

# Кинетические исследования реагентных режимов для повышения контрастности флотации сульфидных минералов

УДК 622.765.061.2

**В. А. Игнаткина**, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья<sup>1</sup>, докт. техн. наук, профессор, эл. почта: woda@mail.ru

**А. А. Каюмов**, ведущий инженер проекта<sup>1</sup>, канд. техн. наук, эл. почта: maliaby\_92@mail.ru

**Н. Д. Ергешева**, аспирант кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья<sup>1</sup>, эл. почта: nazymarzu.zharolla@mail.ru

**П. А. Чернова**, студент 5-го курса специалитета<sup>1</sup>, эл. почта: polina\_nenay@mail.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.

Представлены экспериментальные данные влияния качественно-количественного состава сульфгидрильных собирателей (бутилового ксантогената, дитиофосфата и тионокарбамата), крупности молибденита в смеси с пиритом, концентрации модификаторов (тиосульфата натрия, сернистого натрия, пероксида водорода) на удельную скорость («константу» скорости) флотации  $k$  мономинеральных фракций халькопирита, пирита, молибденита, их смеси, а также сульфидов меди из медно-колчеданной руды.

Изменение соотношения дитиофосфата (ксантогената) и тионокарбамата в композиции собирателя может как поддерживать низкую флотоактивность сульфидов железа, так и повышать собирательную активность композиции по отношению к сульфидам железа. Выявлен синергизм действия компонентов смеси сульфгидрильных собирателей в эффективном соотношении компонентов (ЭСК).

Применение модификаторов в реагентных режимах флотации сульфидов при их критической концентрации  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, которая соответствует объемным концентрациям тиосульфата натрия 700 мг/л, сернистого натрия 343 мг/л и пероксида водорода 150 мг/л, показывает, что сульфоксидные соединения снижают  $k$  всех сульфидов. Влияние пероксида на флотируемость пирита зависит от «окисленности» исходной поверхности: для лежалого пирита  $k$  повышается с  $0,62$  до  $1,15 \text{ мин}^{-1}$ , после предварительной щелочной обработки фракции пирита  $k$ , напротив, снижается с  $0,43$  до  $0,36 \text{ мин}^{-1}$ . Продемонстрировано, что снижение исходной крупности молибденита в смеси с пиритом снижает «константу» скорости флотации в  $1,3$  раза с  $1,16 \text{ мин}^{-1}$  ( $-2+0,074 \text{ мм}$ ) до  $0,9 \text{ мин}^{-1}$  ( $-44+10 \text{ мкм}$ ) при неизменной крупности пирита и массы компонентов в смеси сульфидов.

Наименьшие показатели флотации сульфидов меди из массивной медно-сульфидной руды достигнуты при использовании бутилового ксантогената ( $\beta_{\text{Cu}} = 10,1 \%$ ;  $\varepsilon_{\text{Cu}} = 2,72 \%$ ;  $S = 4,8$  и  $k = 0,067 \text{ мин}^{-1}$ ), а наилучшие — при использовании комбинации ДТФ и ТК (Z-200) при ЭСК ( $\beta_{\text{Cu}} = 21,8 \%$ ;  $\varepsilon_{\text{Cu}} = 17,4 \%$ ;  $S = 11,5$  и  $k = 0,251 \text{ мин}^{-1}$ ).

**Ключевые слова:** флотация, пирит, молибденит, руда, сульфиды меди, сульфгидрильные собиратели, тиосульфат натрия, сернистый натрий, пероксид, удельная скорость флотации.

**DOI:** 10.17580/tsm.2023.10.02

## Введение

Сульфиды меди, цинка, свинца, молибдена являются главными промышленными минералами цветных металлов и относятся к основным видам стратегического минерального сырья, так же как и благородные металлы [1].

Как правило, в промышленных типах сульфидных руд цветных и благородных металлов основными рудными минералами являются сульфиды железа (пирит, марказит, мельниковит, пирротин) и мышьяковистые минералы железа (арсенопирит, лёллингит). Массовая доля сульфидов железа в руде либо соответствует массовой доле сульфидов цветных металлов (медно-порфировые руды Урала), либо в несколько раз ее превышает (колчеданные руды Урала, золотомышьяковые руды и др.). В зависимости от отсутствия либо наличия золота, ассоциированного с сульфидами железа или арсенопиритом, вида ассоциации (открытые сростки либо закрытые сростки с сульфидами)  $\text{FeS}_2$  и  $\text{FeAsS}$  относят

либо к целевым минералам, которые извлекают в товарные минеральные концентраты, либо к хвостам обогащения. Например, большая часть золота в сульфидных рудах Учалинского, Узельгинского месторождений (Учалинско-Александринского колчеданного пояса) представлена закрытыми сростками с пиритом (более 80 %), поэтому закрытые сростки золота с пиритом извлекают в пиритсодержащие отвальные хвосты для получения требуемого качества медного концентрата. Тонкая вкрапленность золота в пирите, вплоть до наноразмерного, не позволяет извлечь благородный металл существующими флотационными и гидрометаллургическими технологиями в промышленном масштабе. В медно-колчеданных рудах Гайского месторождения (Тубинско-Гайского рудного пояса) большая часть золота находится в открытых сростках с сульфидными минералами либо в свободном виде, поэтому извлекаемость золотосодержащего пирита в товарный медный концентрат определяется качеством медного

концентрата. Так, при массовой доле меди в товарном концентрате не менее 18 % (КМ 6) извлечение золота в медный концентрат составляет не более 50 %, получение медного промпродукта с массовой долей меди 12–15 % позволяет повысить извлечение золота до 70 % и более [2–5].

Сульфиды и минеральные формы благородных металлов обладают близкими технологическими свойствами. Они могут быть отделены флотацией сульфгидрильными собирателями от породных и окисленных рудных минералов. Задача получения селективных кондиционных товарных концентратов цветных металлов с требуемым извлечением в них целевого компонента является технологически непростой.

Флотационное извлечение золота из золотосодержащих руд возможно при наличии сульфидов от 1 % [2], которые выполняют при флотации роль минералов-носителей. Эффективность процесса зависит от размера частиц золота (в типовых конструкциях пневмомеханических флотомашин извлекается золото менее 50 мкм), от фазового состава золота (золото с кислоторастворимыми пленками и в сростках с породными минералами не флотируется), от формы и поверхности золотин (с большей вероятностью в концентрат извлекаются частицы, форма которых отличается от изометрической, и не имеющие губчатой поверхности). Свободные тонкие частицы золота (менее 50 мкм) активно флотируются при минимальных расходах сульфгидрильных собирателей (1–5 г/т) в диапазоне pH 4,5–8. Применение песковых флотационных машин типа SkimAir позволяет повысить размер извлекаемых золотин (150–500 мкм). Использование медного купороса и спиртовых пенообразователей (изогексиловых, терпеновых спиртов) повышает извлечение золота в пенный продукт. Экспериментальные исследования авторов по флотированию золота в трубке Халлимонта показали флотоактивность природного золота (–20 мкм) с чистой поверхностью на уровне 70 % в диапазоне pH 5–7 и использовании только регулятора среды [4–6].

Арсенопирит является основным концентратом золота в золотомышьяковистых рудах. Как правило, получаемый золотомышьяковистый концентрат требует вскрытия перед цианированием с применением обжига, биохимического или автоклавного окисления. Золото в закрытых сростках с арсенопиритом характерно для Олимпиадинского месторождения; технология переработки таких руд включает флотационное обогащение и биохимическое окисление арсенопирита перед цианированием [4, 6–12].

С одной стороны, в монографии И. Н. Плаксина с соавторами [10] справедливо сформулировано, что создание универсального реагентного режима флотации

для мышьяково-пиритных руд разных месторождений невозможно, что связано с разнообразием природных модификаций пирита и арсенопирита, вещественного состава перерабатываемых руд. С другой стороны, разными исследователями установлены некоторые общие закономерности: в сравнимых условиях опытов флотации мономинеральных фракций сульфидов определена большая флотоактивность пирита, чем арсенопирита при любых значениях pH; наибольшая флотоактивность отмечена в слабощелочной среде, затем извлечение снижается, а в сильнощелочной среде (pH > 11) флотоактивность обоих сульфидов вновь возрастает. Использование окислителей, аммонийных солей позволяет снизить флотоактивность арсенопирита в большей степени, чем пирита [10, 11].

Реагентный режим флотации должен обеспечивать контрастность технологических свойств сульфидов. В эффективности реагентного режима флотации определяющая роль принадлежит собирателю, причем использование композиции сульфгидрильных собирателей всегда более эффективно, чем индивидуальное использование компонентов. Определенный качественный-количественный состав композиции собирателей способствует синергетическому эффекту при флотации. Изменение соотношения компонентов в композиции изменяет контрастность собирательного действия к разделяемым флотацией сульфидам. Кроме того, собирательное действие разных классов сульфгидрильных собирателей зависит от pH пульпы и ее ионно-молекулярного состава. Для регулирования контрастности технологических свойств сульфидов цветных металлов и сульфидов железа в реагентных режимах флотации используют модификаторы [4, 12–19].

При проведении флотационных исследований важно изучать кинетику флотации, поскольку «константа» скорости флотации, по представлению Мао и Юна (Мао, Yoon) [20], учитывает вклад всех трех subprocessов в вероятность образования флотокомплекса (столкновения, закрепления частицы на пузырьке и сохранения флотокомплекса через вероятность отрыва) и отражает все явления и механизмы взаимодействия трех фаз при флотации:

$$k = \left[ \frac{1}{4} S_b \left[ \frac{3}{2} + \frac{4Re^{0,72}}{15} \right] \cdot \left( \frac{R_p}{R_b} \right) \exp \left( \frac{E_{кр}}{E_{кин}} \right) \cdot \left( 1 - \exp \left[ - \frac{\sigma \pi R_p^2 (1 - \cos \theta)^2 + E_{кр}}{E'_{кин}} \right] \right) \right]$$

↓ Столкновение
↓ Закрепление
↓ Сохранение

где  $S_b$  — интенсивность удельной аэрации;  $Re$  — число Рейнольдса;  $R_p$  — радиус частицы;  $R_b$  — радиус пузырька;  $E_{кр}$  — критический энергетический барьер поверхностных сил системы на площади взаимодействия;  $E_{кр} = \sigma_{\Sigma} \cdot \pi R_p^2$ ;  $E_{кин}$ ,  $E'_{кин}$  — кинетические энергии частицы минерала на разных этапах:

$$E_{\text{кин}} = \frac{m \cdot v^2}{R_p}; \theta — \text{краевой угол смачивания.}$$

Удельную скорость флотации или «константу» скорости флотации определяют графически как угол наклона прямой линии в полулогарифмических координатах, которые позволяют получить линейный график, подобно уравнению кинетики химической реакции 1-го порядка.

В статье представлены результаты изучения влияния реагентного режима на флотоактивность сульфидов и смесей сульфидов на основе сопоставления экспериментальных результатов флотируемости в трубке Халлимонта и кинетики флотации минералов в механической флотомашине.

### Материалы и методы

Объектами исследований являлись узкие мономинеральные фракции пирита, халькопирита (–71+10 мкм), молибденита (–41+10 мкм, –2+0,074 мм). Состав порошков сульфидов контролировали рентгеновскими методами — рентгенофлуоресцентной спектрометрией (РФА) (спектрометр Shimadzu XRF-1800), рентгенодифракционным анализом (дифрактометр D2 Phaser, Bruker); чистота мономинеральных выделений составляла не менее 92 %, примеси были представлены породными минералами.

Для исследований использовали пробу массивной медно-сульфидной руды одного из месторождений Урала, содержащую, % (мас.): 1,77 меди; 26,41 сульфидной серы; 0,49 мышьяка; 1,5 г/т золота. Медь на 82 % представлена первичными сульфидами, на 12 % — вторичными сульфидами, остальное — окисленные формы меди. Равномерное распределение меди по классам крупности, в соответствии с выходом фракции, указывает на тонкую вкрапленность сульфидов меди в руде. Согласно результатам минералогического анализа, сульфиды железа представлены на 55,5 % пиритом и мышьяковистым пиритом, в пробе присутствует мельниквит; сульфиды меди — в основном халькопиритом (2,9 %), в меньшей степени теннантитом (1,5 %) и борнитом (0,5 %).

В качестве сульфгидрильных собирателей использовали бутиловый ксантогенат калия бутКх (марка ХЧ, активность 90 %), диизобутилдитиофосфат натрия (ДТФ) (марка Ч, активность 56 %), изопропил-О-*N*-метилтионокарбамат (ИТК) или изопропил-О-*N*-этилтионокарбамат (Z-200) (марка Ч, активность 92 %), композицию ДТФ и Z-200 при определенном мольном соотношении (ЭСК — эффективное соотношение компонентов) [11]. Модификаторы — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, Ca(OH)<sub>2</sub>. Все растворы готовили исходя из активности 100 %.

Мономинеральные фракции сульфидов и смеси сульфидов исследовали методами беспенной флотации (включая комплексную методику [21]) и пенной флотации. При использовании смеси пирита

и молибденита содержание минералов в исходной навеске и продуктах флотации контролировали РФА (спектрометр ElvaX Light SDD).

Применены несколько способов подготовки мономинеральных фракций к эксперименту. Исходный порошок минерала готовили на воздухе вручную из мономинерального штучного образца сульфида с применением молотка (дробление), агатовой ступки (измельчение), набора сит для последовательного выделения классов –71+41 и –41+0 мкм; для беспенной флотации класс менее 10 мкм удалялся седиментацией. В экспериментах использовали узкие фракции молибденита –2+74 и –44+10 мкм. Готовые фракции сульфидов хранили в эксикаторе с CaCl<sub>2</sub>. Для удаления окисленных (сульфоксидных) пленок с поверхности сульфида навеску лежалого сульфида из эксикатора на сутки замачивали в 1%-ном растворе щелочи в соотношении 1:10 (1:100 при беспенной флотации), отмывали 5-удельными объемами дистиллированной воды, что позволяло снизить pH до значения для дистиллированной воды. В опытах по флотации применяли сухую навеску лежалого сульфида из эксикатора либо обработанного сульфида после удаления жидкой фазы.

В серии беспенной флотации при использовании модификаторов навеску сульфида массой 0,5 г помещали в нижний стакан трубки Халлимонта, затем заливали раствор модификатора соответствующей концентрации. Продолжительность кондиционирования составляла 5 мин. Далее раствор модификатора удаляли микропипеткой, в трубку Халлимонта заливали раствор собирателя концентрацией 10<sup>–4</sup> моль/л, продолжительность перемешивания пирита и халькопирита с сульфгидрильным собирателем составляла 5 мин. Контроль за концентрацией сульфгидрильных собирателей в жидкой фазе при беспенной флотации осуществляли спектрофотометрическим методом (УФ-ВИД-НИР Cary 6000i) с применением программного обеспечения Cary WinUV Software. Поддерживали следующие условия измерения: длина волны в УФ-диапазоне для бутКх 301 нм (растворитель — вода), для ДТФ в вытяжке гексана 224 нм (растворитель — гексан), ТК 241 нм (растворитель — вода).

Пенную флотацию мономинералов проводили в механической флотомашине «Механобр», с объемом камеры 50 мл, масса навески минерала для опыта составляла 5 г. В камеру с водой при включенном импеллере последовательно вводили минерал, который перемешивали в течение 2 мин, затем подавали аликвоту модификатора для создания требуемой концентрации (перемешивание 2 мин), аликвоту собирателя из расчета концентрации 10<sup>–4</sup> моль/л (перемешивание 1 мин) и пенообразователь Т-92 (0,5 мл 0,1%-го раствора, перемешивание 1 мин), открывали воздух (20 %). Пену снимали фракционно в фарфоровые чашки в течение 5 мин. Продукты высушивали, в продуктах на смесях минералов определяли содержание

минерала на спектрометре ElvaX Light S. Масса молибденита в исходной навеске  $\text{FeS}_2 + \text{MoS}_2$  составляла 0,5 г, или 10 %.

Исследования по реагентному и схемному режимам, соответствующим операции межциклового флотации медьсодержащей руды, выполняли в механической флотомашине с объемом камеры 3 л (конструкция Института «Гинцветмет»). Пробу руды массой 1 кг измельчали в лабораторной шаровой мельнице с поворотной осью объемом 7 л при соотношении Т:Ж:Ш = 1:0,7:7, продолжительность измельчения соответствовала содержанию 50–55 % контрольного класса –71 мкм. В камере флотомашин предварительно азировали пульпу в течение 30 мин, затем последовательно вводили сульфгидрильный собиратель при расходе 10 г/т, что соответствовало расчетной концентрации сульфгидрильного собирателя в жидкой фазе, моль/л:  $1,65 \cdot 10^{-5}$  (ДТФ и ЭСК);  $2,31 \cdot 10^{-5}$  (бутКх),  $3,17 \cdot 10^{-5}$  (Z-200). Далее вводили пенообразователь МИБК из расчета 5 г/т, продолжительность флотации 1 мин. Фракционный съем пены (0, 1; 0,5 и 1 мин) проводили в фарфоровые чашки. Продукты высушивали, взвешивали, истирали; массовую долю меди в продуктах определяли на основе предварительно построенного калибровочного графика, с учетом взаимовлияния характеристических излучений меди, мышьяка, железа и цинка на спектрометре ElvaX Light SSD. В качестве калибровочных образцов использовали пробы от химического анализа руды исследуемого месторождения.

Показатели pH и ОВП контролировали на иономере И-160МИ, снабженном соответствующей парой электродов: ЭС-10603 и электрода сравнения ЭСр-10103; для измерения ОВП — платиновым электродом ЭПВ-1 и электродом сравнения ЭСр-10103.

Удельную скорость флотации («константу» скорости флотации) определяли графически как угол наклона прямолинейной зависимости в полулогарифмических координатах.

$$\ln(100/(100 - \varepsilon)) = f(t),$$

где  $\varepsilon$  — извлечение концентрата  $f(t)$ .

Коэффициент селективности (по В. И. Трушлевичу) в межциклового флотации рассчитывали по формуле, исходя из массовой доли меди в концентрате ( $\beta_k$ ), хвостах межциклового флотации ( $\beta_{хв}$ ) и расчетной исходной массовой долей меди ( $\alpha$ ) из баланса в опыте

$$S = \frac{\beta_k - \beta_{хв}}{\alpha}.$$

### Результаты и их обсуждение

В медно-порфиновых и медно-сульфидных рудах РФ основной промышленный минерал меди — халькопирит, основной рудный минерал — пирит; массовая доля пирита выше либо значительно выше, чем халькопирита. Сульфидные минералы обладают близкими флотационными свойствами.

Успех контрастности флотации любых минералов главным образом зависит от выбора собирателя. Наиболее часто технологическая задача флотационного обогащения связана с повышением флотоактивности халькопирита при пониженном извлечении пирита. Результатами исследований авторов, а также других ученых продемонстрировано, что соотношение в смеси неионогенного и ионогенного собирателей влияет на результаты извлечения минералов [12–14]. Подобную разницу в извлечении обеспечивает сочетание диизобутилового дитиофосфата и короткоцепочечных тинокарбаматов (ИТК), Z-200 или Aero 3894. Важно количественное соотношение компонентов, называемое авторами «эффективное соотношение компонентов», отклонение от которого приводит к повышению флотоактивности сульфидов железа.

Прием изомолярных серий при флотации сульфидов в трубке Халлимонда позволил выявить взаимосвязь между соотношением компонентов в сочетании собирателей, адсорбцией компонентов и извлечением пирита. На **рис. 1** приведены диаграммы поверхности для пирита при использовании сочетаний ИТК:бутКх и ИТК:ДТФ.

Количественно адсорбция ДТФ на пирите на порядок ниже, чем бутКх (см. рис. 1), меньше и извлечение пирита в концентрат с использованием комбинации с ДТФ. Установлен диапазон соотношения компонентов, при котором извлечение пирита максимально 80:20 и минимально 60:40. В работе авторов [11] показано, что существуют индивидуальные соотношения сульфгидрильных компонентов для повышения извлечения пирита, арсенопирита, но соотношение компонентов в композиции, которое способствует наименьшей флотоактивности пирита и арсенопирита, только одно.

Показатель pH влияет на извлечение при беспенной флотации, как и ионо-молекулярный состав жидкой фазы, который изменяется за счет присутствия модификаторов и окислительно-восстановительных реакций, протекающих как в жидкой фазе, так и на поверхности сульфидов. Величина Eh отражает все окислительно-восстановительные процессы во флотационной системе. На **рис. 2** приведена диаграмма влияния ранее установленной критической концентрации модификатора (тиосульфата и пероксида водорода) на извлечение молибденита, стибнита [22], пирита. В исследуемой серии применен пирит, который был подвергнут предварительной щелочной обработке. Как видно на рис. 2, пирит ожидаемо лучше флотируется бутКх, чем ДТФ. Тиосульфат натрия при критической концентрации ( $C_{исх} = 700$  мг/л) снижает флотоактивность пирита.

Контроль pH жидкой фазы после опытов показал незначительное изменение в диапазоне 6,4–6,8 при всех условиях. Величина Eh для раствора бутКх составила +82,8 мВ и в конце опыта +40 мВ, снижаясь при использовании тиосульфата до +10,7 мВ и повышаясь



при использовании пероксида водорода до +96,9 мВ. Значение Eh для раствора ДТФ составляло +120,4 мВ и в конце опыта +150,0 мВ, при обработке обоими модификаторами она в конце опыта была на уровне +140...+144 мВ.

При предварительном кондиционировании с пероксидом водорода ( $C_{исх} = 4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л или 150 мг/л) повышается извлечение пирита в концентрат беспенной флотации при использовании бутКх. При подаче  $H_2O_2$  перед ДТФ извлечение снижается по сравнению с индивидуальным использованием ДТФ, но менее выражено, чем в случае с бутКх. Это различие, по нашему мнению, является следствием гораздо большей интенсивности окисления бутилового ксантогената с образованием диксантогената, чем диизобутилового ДТФ с образованием соответствующего дисульфида. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее полученными данными о неоднозначном влиянии пероксида водорода на флотоактивность пирита [22].

Опыты по кинетике флотации позволяют определить «константу» скорости флотации, которая отражает все субпроцессы [20] и может выполнять роль индикатора — объективного отклика флотационной системы на реагентный режим.

Исследование кинетики флотации мономинеральных фракций сульфидов и смеси сульфидов проводили с применением механической флотомашины. В табл. 1 приведены значения удельной скорости флотации пирита и халькопирита при использовании ряда собирателей и при разной подготовке исходных навесок сульфидов. Изучаемые в экспериментах сульфиды имели разную степень окисленности поверхности — естественную (лежалый продукт) и после щелочной обработки. Опыты проводили на дистиллированной воде, которую также применяли для приготовления реагентов. Халькопирит был дополнительно сфлотирован при pH 9,5, поскольку данное значение считается наилучшим для извлечения медного колчедана [23].

Анализ величин удельной скорости флотации, представленных в табл. 1, показывает, что для пирита наибольшая «константа» скорости флотации достигнута при использовании бутКх. Предварительная щелочная обработка пирита, которая позволяет снять окисленные сульфоксидные пленки, снижает это значение для пирита в 1,4 раза. Введение тиосульфата натрия уменьшает удельную скорость флотации пирита при всех условиях проведения опытов. Пероксид водорода в зависимости от состояния исходной поверхности пирита может как снизить, так и увеличить «константу» скорости флотации. При тех же условиях флотации при подаче бутКх, ДТФ и ЭСК «константа» скорости флотации халькопирита выше, чем у пирита. Увеличение щелочности до pH 9,5 сопровождается существенным ростом «константы» скорости флотации халькопирита. Сочетание ТК и ДТФ в эффективном соотношении

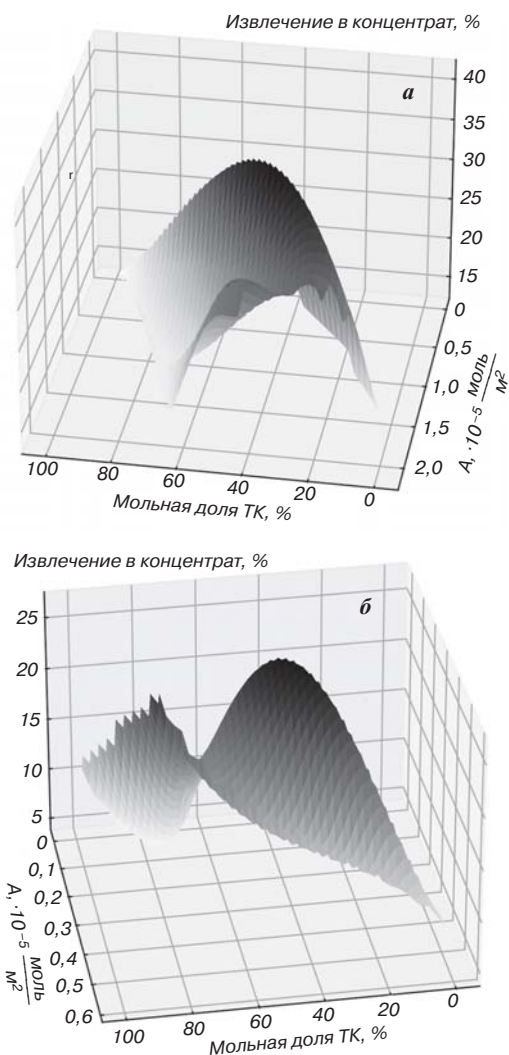


Рис. 1. Диаграмма поверхности, демонстрирующая влияние доли ИТК в композиции на адсорбцию бутКх (а) и ДТФ (б) и флотируемость пирита при pH = 8,5

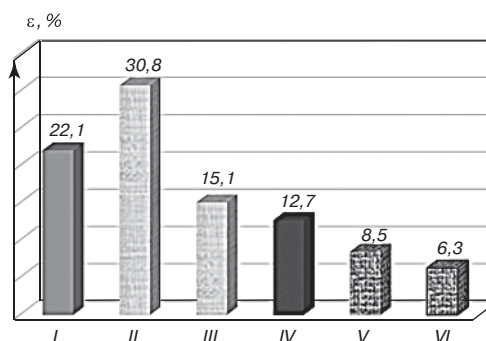


Рис. 2. Диаграмма влияния модификаторов на флотируемость пирита, подвергнутого щелочной обработке, ионогенными сульфидрильными собирателями в трубке Халлимонда:

I — бутКх; II —  $H_2O_2$  + бутКх; III —  $Na_2S_2O_3$  + бутКх; IV — ДТФ; V —  $H_2O_2$  + ДТФ; VI —  $Na_2S_2O_3$  + ДТФ.

Крупность  $-41+10$  мкм,  $pH_{исх}$  6,6, исходная концентрация собирателя  $10^{-4}$  моль/л;  $C_{исх}^{H_2O_2} = 4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, или 150 мг/л;  $C_{исх}^{Na_2S_2O_3} = 4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, или 700 мг/л

Таблица 1  
Удельная скорость флотации индивидуальных мономинеральных фракций  $k$ ,  $\text{мин}^{-1}$

Реагентный режим	Пирит		Халькопирит	
	лежалый	после щелочной обработки	лежалый	после щелочной обработки
бутКх	0,62	0,43	1,19/3,4*	1,1/2,9*
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ( $C_{\text{исх}} = 700$ мг/л) + бутКх	0,52	0,36		
$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $C_{\text{исх}} = 150$ мг/л) + бутКх	1,15	0,36		
ЭСК (смесь ТК и ДТФ)	0,41	0,31	5,6/7,4*	4,9/6,3*
ДТФ	0,21	0,11	2,2/2,7*	

\*  $\text{pH}_{\text{исх}} = 9,5$ .

влияние состояния поверхности сульфидов, действия реагентного режима и других факторов.

На смеси пирита и молибденита исследовано влияние крупности молибденита на «константу» скорости флотации. Показано, что снижение крупности фракции молибденита при неизменной по крупности фракции пирита приводит к снижению удельной скорости флотации молибде-

нита в 1,3 раза с  $1,16 \text{ мин}^{-1}$  ( $-2+0,074$  мм) до  $0,9 \text{ мин}^{-1}$  ( $-44+10$  мкм). О факте снижения извлечения молибденита в концентрат с уменьшением его крупности сообщают и авторы работ [24, 25].

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния концентрации сульфоксидных модификаторов на флотиремость смеси пирита и молибденита бутиловым ксантогенатом. «Константа» скорости флотации пирита в смеси с молибденитом бутКх незначительно повысилась (в 1,2 раза) по сравнению с мономинеральной фракцией ( $0,77$  против  $0,62 \text{ мин}^{-1}$ ), а для молибденита ( $-2+0,074$  мм) практически не изменилась — снизилась в 1,1 раза (с  $1,24$  до  $1,16 \text{ мин}^{-1}$ ). Показано значительное уменьшение «константы» скорости флотации молибденита в смеси с пиритом при использовании сульфоксидных соединений: тиосульфата натрия — в 6,1 раза и сернистого натрия — до 36 раз. Тиосульфат натрия незначительно изменяет  $k$  пирита в смеси: при мономинеральной навеске пирита  $k$  упало с  $0,62$  до  $0,52 \text{ мин}^{-1}$  (см. табл. 1). Сернистый натрий в большей степени снижает кинетику флотации пирита, чем тиосульфат натрия. Применение  $\text{Na}_2\text{S}$  приводит к значительному падению «константы» скорости флотации обоих минералов в смеси, что, по-видимому, является следствием увеличения доли бутКх в ионной форме.

На рис. 3 приведены диаграммы влияния типа сульфгидрильного собирателя при флотации сульфидов меди из колчеданной руды в межцикловой флотации на показатели флотации и ее удельную скорость.

При проведении серии опытов pH поддерживали в диапазоне 8,2–8,4 известью, при этом величина Eh колебалась в диапазоне  $+146...+167$  мВ, что ниже области значений флотоактивности пирита ( $+200$  мВ и более) [26]. Как видно из результатов флотации, наименьшие показатели достигнуты при использовании бутКх ( $\beta_{\text{Cu}} = 10,1$  %;  $\varepsilon_{\text{Cu}} = 2,72$  %;  $S = 4,8$  и  $k = 0,067 \text{ мин}^{-1}$ ). Наилучшие показатели флотации, наибольшая величина удельной скорости флотации получены при использовании комбинации ДТФ и ТК (Z-200) при ЭСК ( $\beta_{\text{Cu}} = 21,8$  %;  $\varepsilon_{\text{Cu}} = 17,4$  %;  $S = 11,5$  и  $k = 0,251 \text{ мин}^{-1}$ ); наибольший вклад в прирост

Таблица 2  
Удельные скорости флотации пирита и молибденита в их смеси  $k$ ,  $\text{мин}^{-1}$

Реагентный режим	Пирит ( $-0,071$ мм)	Молибденит ( $-2+0,074$ мм)
бутКх	0,77	1,16
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ( $C_{\text{исх}} = 700$ мг/л) + бутКх	0,76	0,19
$\text{Na}_2\text{S}$ ( $C_{\text{исх}} = 343$ мг/л) + бутКх	0,50	0,032
$\text{Na}_2\text{S}$ ( $C_{\text{исх}} = 700$ мг/л) + бутКх	0,23	0,06

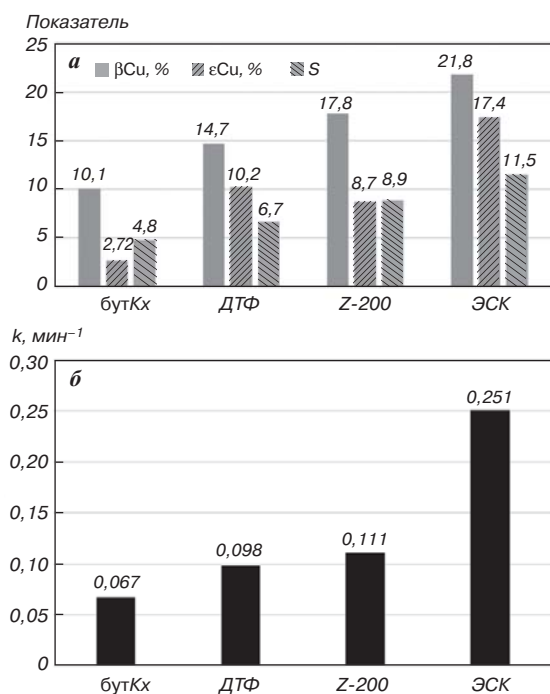


Рис. 3. Показатели межцикловой медной флотации: а — качество медного концентрата ( $\beta_{\text{Cu}}$ ), извлечение меди ( $\varepsilon_{\text{Cu}}$ ) в медный концентрат и коэффициент селективности по В. И. Трушлевицу ( $S$ ); б — удельная скорость флотации сульфидов меди,  $\text{мин}^{-1}$

приводит к снижению  $k$  пирита и к ее увеличению для халькопирита, что должно обеспечить контрастность технологических свойств при флотации медно-сульфидной руды.

Таким образом, подтверждается, что изменение «константы» скорости флотации суммарно отражает

технологических показателей по медным минералам вносит ТК. На основании данных кинетики флотации выявлен синергизм действия компонентов смеси в определенном соотношении.

### Выводы

1. Кинетические исследования как мономинеральных фракций, так и проб руды являются информативным методом исследования, поскольку удельная скорость флотации («константа» скорости флотации) отражает изменения в реагентном режиме флотации.

2. Качественно-количественный состав композиции сульфидрильного собирателя влияет на контрастность свойств разделяемых сульфидов. Изменение соотношения компонентов в композиции собирателя может как обеспечивать низкую флотоактивность сульфидов железа, так и повышать собирательную активность по отношению к сульфидам железа.

3. Применение модификаторов в реагентных режимах флотации при критической концентрации  $4,4 \times 10^{-3}$  моль/л, которая соответствует концентрации тиосульфата натрия 700 мг/л, сернистого натрия 343 мг/л и пероксида водорода 150 мг/л, показывает, что сульфоксидные соединения снижают «константу» скорости флотации сульфидов. Влияние пероксида на флотируемость пирита зависит от состояния «окисленности» исходной поверхности.

4. Снижение исходной крупности молибденита (менее 44 мкм) в смеси с пиритом существенно снижает «константу» скорости флотации.

5. Выявлен синергизм действия компонентов смеси сульфидрильных собирателей в эффективном соотношении компонентов.

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

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30.08.2022 № 2473-р // Официальный интернет-портал правовой информации. — URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202208310002> (дата обращения 17.11.2022).
2. Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала. — М.: Наука, 2016. — 381 с. — URL: [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_1966706#1](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1966706#1)
3. **Гусев А. А.** Поиск путей повышения извлечения благородных металлов из сульфидных руд Уральского региона // Обогащение руд. 2006. № 1. С. 12–18.
4. **Bustamante-Rúa M. O., Najanjo-Gómez D. M., Daza-Aragón A. J., Bustamante-Baena P.** et al. Flash flotation of free coarse gold using dithiophosphate and dithiocarbamate as a replacement for traditional amalgamation // DYNA. 2018. Vol. 85, Iss. 205. P. 163–170. DOI: 10.15446/dyna.v85n205.69882.
5. **Игнаткина В. А.** XXIX Международный конгресс по обогащению (IMPC 2018), Москва, 17–21 сентября 2018 г. Обзорная информация // Цветные металлы. 2019. № 2. С. 71–79.
6. **Ignatkina V. A., Kayumov A. A., Yergesheva N. D.** Floatability and calculated reactivity of gold and sulfide minerals // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2022. Vol. 63. P. 473–481. DOI: 10.3103/S1067821222050054.
7. **Чантурия В. А., Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Громова Н. К.** и др. Исследование новых комплексобразующих реагентов для селекции золотосодержащих пирита и арсенопирита // Физ.-техн. пробл. разраб. месторожд. полез. ископ. 2011. № 1. С. 81–89.
8. **Матвеева Т. Н., Недосекина Т. В., Иванова Т. А.** Теоретические аспекты селективной флотации золотосодержащих сульфидов // Горный журнал. 2005. № 4. С. 56–59.
9. **Ma X., Bruckard W. J.** Rejection of arsenic minerals in sulfide flotation — a literature review // International Journal of Mineral Processing. 2009. Vol. 93. P. 89–94. DOI: 10.1016/j.minpro.2009.07.003.
10. **Плаксин И. Н., Мясникова Г. А., Околович А. М.** Флотационное обогащение мышьяково-пиритных руд. — М.: Изд. АН СССР, 1955. — 111 с.
11. **Игнатов Д. О., Каюмов А. А., Игнаткина В. А.** Селективное разделение мышьяксодержащих сульфидных руд // Цветные металлы. 2018. № 7. С. 32–38.
12. **Седельникова Г. В.** Автоклавное и бактериальное выщелачивание упорных руд и концентратов. Состояние и перспективы применения в отечественной промышленности // Международное совещание «Плаксинские чтения 2013», 16–19 сентября 2013, Томск.
13. **Park K., Choi J., Gomez-Flores A., Kim H.** Flotation behavior of arsenopyrite and pyrite, and their selective separation // Material Transaction. 2015. Vol. 56, Iss. 3. P. 435–440. DOI: 10.2320/matertrans.M2014369.
14. **Forson P., Zanin M., Skinner W., Asamoah R.** Differential flotation of pyrite and arsenopyrite: effect of pulp aeration and the critical importance of collector concentration // Minerals Engineering. 2022. Vol. 178. 107421, DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107421.
15. **Bradshaw D. J., Harris P. J., O'Connor C. T.** Synergistic interactions between reagents in sulphide flotation // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. July/August 1998. P. 189–194.
16. **McFadzean B., Mhlanga S. S., O'Connor C. T.** The effect of thiol collector mixtures on the flotation of pyrite and galena // Minerals Engineering. 2013. Vol. 50–51. P. 121–129. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.06.018.
17. **Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Хачатрян Л. С.** Основные принципы выбора и совместного применения селективных собирателей и подавителей флотации сульфидных минералов с близкими физико-химическими свойствами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 1–5.
18. **Bin X., Wu J., Dong Zh., Jiang T.** et al. Flotation performance, structure–activity relationship and adsorption mechanism of a newly-synthesized collector for copper sulfide minerals in Gacun polymetallic ore // Applied Surface Science. 2021. Vol. 551. 149420. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149420.
19. **Forson Ph., Skinner W., Asamoah R.** Decoupling pyrite and arsenopyrite in flotation using thionocarbamate collector // Powder Technology. 2021. Vol. 385. P. 12–20. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.02.057.
20. **Mao L., Yoon R.-H.** Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles // International Journal of Mineral Processing. 1997. Vol. 51. P. 171–181.
21. **Ignatkina V. A., Bocharov V. A., D'yachkov F. G.** Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide mineral flotation from sulfide ore // Journal of Mining Science. 2013. Vol. 49, No. 5. P. 795–802. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102466.
22. **Игнаткина В. А., Аксенова Д. Д., Каюмов А. А., Ергешева Н. Д.** Пероксид водорода в реагентных режимах флотации колчеданных медных руд // Физ.-техн. пробл. разраб. месторожд. полез. ископ. 2022. № 1. С. 139–144.



23. **Классен В. И., Мокроусов В. А.** Введение в теорию флотации. — М.: Госгортехиздат, 1959. — 636 с.
24. **Wang X., Yuan Sh., Liu J., Zhu Yu.** et al. Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. 118312. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118312.
25. **Castro S., Lopez-Valdivieso A., Laskowski J. S.** Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and

- floatability // *International Journal of Mineral Processing*. 2016. Vol. 148. P. 48–58. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.01.003.
26. **Moslemi H., Gharabaghi M.** A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 47. P. 1–18. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.12.012.



*Tsvetnye Metally*. 2023. No. 10. pp. 15–22  
DOI: 10.17580/tsm.2023.10.02

**A KINETIC STUDY OF REAGENT FLOTATION TO IMPROVE THE FLOTATION CONTRAST OF SULPHIDE MINERALS**

**Information about authors**

V. A. Ignatkina, Professor at the Department of Beneficiation and Processing of Mineral and Secondary Raw Materials<sup>1</sup>, Doctor of Technical Science, Professor, e-mail: woda@mail.ru  
A. A. Kayumov, Lead Project Engineer<sup>1</sup>, Candidate of Technical Science, e-mail: maliaby\_92@mail.ru  
N. D. Yergesheva, Postgraduate Student at the Department of Beneficiation and Processing of Mineral and Secondary Raw Materials<sup>1</sup>, e-mail: nazymarzu.zharolla@mail.ru  
P. A. Chernova, 5<sup>th</sup> year Specialist Degree Student<sup>1</sup>, e-mail: polina\_nenay@mail.ru

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia.

**Abstract**

This paper describes experimental data suggesting that the qualitative and quantitative composition of sulphhydryl collectors (butyl xanthate, dithiophosphate and thionocarbamate), the size of molybdenum in a mixture with pyrite and the concentration of modifiers (sodium thiosulphate, sodium sulphide, hydrogen peroxide) do influence the specific rate of flotation of monomineral fractions of chalcopyrite, pyrite, molybdenum, their mixtures, as well as copper sulphides from copper pyrites.

A changed ratio of dithiophosphate (xanthate) and thionocarbamate in the collector can both maintain the low flotation activity of iron sulphides and increase the collecting activity in relation to iron sulphides. The authors established a synergic action of the combination of sulphhydryl collectors with an effective ratio of components.

Use of modifiers in the reagent flotation of sulphides at their critical concentration of  $4.4 \cdot 10^{-3}$  mol/l (which corresponds to the following bulk concentrations: sodium thiosulphate — 700 mg/l, sodium sulphide — 343 mg/l and hydrogen peroxide — 150 mg/l) indicates that sulphoxide compounds bring down the flotation rate constant for all sulphides. The effect of peroxide on the floatability of pyrite is governed by the oxidation degree of the initial surface: for stale pyrite,  $k$  increases from 0.62 to  $1.15 \text{ min}^{-1}$ ; after preliminary alkaline treatment of the pyrite fraction,  $k$ , on the contrary, decreases from 0.43 to  $0.36 \text{ min}^{-1}$ .

The flotation rate constant is shown to drop by 1.3 times — from  $1.16 \text{ min}^{-1}$  ( $-2+0.074 \text{ mm}$ ) to  $0.9 \text{ min}^{-1}$  ( $-44+10 \text{ }\mu\text{m}$ ) — as the initial size of molybdenum in the mixture with pyrite is reduced, with the size distribution of pyrite and the weight of components in the sulphide mixture remaining unchanged. In the case of flotation of copper sulphides from massive copper sulphide ore, the lowest flotation performance is associated with the use of butyl xanthate ( $\beta_{\text{Cu}} = 10.1\%$ ;  $\epsilon_{\text{Cu}} = 2.72\%$ ;  $S = 4.8$  and  $k = 0.067 \text{ min}^{-1}$ ), whereas the best flotation performance was achieved when using a combination of DTP and TC (Z-200) at the effective component ratio ( $\beta_{\text{Cu}} = 21.8\%$ ;  $\epsilon_{\text{Cu}} = 17.4\%$ ;  $S = 11.5$  and  $k = 0.251 \text{ min}^{-1}$ ).

Support for this research was provided under Grant No. 22-27-00102 by the Russian Science Foundation, <https://rscf.ru/project/22-27-00102/>.

**Key words:** flotation, pyrite, molybdenum, ore, copper sulphides, sulphhydryl collectors, sodium thiosulphate, sodium sulphide, peroxide, specific rate of flotation.

**References**

- Decree no. [2473-p] dated 30 August 2022 by the Government of the Russian Federation. The official web portal of legal information. Available at: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202208310002> (Accessed: 17.11.2022).
- Beneficiation of the Urals copper and copper-zinc ores. Moscow : Nauka, 2016. 381 p. Available at: [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_1966706#1](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1966706#1)
- Gusev A. A. Looking for ways to raise the recovery of noble metals from the Urals sulphide ores. *Obogashchenie Rud.* 2006. No. 1. pp. 12–18.
- Bustamante-Rúa M. O., Najanjo-Gómez D. M., Daza-Aragón A. J., Bustamante-Baena P. et al. Flash flotation of free coarse gold using dithiophosphate

- and dithiocarbamate as a replacement for traditional amalgamation. *DYNA*. 2018. Vol. 85. Iss. 205. pp. 163–170. DOI: 10.15446/dyna.v85n205.69882.
- Ignatkina V. A. IMPC 2018 – 29<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress, Moscow, 17–21 September 2018. Summary. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 2. pp. 71–79.
  - Ignatkina V. A., Kayumov A. A., Yergesheva N. D. Floatability and calculated reactivity of gold and sulfide minerals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. Vol. 63. pp. 473–481. DOI: 10.3103/S1067821222050054.
  - Chanturiya V. A., Matveeva T. N., Ivanova T. A., Gromova N. K. et al. A study of new complexing agents for selection of gold-bearing pyrite and arsenopyrite. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2011. No. 1. pp. 81–89.
  - Matveeva T. N., Nedosekina T. V., Ivanova T. A. Selective flotation of gold-bearing sulphides: Theoretical aspects. *Gornyi Zhurnal*. 2005. No. 4. pp. 56–59.
  - Ma X., Bruckard W. J. Rejection of arsenic minerals in sulfide flotation — a literature review. *International Journal of Mineral Processing*. 2009. Vol. 93. pp. 89–94. DOI: 10.1016/j.minpro.2009.07.003.
  - Plaksin I. N., Myasnikova G. A., Okolovich A. M. Flotation of arsenic-pyrite ores. Moscow : Izdatelstvo AN SSSR, 1955. 111 p.
  - Ignatov D. O., Kayumov A. A., Ignatkina V. A. Selective separation of arsenic-containing sulfide minerals. *Tsvetnye Metally*. 2018. No. 7. pp. 32–38.
  - Sedelnikova G. V. Pressure and bacterial leaching of refractory ores and concentrates. Current status and potential application in domestic industry. *Plaksin Readings 2013: International meeting*. 16–19 September 2013, Tomsk.
  - Park K., Choi J., Gomez-Flores A., Kim H. Flotation behavior of arsenopyrite and pyrite, and their selective separation. *Material Transaction*. 2015. Vol. 56. Iss. 3. pp. 435–440. DOI: 10.2320/matertrans.M2014369.
  - Forson P., Zanin M., Skinner W., Asamoah R. Differential flotation of pyrite and arsenopyrite: effect of pulp aeration and the critical importance of collector concentration. *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 178. 107421, DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107421.
  - Bradshaw D. J., Harris P. J., O'Connor C. T. Synergistic interactions between reagents in sulphide flotation. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. July/August 1998. pp. 189–194.
  - McFadzean B., Mhlanga S. S., O'Connor C. T. The effect of thiol collector mixtures on the flotation of pyrite and galena. *Minerals Engineering*. 2013. Vol. 50–51. pp. 121–129. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.06.018.
  - Bocharov V. A., Ignatkina V. A., Khachatryan L. S. Basic principles of selecting and using combinations of selective collectors and depressants of sulphide minerals with similar physico-chemical properties. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2008. No. 1. pp. 1–5.
  - Bin X., Wu J., Dong Zh., Jiang T. et al. Flotation performance, structure–activity relationship and adsorption mechanism of a newly-synthesized collector for copper sulfide minerals in Gacun polymetallic ore. *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 551. 149420. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149420.
  - Forson Ph., Skinner W., Asamoah R. Decoupling pyrite and arsenopyrite in flotation using thionocarbamate collector. *Powder Technology*. 2021. Vol. 385. pp. 12–20. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.02.057.
  - Mao L., Yoon R.-H. Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles. *International Journal of Mineral Processing*. 1997. Vol. 51. pp. 171–181.
  - Ignatkina V. A., Bocharov V. A., Dyachkov F. G. Collecting properties of diisobutyl dithiophosphate in sulfide mineral flotation from sulfide ore. *Journal of Mining Science*. 2013. Vol. 49, No. 5. pp. 795–802. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102466.
  - Ignatkina V. A., Aksenoa D. D., Kayumov A. A., Yergesheva N. D. Hydrogen peroxide in reagent flotation of copper sulphide ores. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2022. No. 1. pp. 139–144.
  - Klassen V. I., Mokrousov V. A. Introduction to the theory of flotation. Moscow : Gosgortekhzdat, 1959. 636 p.
  - Wang X., Yuan Sh., Liu J., Zhu Yu. et al. Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. 118312. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118312.
  - Castro S., Lopez-Valdivieso A., Laskowski J. S. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability. *International Journal of Mineral Processing*. 2016. Vol. 148. pp. 48–58. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.01.003.
  - Moslemi H., Gharabaghi M. A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 47. pp. 1–18. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.12.012.