© В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, 2006

УДК 622.7

В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров

*ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА СЕЛЕКТИВНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ МИНЕРАЛОВ С БЛИЗКИМИ ФЛОТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Семинар № 24

Достаточно хорошо известно, что одним из путей повышения селективности флотации руд, содержащих минералы, обладающие близкими флотационными свойства-ми, является применения сочетания слабого и сильного собирателя [1]. Рассмотрим два разных случая применения сочетания собирателей – для флотации тонковкрапленной шеелит-молибденитовой скарновой руды, в которой близкими флотационными свойствами обладают шеелит, кальцит, апатит и флюорит; и для флотации массивных золотосодержащих колчеданных руд, в которых близкими флотационными свойствами обладают халькопирит, сфалерит, пирит и свободное, либо ассоциированные с этими минералами золото.

На кафедре обогащения МИСиС для повышения селективности флотации шеелита от кальцита предложено применять сочетание оксгидрильного собирателя (олеата натрия) и неиногенного собирателя (эксола–Б, основная часть которого представлена изоспиртами фракции C_{12}-C_{16}) [2]. Изучение флотационных свойств методом беспенной флотации олеатом натрия и изододециловым спиртом на мономинеральных фракциях шеелита, кальцита, апатита и флюорита, показало, что наибольшая разница в извлечении чистых минералов достигается при применении данного сочетания для шеелита и кальцита. На рис. 1 показано, что наибольший прирост извлечения в концентрат достигается для шеелита (до 30 %) и максимально при мольном соотношении 1,9; для кальцита прирост извлечения составляет не более 10 %.

Для установления механизма взаимодействия данных собирателей с поверхностью шеелита и кальцита были применены: сорбционные исследования, термографические исследования и ИК спектроскопия, а также проведено изучение водных растворов реагентов нефелометрическим методом и ИК спектроскопией.

Исследованиями установлено, что на единицу удельной поверхности минеральных порошков шеелита и кальцита приходится равное количество молей кальция, поэтому сравнение данных проведено в мг адсорбированного олеата на г минерального порошка. ИДС увеличивает на 12–16 % адсорбцию олеата натрия на шеелите (рис. 2 кривые 1 и 3) и снижает на 38–48 % адсорбцию последнего на кальците (рис. 2 кривые 2 и 4). Максимальное увеличение адсорбции на шеелите наблюдается при мольном отношении в смеси 1,9 (олеат на-

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ.

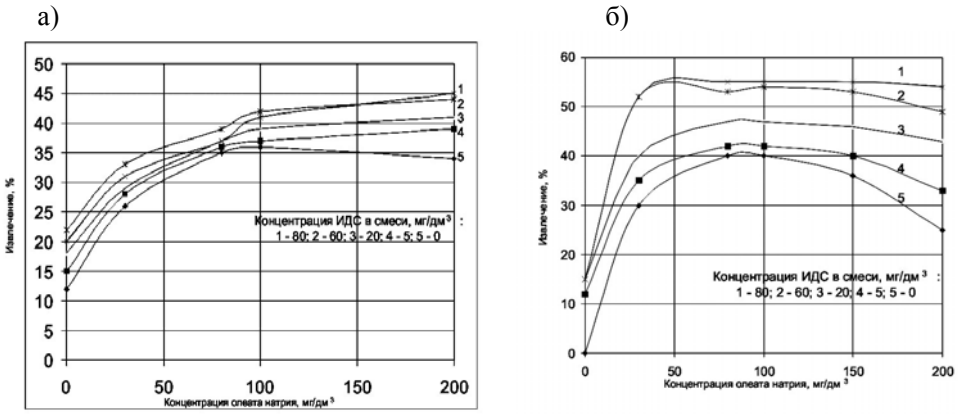


Рис. 1. Влияние добавки ИДС на извлечение мономинеральных фракций кальцита (а) и шеелита (б)

трия 50 мг/дм^3 – спирт 20 мг/дм^3 и олеат 100 мг/дм^3 и спирт 40 мг/дм^3), в то время как снижение адсорбции на кальците продолжается до мольного отношения в смеси 1. Плотность адсорбционных слоев на шеелите и кальците при мольном отношении в составе смеси олеат: спирт 1,9 отличается в 1,75 раза, в то время как без спирта при концентрации олеата 100 мг/дм^3 плотность адсорбционного слоя на шеелите всего в 1,07 раза больше, чем на кальците.

Анализ ИК–спектров поверхности минералов, обработанных 200 мг/дм^3 олеата натрия показал, что на шеелите присутствует молекулярная (полоса при 1700 см$^{-1}$) и ионная (1652, 1560, 1540 см$^{-1}$) формы олеата (рис. 3, спектр 2), а

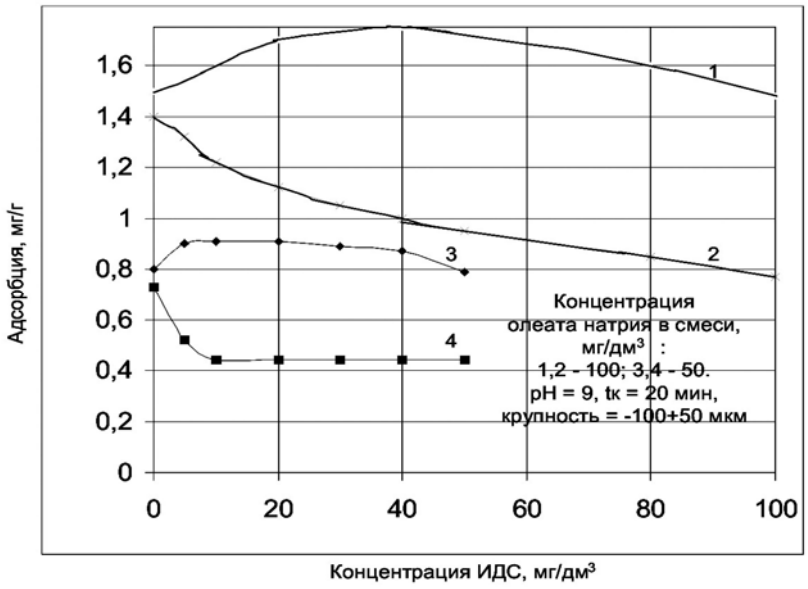


Рис. 2. Влияние дополнительного введения ИДС на величину сорбции олеата натрия на шеелите (1,3) и кальците (2,4) при разной исходной концентрации олеата в смеси

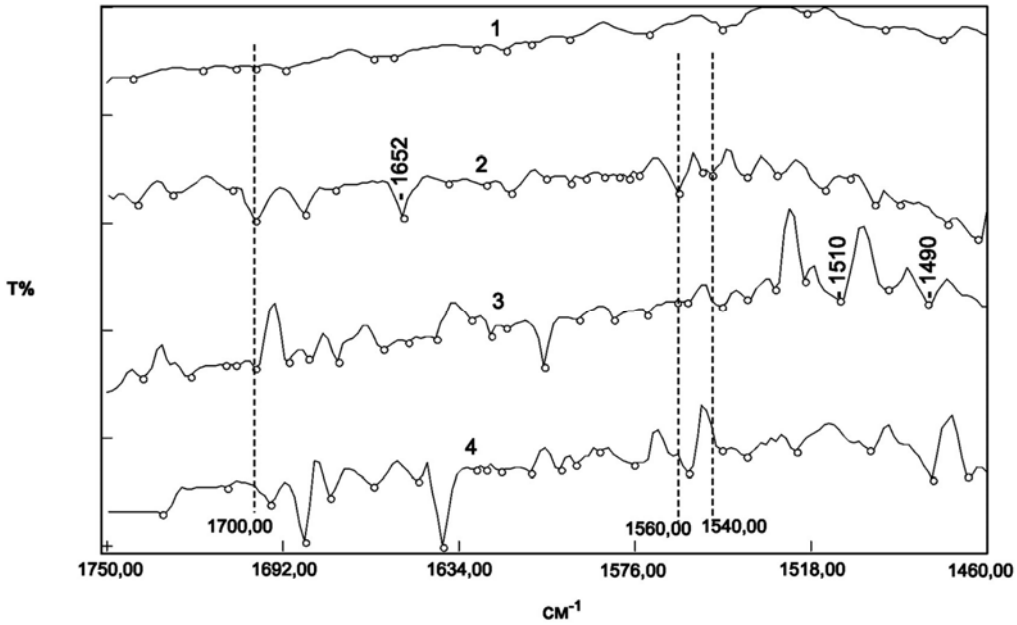


Рис. 3. ИК - спектры шеелита, обработанного: *1* – NaOH; *2* – 200 мг/дм^3 олеата натрия; *3* – 200 мг/дм^3 олеата натрия + 100 мг/дм^3 ИДС; *4* - 200 мг/дм^3 олеата натрия + 400 мг/дм^3 ИДС

на кальците - молекулярная (полоса при 1700 см$^{-1}$) и ионная форма (1570, 1560, 1552 см$^{-1}$) (рис. 4, спектр г).

Спектры поверхностных соединений на шеелите и кальците существенно отличаются при совместном применении олеата натрия и ИДС. Так на спектре шеелита (рис. 3 спектр 3) зафиксировано проявление сильных водородных связей между олеатом и спиртом по уширению и смещению в длинноволновую область характеристических полос олеата до 40 см$^{-1}$. На спектрах отражения кальцита смещение характеристических полос олеата не происходит, а наблюдается снижение интенсивности полос ионной формы олеата. При применении МНПВО зафиксировано уменьшение интенсивности полос ионной формы олеата по глубине проникновения излучения.

Изучение межмолекулярных взаимодействий олеата и ИДС в вытяжках четыреххлористого углерода указывает на взаимодействия между олеатом натрия (400 мг/дм^3) и ИДС посредством водородных связей, причем наибольшая интенсивность взаимодействия наблюдается при мольном отношении 1,9. На рис. 5 приведена зависимость площади характеристической полосы в области 3600-3200 см$^{-1}$, от доли спирта в смеси. Данные эффекты наблюдаются начиная с концентрации олеата натрия более 100 мг/дм^3, т.е. в области существования димеров олеиновой кислоты.

Проведенные термографические исследования по изменению смачиваемости поверхности порошков шеелита и кальцита [3] от способа обработки минералов собирателями показало, что для образца шеелита обработанного олеатом натрия при концентрации 100, 300 и 400 мг/дм^3 увеличивается площадь пика на кривой DTG и соот-

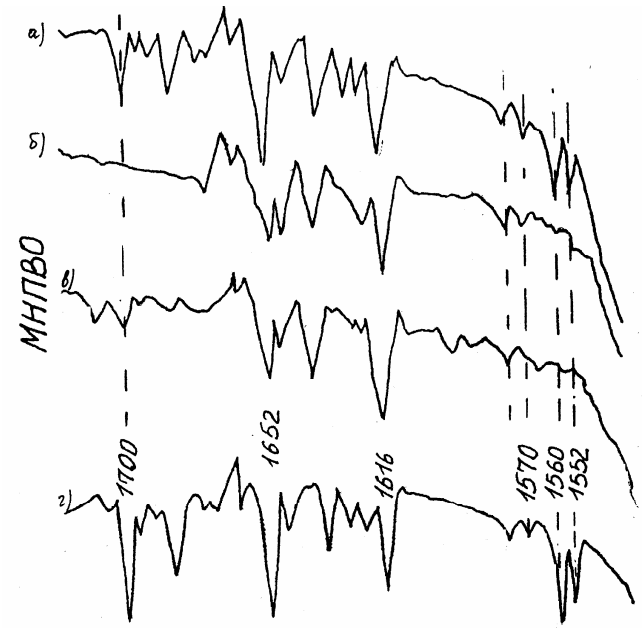


Рис. 4. ИК спектры кальцита, обработанного: а) 200 мг/дм^3 (5 мин) олеата натрия + 100 мг/дм^3 ИДС; б) 200 мг/дм^3 олеата натрия + 100 мг/дм^3 ИДС; в) 200 мг/дм^3 олеата натрия + 400 мг/дм^3 ИДС; г) 200 мг/дм^3 олеата натрия

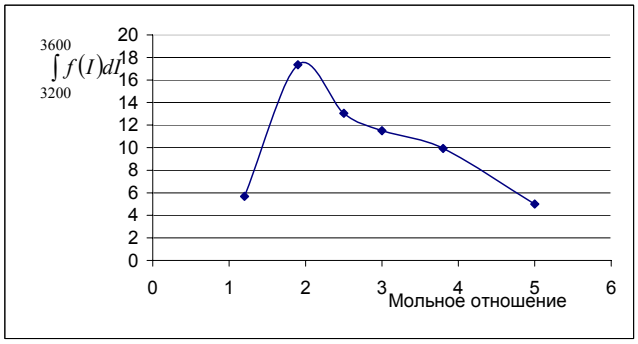
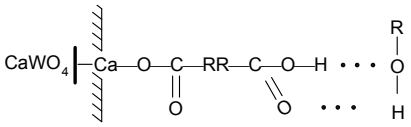


Рис. 5. Зависимость интенсивности полосы 3600-3200 см$^{-1}$ от мольного отношения в смеси олеата натрия (400 мг/дм^3) и ИДС

ветственно относительная гидрофобность снижается. При совместном применении олеата натрия и ИДС наблюдается снижение площади термографического пика, и максимуму пику соответствует меньшая температура, таким образом, относительная гидрофобность повышается. Повышение гидрофобности поверхности шеелита при соадсорбции может быть следствием компенсации молекулами спирта гидрофилизирующего действия обратно ориентированных олеат - ионов в адсорбционном слое.

Водородная связь между молекулами спирта и соледофильными группами олеатов может возникнуть, если последние имеют обратную ориентацию, которая наблюдается только в димерах.



Смешанный адсорбционный слой олеата и изоспирта на поверхности кальцита не значительно повышает степень гидрофобности поверхности кальцита. ИК спектры поверхности кальцита фиксирует на поверхности характеристические полосы ИДС. Сорбционные исследования показали снижение сорбции олеата на кальците в присутствии олеата. Сорбция изоспиртов на поверхности кальцита больше, чем на других кальциевых минералов и возрастает с ростом температуры. Адсорбции спирта на кальците способствует его кристаллическая структура. На кальците ближайшими ионами, выходящими на поверхности спайности являются ионы кислорода; ионы кальция располагаются гипсометрически несколько

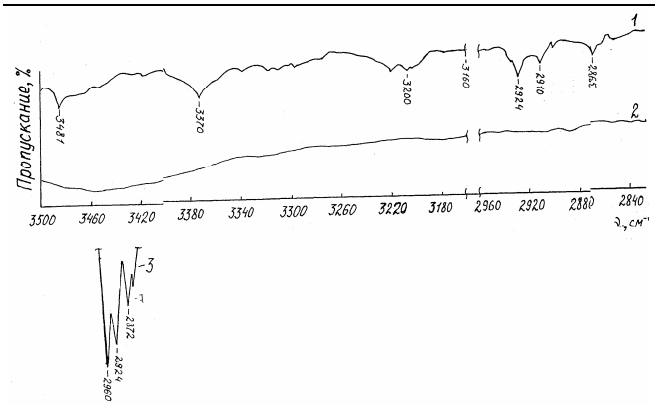


Рис. 6. ИКС кальцита (1) и шеелита (2), обработанных 400 мг/дм^3 ИДС; (3) –валентные колебания ИДС

ниже. Катионы, примыкающие к поверхности спайности в ближайшей координационной сфере лишены шестого иона кислорода, что снижает их локальную симметрию. Каждый такой ион является дефектом $[Ca^{2+}_{Ca}(O^{2-}_{O^-})^{x}_{5}(V_{O^-})^{\cdot\cdot}]^{\cdot}$, характеризующимся избыточным локально нескомпенсированным положительным зарядом [4]. Кислород гидроксильной группы является донором электронов.

Переход электронов с высшей занятой орбитали (ВЗМО) кислорода на низшую свободную орбиталь дефекта, имеющего возможность принять именно два электрона, приводит к образованию координационной связи [5]. Возможность такого механизма закрепления молекул спиртов на кальците подтверждается проявлением валентных колебаний ОН группы и смещением и уширением четких полос валентных колебаний углеводородного радикала (2960, 2940, 2872 см$^{-1}$) до 40 см$^{-1}$ (рис. 6).

Технологическими исследованиями на шеелитовых рудах Тырнаузского и Восток-2 месторождений и внедрением совместного использования омыленной олеиновой кислоты и Эксола-Б на ТВМК был получен прирост товарного извлечения и качества готового шеелитового концентрата при более мягких условиях доводки (меньшая концентрация жидкого стекла и время пропарки) [1].

Методом беспенной флотация на мономинеральных фракциях пирита и халькопирита определено, что применение сочетания бутилового ксантогената и изоспиртов не приводит к различию в извлечении минералов в концентрат, наблюдается незначительный прирост и пирита, и халькопирита.

Для сульфидных минералов оптимальным является применение сочетания сульфгидрильных собирателей различных по собирательной способности, а так же продуктов их окисления (дисульфидов).

Исследование различных модифицированных дитиофосфатов, предоставленных институтом Гинцветмет, подтвердило, что повышение селективности действия собирателей заключается в различной степени закрепления на поверхности сульфидных минералов. Результаты работы докладывались на конференциях [6]. Наиболее интересным является полученные данные по термической десорбции бутилового ксантогената и образцов модифицированных дитиофосфатов серии СГМ. Установлено, что реагент СГМ-1 в меньшей степени закрепляется на халькопирите, сфалерите и пирите, по сравнению с ксантогенатом (рис. 7, *а*), реагент СГМ-5 в большей степени закрепляется на халькопирите, по сравнению, с другими минералами и ксантогенатом (рис. 7, *б*).

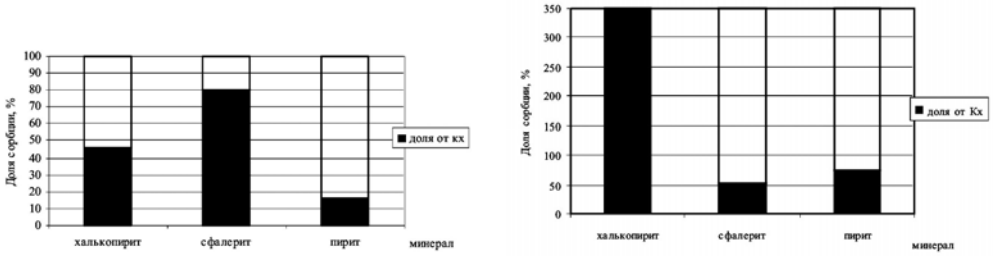


Рис. 7. Доля сорбции реагентов СГМ-1 (а) и СГМ-5 (б) от ксантогената на халькопирите, пирите и сфалерите

Данные по изменению смачиваемости данных собирателей на поверхности халькопирита, пирита и сфалерита при их использовании не показали значительное уменьшение краевого угла смачивания на халькопирите при применении СГМ-5 (рис. 8, *б*), как можно было ожидать основываясь на данных термической десорбции. Наибольшее различие в краевых углах смачивания при обработке разными собирателями наблюдается на пирите; реагент СГМ-1 повышает смачиваемость поверхности пирита.

Обработанные минеральные порошки исследовались методом ИКС, показано, что на пирите, обработанного СГМ-1, действительно присутствует значительно меньше полос, не зафиксировано полос дисульфида на пирите. Повышенная сорбция образца СГМ-5, по сравнению с СГМ-1 на халькопирите и пирите, подтверждается ИК спектрами обработанной поверхности минералов.

Технологические результаты, представленные в таблице, подтверждают перспективность использование модифицированных дитиофосфатов серии СГМ для повышения извлечения меди и золота из сульфидных руд.

Выводы

1) Применение сочетания слабого и

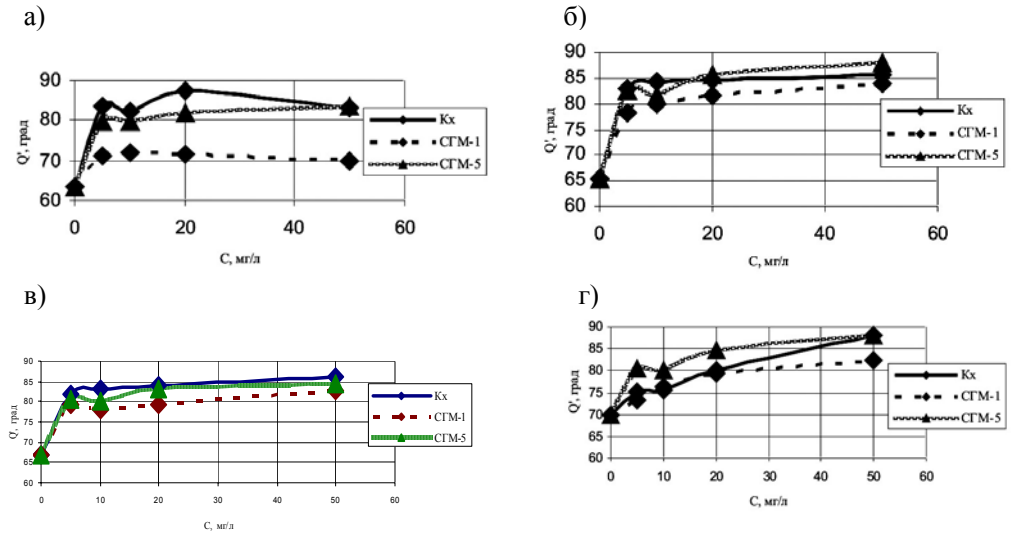


Рис. 8. Зависимость величины краевого угла смачивания от концентрации реагентов на пирите (а), халькопирите (б), золотой пластине (в) и сфалерите (г)

Показатели прироста извлечения металлов с новыми собирателями

Собиратели	Содержание в концентрате, %	Извлечение металлов, %				Прирост извлечения, %			
		Cu	Zn	Au	Ag	Cu	Zn	Au	Ag
ксантогенат	12,4	84,7	78,38	51,9	56,9				
СГМ-1	13,5	85,6	82,0	60,0	63,0	+0,9	+3,7	+8,1	+6,1
СГМ-5	15,2	86,6	82,8	59,4	60,0	+1,9	+4,5	+7,5	+3,1

сильного собирателей повышает селективность извлечения при флотации минералов с близкими флотационными свойствами.

2) Для снижения извлечения кальцита в качестве слабого собирателя целесообразно применять неионогенные соединения типа высших алифатических изоспиртов и др., способных к специфическим взаимодействиям.

3) Селективность флотации сульфидных минералов повышается применением сульфгидрильных соби-рателей разной «силы».

4) Селективность флотации связаны с различием во взаимодействии с поверхностью разделяемых минералов.

5) Применение сочетаний слабого и сильного собирателя требует изменений в существующих реагентных режимах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чантурия В.В.* Современное состояние и основные направления развития флотации//Обогащение руд, 2005, №6, с.13-18.

2. *Филиппов Л.О., Шохин В.Н., Енбаева Л.И., Игнаткина В.А.* Повышение технологических показателей флотации шеелита с применением сочетания реагентов олеата натрия и эксола-Б//Цветные металлы, 1993, №1, с.60-64.

3. *Филиппов Л.О., Игнаткина В.А., Лебедев В.А.* Определение относительной смачиваемости поверхности минеральных порошков термографическим методом//Известия Вузов. Цветная металлургия, 1996, №1, с. 3-6.

4. *Барский Л.А., Кононов О.В., Ратмирова Л.И.* Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. – М.: Недра, 1979, 232 с.

5. *Филиппов Л.О., Самыгин В.Д., Игнаткина В.А.* Реагентные режимы селективной флотации и флокуляции с малополярными неиногенными добавками//Цветные металлы, 2002, №1, с.25-34.

6. *Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Степанова В.В., Кустова Т.И.* Исследование модифицированных дитиофосфатов при флотации сульфидных минералов меди, железа, цинка и золота //Обогащение руд, 2005, №6, с.45-48.

Коротко об авторах

Игнаткина В.А., Бочаров В.А. – Московский институт стали и сплавов.