) на величину адсорбции компонентов сочетания и флотуемость пирита 1

Подобное проявление валентных колебаний собирателей указывает на соадсорбцию ИТК, изобутилового ДТФ и, в меньшей степени, дисульфида.

Таким образом, механизм селективного действия сочетания сульфгидрильных собирателей заключается в адсорбции ионогенного компонента, который обладает наименьшим сродством к пириту (дитиофосфат) и низкой окисляемостью, и неионогенного



**Рис. 6.** ИК-спектры МНПВО пирита, перешедшего в концентрат беспенной флотации при использовании разных собирателей  
 1 – ИТК; 2 – изобутиловый ДТФ; 3 – исходный пирит;  
 4 – сочетание изобутилового дитиофосфата и ИТК (ИТК – 47 мол.%)

компонента, имеющего повышенное первоначальное адсорбционное сродство к сульфидному минералу — халькопириту (ИТК).

## Выводы

1. Оценка селективности действия собирателей, выполненная на основе квантохимических расчетов, требует экспериментальной корректировки с учетом отклонения химического состава природного минерала от стехиометрического состава неорганического соединения, присутствия макро- и микродефектов, связанных с генезисом минералов руды в месторождении.

2. Экспериментальными адсорбционными исследованиями установлено, что область перегиба зависимости относительной адсорбции собирателя от его исходной концентрации в растворе соответствует величине его максимальной хемосорбции с активными центрами поверхности; дитиофосфат и ИТК обладают повышенной адсорбционной активностью к халькопириту; количественные результаты адсорбции зависят от примесного состава минерала.

3. Показано, что флотуемость пирита зависит от соотношения компонентов в сочетании сульфгидрильных собирателей. Выявлено, что неоптимальное соотношение индивидуально слабоактивных по отношению к пириту компонентов (диизобутилдитиофосфат и ИТК) приводит к значительному увеличению флотуемости пирита.

Исследования выполнены при поддержке гранта фонда РФФИ № 13-05-00245.

## Литература

1. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения полезных ископаемых. Т. 1. М.: Руда и металлы, 2007.
2. Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. М.: Недра, 1982.
3. Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А. и др. Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука, 1983.
4. Кумок В.Н., Кулешов О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости. Новосибирск: Наука, 1983.
5. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
6. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б. и др. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра, 1990.
7. Solozhenkin P.M., Solozhenkin I. // Proc. XIV Balkan Mineral Processing Congr. (Tuzla, 14–16 June 2011) / Ed. Suncica Masic. 2011. Vol. II. P. 570.
8. Игнаткина В.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 1. С. 3.
9. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Козлов П.С. и др. // Там же. 2009. № 2. С. 7.
10. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978.
11. Кондратьев С.А. Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. С. 150–186.
12. Барон Н.М. Краткий справочник физико-химических величин. СПб: Изд-во «Иван Федоров», 2002.
13. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical data of organic compounds. London: CaH, 1986.
14. Курков А.В. Основы теории и практики разработки флотационных реагентов и процессов для глубокого обогащения бедных комплексных руд редких металлов с целью создания малоотходных производств: Автореф. ... дис. докт. техн. наук. М.: ВНИИХТ, 1999.
15. Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я., Варламова И.А. // Кокс и химия. 2006. № 1. С. 8.
16. Глембоцкий А.В., Подвиженский Н.С., Иванков С.И. // Цв. металлы. 1986. № 10. С. 87.
17. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.И. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
18. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1991.
19. Неорганическая химия. Физико-химические основы неорганической химии. Т. 1 / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Академия, 2004.

20. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
21. *Talonen P., Rastas J., Leppien J.O.* // Surf. Interface Anal. 1991. Vol. 17. P. 669.
22. *Hanumantha Rao K., Javadi A., Karlvist T.* et al. // Proc. XV Balkan Mineral Processing Congr. (Sozopol, 12–16 June 2013). Vol. 1. P. 51.
23. *Рябой В.И.* // Цв. металлы. 2011. № 3. С. 7.

УДК: 669.536

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-11-14

## ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА СКОРОСТЬ ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ ЦИНКОМ

© 2015 г. **Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко, К.Н. Болатбаев**

Уральский федеральный университет (УрФУ)  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург  
Северо-Казахстанский государственный университет (СКГУ)  
им. М. Козыбаева, г. Петропавловск, Респ. Казахстан

*Статья поступила в редакцию 23.12.13 г., доработана 13.03.14 г., подписана в печать 18.03.14 г.*

Исследован процесс цементационной очистки от меди растворов, полученных при автоклавном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов, с использованием методики вращающегося диска. Показано негативное влияние лигносульфонатов на скорость процесса, определены его кинетические показатели, высказаны предположения о возможных причинах снижения скорости цементации.

**Ключевые слова:** цементация, лигносульфонат, поверхностно-активные вещества, медь, цинк.

Cementation removal of copper from solutions obtained during pressure leaching of sulfide zinc concentrates using the rotating disc method is investigated. The negative action of lignosulfonates of the process rate is shown, its kinetic parameters are determined, and assumptions on possible causes of lowering the cementation rate are expressed.

**Keywords:** cementation, lignosulphonate, surfactants, copper, zinc.

### Введение

При автоклавном выщелачивании цинковых концентратов возможно достижение высоких показателей извлечения цинка. Выщелачивание концентратов проводят в присутствии ПАВ, чаще всего лигносульфонатов (ЛС), которые позволяют избежать пассивации поверхности сульфидных минералов

элементарной серой, а также предотвратить коагуляцию серы. Исходя из практики работы Балхашского цинкового завода (Респ. Казахстан) установлено, что оставшиеся в растворах после выщелачивания лигносульфонаты (или продукты их разложения) осложняют очистку растворов от хлора, железа при

*Хазиева Э.Б.* – аспирант кафедры металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) УрФУ (620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: khazieva05@gmail.com.

*Набойченко С.С.* – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, президент УрФУ, зав. кафедрой МТЦМ УрФУ. Тел.: (343) 375-48-93. E-mail: svmtatyachenkov@yandex.ru.

**Болатбаев К.Н.** – докт. техн. наук, профессор кафедры органической химии и химии высокотемпературных соединений СКГУ (150000, Респ. Казахстан, Северо-Казахстанская обл., г. Петропавловск, ул. Университетская, 18). В работе принимал участие **В.А. Свиницкий** – студент этой кафедры СКГУ.