

УДК 622.765

**ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАНИЯ СФАЛЕРИТА, ХАЛЬКОПИРИТА И ПИРИТА
ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ
В СОЛОНОВАТОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ**

А. А. Николаев, А. Коньрова, Б. Е. Горячев

*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",
E-mail: nikolaevopr@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Приведены результаты исследования смачивания поверхности сфалерита, пирита и халькопирита водой после обработки минерала в солоноватых растворах и искусственной морской воде с концентрацией 2, 8 и 16%. Изопропиловый ксантогенат калия и изопропиловый дитиофосфат (аэрофлот) натрия использовались в качестве реагентов-собирателей. Результаты показали, что в зависимости от концентрации морской соли, собирателя и его вида поверхность сульфидных минералов может быть гидрофильной или гидрофобной, что может влиять на флотационное извлечение минералов в морской и солоноватой воде.

Флотация, краевой угол смачивания, гидрофобность, ксантогенат, дитиофосфат, солоноватые растворы, флотация в морской воде, смачивание сфалерита, халькопирита, пирита

DOI: 10.15372/FTPRI20200416

Основным методом обогащения руд цветных металлов является флотация, на показатели обогащения которой влияют разные факторы: вещественный состав руд, режим подготовки к обогащению, реагентные режимы флотации, особенности технологических схем и оборудования [1–3]. Качество воды при прочих равных условиях также влияет на результаты обогащения руд цветных металлов флотацией [4].

Поскольку водные ресурсы ограничены и неравномерно распределены географически, месторождения руд цветных металлов не всегда располагают источниками пресной воды. Это не позволяет проводить их флотационное обогащение либо показатели такового оставляют желать лучшего. В перспективе обеспеченность пресной водой горно-обогатительных предприятий будет снижаться в связи с истощением мировых запасов пресной воды. Большинство водных объектов (ресурсов) мира характеризуется повышенным содержанием солей металлов.

Анализ литературных данных показывает, что проблеме флотации с использованием соленых, солоноватых и морских вод уделяется большое внимание [5–12]. Показатели флотационного обогащения связаны с характеристиками смачивания минералов и условиями протекания элементарного акта флотации при использовании собирателей и других флотационных реагентов [1, 2, 13–18]. В настоящей работе приведены результаты исследования физико-химических характеристик смачивания сфалерита, халькопирита и пирита в солоноватых растворах и морской воде с использованием растворов сульфидрильных собирателей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

Для исследований использовали аншлифы сфалерита, халькопирита и пирита. В качестве реагентов-собирателей применяли изопропиловый ксантогенат калия (PIBX) и изопропиловый аэрофлот натрия (SDTP). Концентрации рабочих растворов-собирателей составили 0.01 и 0.1 %. Приготовление растворов проводили на дистиллированной воде и на растворах с разной концентрацией морской соли 2, 8 и 16 ‰.

Измерение краевых углов смачивания выполняли методом нанесения капли воды на поверхность твердого тела (аншлифа минерала) на экспериментальной установке, представленной на рис. 1 [19]. Перед измерением каждый аншлиф минерала погружали в раствор собирателя и оставляли в нем на 15 мин. После этого аншлиф помещали в аппарат для измерения краевых углов смачивания, предварительно удалив с его поверхности остатки жидкости.

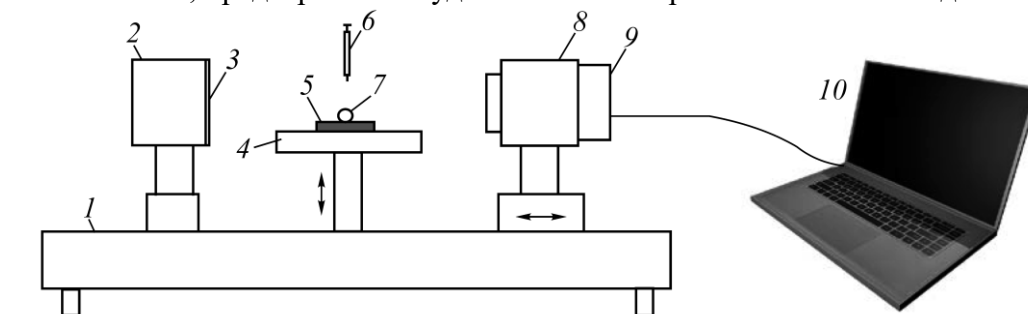


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения краевых углов смачивания: 1 — виброизолирующая платформа; 2 — осветитель; 3 — светофильтр; 4 — предметный столик; 5 — аншлиф минерала; 6 — микрошприц; 7 — капля воды; 8 — оптическая система; 9 — цифровая видеокамера; 10 — компьютер

На виброизолирующей платформе размещены осветитель со светофильтром, поворотный предметный столик, на котором располагали исследуемый образец аншлифа минерала. Каплю дистиллированной воды постоянного объема наносили на поверхность аншлифа при помощи микрошприца. Затем фотографировали профиль капли при помощи цифровой видеокамеры, совмещенной с оптической системой, которая позволяла увеличивать изображение сидящей на аншлифе капли. Измерение краевого угла смачивания осуществляли по цифровому изображению капли с двух сторон, после чего рассчитывали его среднее значение. Для каждого опыта проводили по три измерения, нанося каплю воды на разные участки поверхности аншлифа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 приведены изображения капли воды на поверхности сфалерита после обработки его в 0.01 % водных растворах изопропилового ксантогената калия и изопропилового дитиофосфата натрия при концентрации морской соли 0–16 ‰. На рис. 3 показано влияние концентрации морской соли на средние значения краевого угла смачивания поверхности аншлифа сфалерита водой. После обработки сфалерита в водных растворах ксантогената и дитиофосфата с концентрацией 0.01 % его поверхность становится гидрофобной, что подтверждают высокие значения краевых углов смачивания 94.0 и 92.7° соответственно.

Обработка аншлифа сфалерита в солоноватых растворах по-разному влияет на смачивание его поверхности водой. Так, после обработки сфалерита в слабосоленоватых растворах собирателей (2 ‰) краевой угол смачивания снижался до 84.7° для ксантогената и до 88.5° для дитиофосфата, что свидетельствует о том, что поверхность минерала становилась частично гидрофильной. Повышение концентрации солоноватых растворов до 8 ‰ еще больше гидрофилизировало поверхность (до 65.6 и 78.4°). Однако повышение концентрации морской соли до 16 ‰ приводило к восстановлению гидрофобности поверхности.

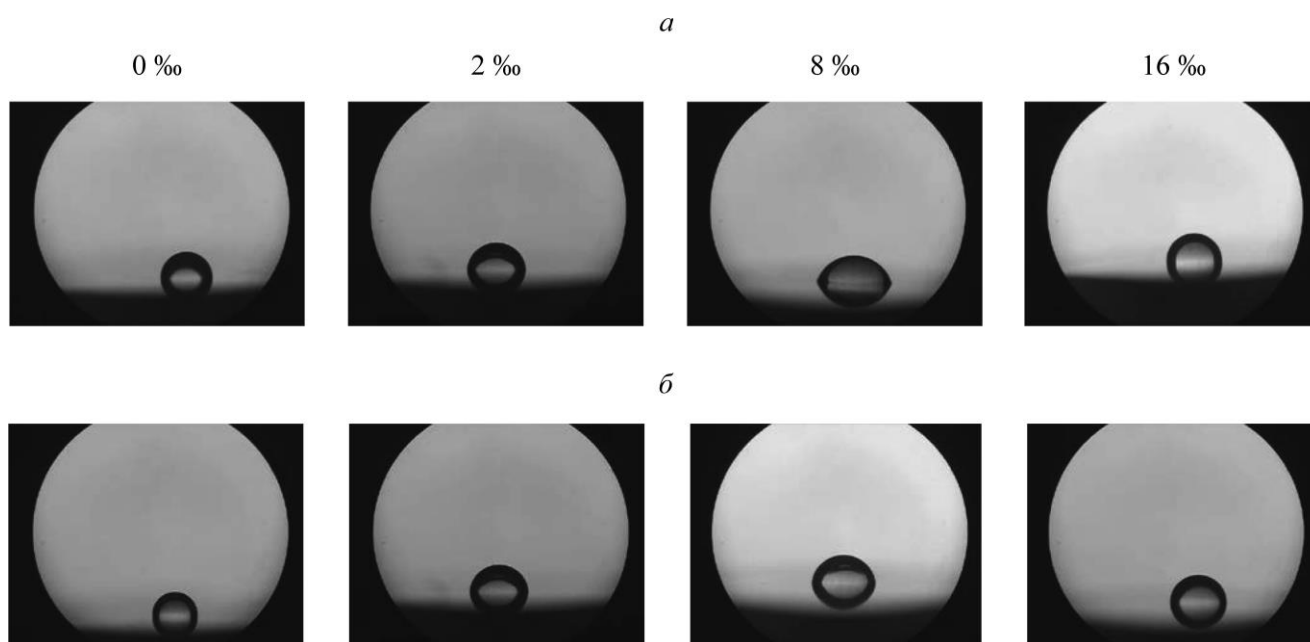


Рис. 2. Смачивание поверхности сфалерита водой после обработки минерала в растворах изопропилового ксантогената калия (а) и аэрофлота натрия (б) при концентрации морской соли 0–16 ‰

В более концентрированных растворах собирателя (0.1 %) гидрофилизация поверхности сфалерита наблюдалась при большей концентрации соленоватых растворов 8 ‰. Можно предположить, что флотоактивность сфалерита сульфгидрильными собирателями в растворах морской соли концентрации 2 и 16 ‰ может сохраняться, однако для этого требуется достаточно высокая концентрация собирателя.

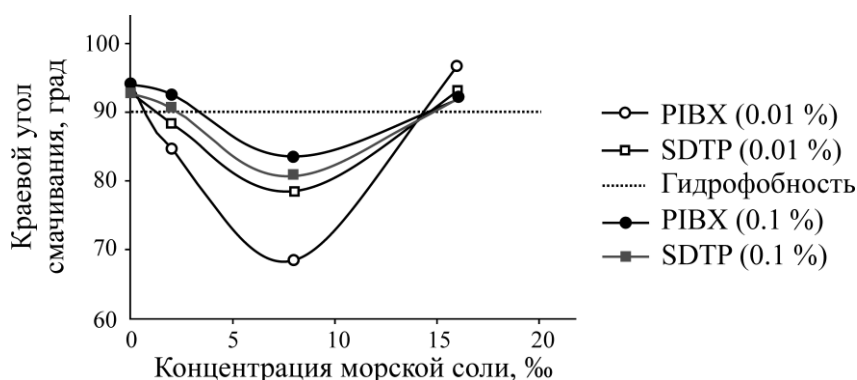


Рис. 3. Влияние концентрации морской соли на средние значения краевого угла смачивания поверхности сфалерита водой

На рис. 4 приведены фотографии смачивания поверхности халькопирита, а на рис. 5а показано влияние концентрации растворов морской соли на средние значения краевого угла смачивания поверхности халькопирита водой при постоянной концентрации собирателя 0.01 %. Поверхность халькопирита после взаимодействия с водными растворами собирателей гидрофобна, а значения краевого угла смачивания составляют 92–94°, что сопоставимо с характеристиками смачивания сфалерита в тех же условиях.

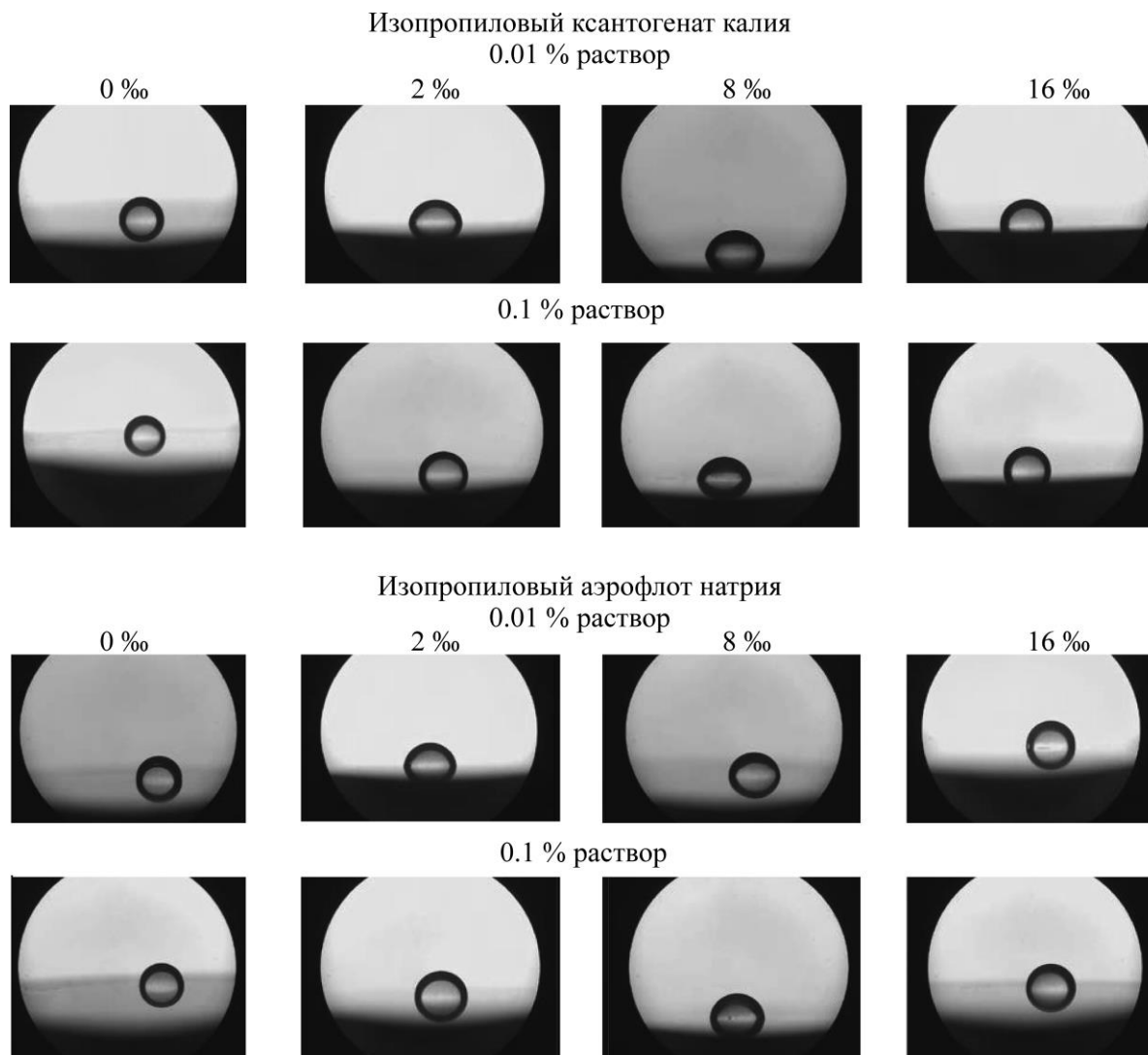


Рис. 4. Смачивание поверхности халькопирита водой после его обработки в растворах изопрпилового ксантогената калия и аэрофлота натрия при концентрации морской соли (0–16 ‰)

Переход к солоноватым растворам приводил к снижению краевого угла смачивания, которое продолжалось и при концентрации морской соли 8 ‰. Так же как для сфалерита при малых концентрациях изопрпилового ксантогената калия и аэрофлота натрия (0.01 %) в солоноватых растворах (2 и 8 ‰) поверхность халькопирита становилась гидрофильной. Однако для халькопирита повышение концентрации морской соли с 2 до 8 ‰ не приводило к изменению краевого угла смачивания, который оставался на уровне 84–86°. Это отличало халькопирит от сфалерита, для которого при концентрации морской соли 8 ‰ краевой угол снижался до 68.6° для ксантогената и 78.4° для аэрофлота.

В морской воде (16 ‰) наблюдалось восстановление гидрофобных свойств халькопирита, которое по величине краевого угла смачивания было сопоставимо с показателем для сфалерита. При высоких концентрациях собирателей (0.1 %) для халькопирита и сфалерита влияние концентрации морской соли на краевой угол смачивания было практически одинаковым. Другим неотъемлемым спутником халькопирита и сфалерита в колчеданных рудах цветных металлов является пирит, поэтому результаты исследования смачивания его поверхности также исследованы (рис. 5б).

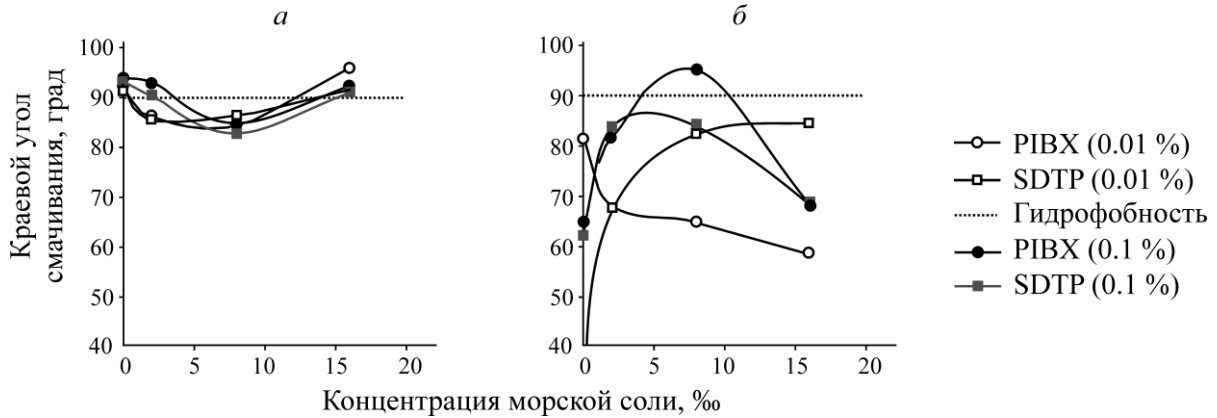


Рис. 5. Влияние концентрации морской соли на средние значения краевого угла смачивания поверхностей халькопирита (а) и пирита (б) водой после взаимодействия с растворами сульфгидрильных собирателей

В отличие от сфалерита и халькопирита, поверхность пирита после выдерживания в водных растворах собирателей оставалась гидрофильной. После обработки пирита в растворах собирателей с концентрацией 0.01 % краевого угол смачивания его поверхности составил 81.5° (ксантогенат калия) и 37° (аэрофлот натрия). Увеличение концентрации морской соли неодинаково влияло на смачивание поверхности водой. Для изопропилового ксантогената калия повышение концентрации с 2 до 16 ‰ уменьшало краевого угол смачивания с 68.0 до 58.4°, т. е. еще больше гидрфилизировало поверхность пирита. Использование изопропилового ксантогената приводило к изменению зависимости влияния концентрации морской соли на противоположный: при том же повышении концентрации морской соли краевого угол смачивания поверхности пирита водой возрастал с 67.4 до 84.4°.

При повышенных концентрациях собирателей (0.1 %) в солоноватых растворах с увеличением концентрации морской соли с 2 до 8 ‰ отмечался рост краевого угла смачивания поверхности пирита с 81.8 до 95.2° для ксантогената. При концентрации морской соли 8 ‰ поверхность пирита проявляла гидрофобные свойства. Для аэрофлота такое изменение концентрации морской соли не влияло на смачивание поверхности пирита, так как краевого угол составлял 84°. При максимальной концентрации морской соли (16 ‰) наблюдалась гидрофилизация поверхности пирита ($\theta \sim 68^\circ$) для обоих собирателей.

Для анализа результатов смачивания рассчитывали показатель смачивания поверхности $\cos \theta$, где θ — краевого угол смачивания. Предельные значения показателя смачивания -1 и 1 означают соответственно абсолютное несмачивание поверхности и полное ее смачивание. Для сравнения смачивания минералов между собой предложено использовать диаграммы показателя смачивания минералов (пример, поясняющий их смысл, показан на рис. 6).

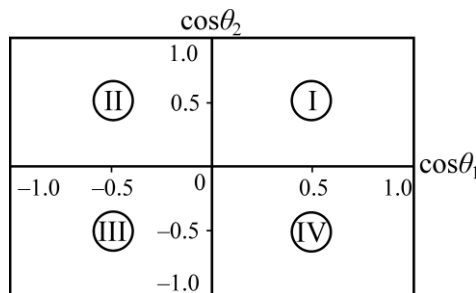
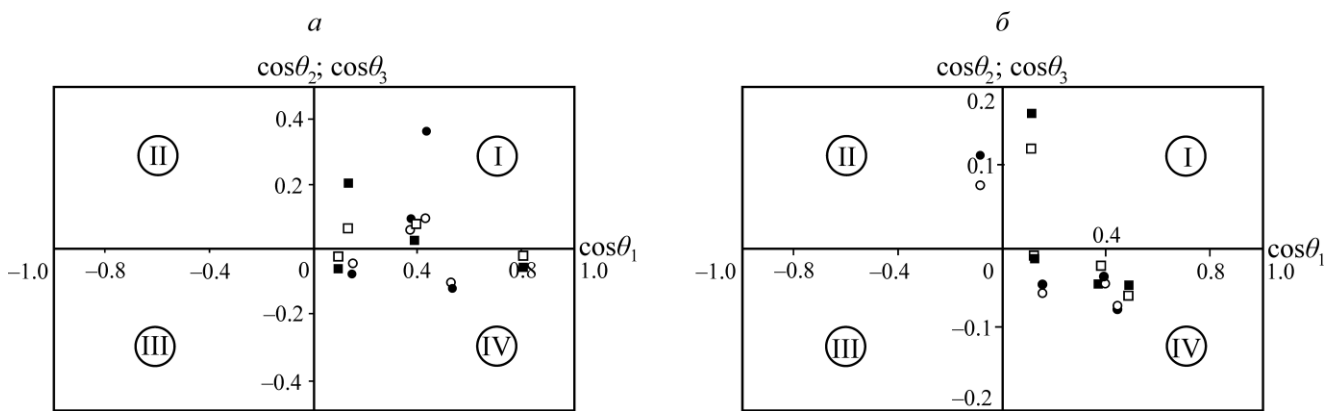


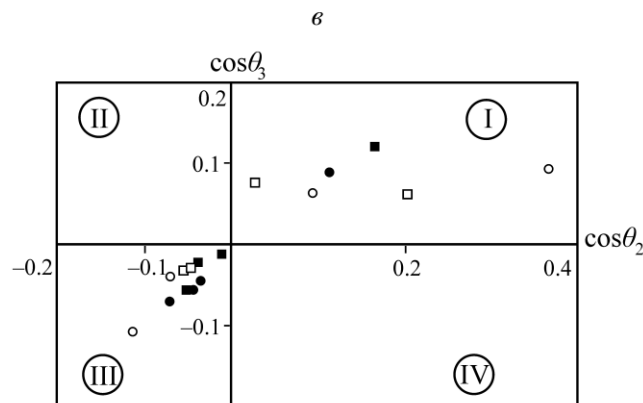
Рис. 6. Сравнительная диаграмма показателя смачивания минералов (пояснения к построению и интерпретации)

По результатам исследования смачивания в одинаковых условиях рассчитывают показатель смачивания поверхности разных минералов ($\cos\theta_1$ и $\cos\theta_2$, где 1 и 2 — индексы разных минералов). Экспериментальные данные по смачиванию минералов наносят на диаграмму, координатная плоскость которой разделена на четыре прямоугольных области (рис. 6). Если экспериментальные точки попадают в область I на диаграмме, то поверхности двух минералов гидрофильные, а если в область III, то гидрофобные. Области II соответствует случай, когда поверхность первого минерала гидрофобная, а второго гидрофильная, а в области IV поверхность минерала 1 гидрофильная, а минерала 2 гидрофобная.

Результаты расчетов показателя смачивания поверхности халькопирита, сфалерита и пирита после взаимодействия с растворами сульфгидрильных собирателей с переменной концентрацией морской соли приведены на рис. 7. Каждая точка диаграммы соответствует одинаковым условиям проведения опыта (концентрации собирателей и растворов морской соли) для двух разных минералов, например халькопирита и пирита, сфалерита и пирита (рис. 7а, б), халькопирита и сфалерита (рис. 7в).



- ZnS – Py (PIBX); ■ ZnS – Py (SDTP); ○ CuFeS₂ – Py (PIBX); □ CuFeS₂ – Py (SDTP)



- CuFeS₂ – ZnS (PIBX 0.01 %); ■ CuFeS₂ – ZnS (SDTP 0.01 %);
- CuFeS₂ – ZnS (PIBX 0.1 %); □ CuFeS₂ – ZnS (SDTP 0.1 %)

Рис. 7. Диаграммы показателя смачивания поверхностей халькопирита, сфалерита и пирита (а — 0.01%; б — 0.1%), халькопирита и сфалерита (в) после взаимодействия с растворами сульфгидрильных собирателей с концентрацией морской соли 0–16‰ (θ_1 , θ_2 и θ_3 — краевые углы смачивания поверхности пирита, сфалерита и халькопирита)

При малых концентрациях собирателей (0.01 %) в зависимости от концентрации морской соли создавались условия, когда поверхность халькопирита, сфалерита и пирита были гидрофильными либо поверхности сфалерита и халькопирита была гидрофобной, а пирита гидрофильной.

Гидрофильность поверхности халькопирита, сфалерита и пирита проявлялась в солоноватых растворах с концентрацией морской соли 2 и 8 ‰. Этому случаю соответствуют точки в области I диаграммы (рис. 7а), которые соответствуют положительным значениям показателя смачивания минералов. Для халькопирита показатель смачивания находился на уровне 0.063–0.096, варьируя в зависимости от концентрации морской соли и вида собирателя, для сфалерита он был в диапазоне 0.027–0.365, а для пирита 0.132–0.427.

Гидрофобность поверхности халькопирита и сфалерита проявилась в морской воде (16 ‰), когда наблюдались максимальные различия в показателях смачивания между халькопиритом и пиритом, а также между сфалеритом и пиритом. Об этом свидетельствуют точки, находящиеся в области IV поля диаграммы (рис. 7а). Так, для халькопирита и пирита значения показателя смачивания –0.105 и 0.524 для ксантогената и –0.03 и 0.098 для аэрофлота. Показатель смачивания сфалерита при использовании растворов ксантогената и аэрофлота –0.115 и –0.053 при тех же значениях показателя смачивания для пирита. Следовательно, при концентрации собирателей 0.01 ‰ в морской воде с соленостью 16 ‰ поверхность халькопирита и сфалерита будет гидрофобной, а пирита гидрофильной, что может свидетельствовать о флотуемости халькопирита и сфалерита и нефлотуемости (или меньшей флотуемости) пирита в данных условиях.

Повышение концентрации собирателей до 0.1 ‰ меняло вид диаграммы (рис. 7б), на которой появлялась область II, отвечающая случаю гидрофобизации пирита и гидрофилизации сфалерита и халькопирита. Этой области соответствует концентрация морской соли 8 ‰ и использование в качестве собирателя изопропилового ксантогената калия, при которых показатель смачивания пирита составил –0.09, а сфалерита и халькопирита 0.113 и 0.091.

Другим отличием стало то, что при концентрации морской соли 2 ‰ произошел переход точек из I в IV поле диаграммы, что означает гидрофобизацию поверхности халькопирита и сфалерита в данных условиях. Показатели смачивания после обработки минералов изопропиловым аэрофлотом натрия и ксантогенатом калия –0.008 и –0.053 и –0.01 и –0.045 соответственно для халькопирита и сфалерита при сохранении положительных значений для пирита. Для концентрации морской соли 16 ‰ влияние концентрации собирателя несущественно отразилось на показателе смачивания сфалерита и халькопирита при использовании в качестве собирателя изопропилового аэрофлота, который остался на прежнем уровне. Гидрофилизация халькопирита, сфалерита и пирита наблюдалась при концентрации морской соли 8 ‰ и использовании изопропилового аэрофлота натрия. В водных растворах (0 ‰) при малых и высоких концентрациях реагентов собирателей отмечалась гидрофобизация сфалерита и пирита и гидрофилизация пирита как при использовании изопропилового ксантогената калия, так и аэрофлота натрия.

Сравнительный анализ диаграммы смачивания выявил условия, при которых поверхность сфалерита и халькопирита оставалась гидрофильной (область I на рис. 7в). Для сфалерита и халькопирита при концентрации изопропилового аэрофлота натрия 0.01 ‰ и морской соли 2 ‰ показатели смачивания сфалерита и халькопирита равны 0.027 и 0.076. При повышении концентрации морской соли в 4 раза показатель смачивания для халькопирита практически не изменялся (0.063), а для сфалерита увеличивался до 0.202. Для изопропилового ксантогената калия показатель смачивания для сфалерита и халькопирита составил 0.092 и 0.066 при концентрации морской соли 2 ‰, 0.365 и 0.096 соответственно при концентрации соли 8 ‰. Повышение концентрации собирателей до 0.1 ‰ приводило к тому, что в гидрофильной области диаграммы оставались только точки сфалерита и халькопирита при концентрации морской соли 8 ‰, для остальных условий наблюдалась гидрофобизация поверхности минералов, о чем свидетельствует переход экспериментальных точек в III область поля диаграммы (рис. 7в).

Показатель смачивания поверхности сфалерита и халькопирита для точек III области поля диаграммы имеет отрицательные значения, что свидетельствует о гидрофобности поверхности халькопирита и сфалерита. Это наблюдалось для сильно концентрированных растворов собирателей 0.1 % при концентрации морской соли 2 и 16 ‰, когда показатель смачивания находился в диапазоне $-0.01 \div -0.04$ для изопропилового аэрофлота натрия и $-0.03 \div -0.05$ для изопропилового ксантогената калия. В слабоконцентрированных растворах собирателей 0.01 % гидрофобизация поверхности халькопирита и сфалерита наблюдалась лишь в морской воде 16 ‰, когда показатель смачивания халькопирита в растворах аэрофлота составлял -0.03 и -0.053 , а в растворах ксантогената -0.105 и -0.115 соответственно.

В водных растворах собирателей показатель смачивания для обоих собирателей близок по значению: -0.05 для изопропилового аэрофлота натрия и -0.07 для изопропилового ксантогената калия. При меньшей концентрации собирателей 0.01 % их водных растворов показатель смачивания оставался отрицательным $-0.025 \div -0.07$, причем для сфалерита он меньше, чем для халькопирита, а для аэрофлота больше, чем для ксантогената.

В растворах морской соли максимальные различия в гидрофобных/гидрофильных свойствах поверхности между сфалеритом и халькопиритом, с одной стороны, и пиритом, с другой, обнаружены в растворах при высокой концентрации морской соли (16 ‰), т. е. в растворах, моделирующих морскую воду. В слабоконцентрированных растворах собирателей различие в смачивании этих минералов проявилось при использовании в качестве собирателя изопропилового ксантогената калия, а в высококонцентрированных растворах тип собирателя не влиял существенным образом на эти различия. Результаты по смачиванию минералов могут свидетельствовать о флотуемости халькопирита и сфалерита и нефлотуемости (или меньшей флотуемости) пирита в данных условиях.

ВЫВОДЫ

Результаты исследования смачивания халькопирита, сфалерита и пирита водой после обработки их поверхности в растворах изопропилового ксантогената калия и изопропилового дитиофосфата натрия, приготовленных на солоноватой и морской воде с концентрацией солей 2, 8 и 16 ‰, показали, что в зависимости от концентрации морской соли могут создаваться условия, приводящие к разным характеристикам смачивания поверхности сульфидных минералов цветных металлов.

Выявлены условия, при которых поверхность сфалерита, халькопирита оставалась гидрофобной в солоноватых и морских растворах изопропилового ксантогената калия и аэрофлота натрия. В слабоконцентрированных (0.01 %) растворах изопропилового ксантогената калия и изопропилового дитиофосфата натрия в солоноватой воде (2 и 8 ‰) поверхность халькопирита и сфалерита гидрофильная, а в морской воде (16 ‰) гидрофобная. При высоких концентрациях сульфгидрильных собирателей (0.1 %) гидрофильность поверхности халькопирита и сфалерита сохраняется в слабосоленоватых растворах с концентрацией 8 ‰. Гидрофобизация поверхности халькопирита и сфалерита при высоких концентрациях собирателей достигается в слабосоленоватых растворах 2 ‰ или морской воде 16 ‰.

В условиях использования реагентов-собирателей, изопропилового аэрофлота натрия и изопропилового ксантогената калия для флотации сульфидных минералов цветных металлов в солоноватых растворах и морской воде смачивание поверхности минералов может меняться, что может быть использовано при дальнейшем исследовании влияния концентрации морской соли на показатели их флотационного обогащения и необходимый расход собирателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Теория** и технология флотации руд / О. С. Богданов, И. И. Максимов, А. К. Поднек, Н. А. Янис — М.: Недра, 1990. — 363 с.
2. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика. — М.: Руда и Металлы, 2008. — 272 с.
3. **Абрамов А. А.** Технология обогащения руд цветных металлов. — М.: Недра, 1983. — 359 с.
4. **Liu W., Moran C. J., and Vink S.** A review of the effect of water quality on flotation, *Min. Eng.*, 2013, Vol. 53. — P. 91–100.
5. **Laskowski J. and Castro S.** Flotation in concentrated electrolyte solutions, *Int. J. Min. Proc.*, 2015, Vol. 144. — P. 50–55.
6. **Ramos O., Castro S., and Laskowski J. S.** Copper–molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability, *Min. Eng.*, 2013, Vol. 53. — P. 108–112.
7. **Li W. and Li Y.** Improved understanding of chalcopyrite flotation in seawater using sodium hexametaphosphate, *Min. Eng.*, 2019, Vol. 134. — P. 269–274.
8. **Rebolledo E., Laskowski J.S., Gutierrez L., and Castro S.** Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater, *Min. Eng.*, 2017, Vol. 100. — P. 71–74.
9. **Mu Y. and Peng Y.** The effect of saline water on copper activation of pyrite in chalcopyrite flotation, *Min. Eng.*, 2019, Vol. 131. — P. 336–341.
10. **Suyantara G. P. W., Hirajima T., Miki H., and Sasaki K.** Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater, *Min. Eng.*, 2018, Vol. 115. — P. 117–130.
11. **Hirajima T., Suyantara G. P., Ichikawa O., Elmahdy A.M., Miki H., and Sasaki K.** Effect of Mg^{2+} and Ca^{2+} as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite, *Min. Eng.*, 2016, Vol. 96–97. — P. 83–93.
12. **Wang B. and Peng Y.** The effect of saline water on mineral flotation — a critical review, *Min. Eng.*, 2014, Vol. 66–68. — P. 13–24.
13. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Теория и практика повышения контрастности смачиваемости минералов // *Горн. журн.* — 2005. — № 4. — С. 59–63.
14. **Кондратьев С. А., Рябой В. И.** Оценка собирательной силы дитиофосфатов и ее связь с селективностью извлечения полезного компонента // *Обогащение руд.* — 2015. — № 2 (357). — С. 25–31.
15. **Кондратьев С.А., Бурдакова Е.А.** Роль физической формы сорбции во флотационном процессе // *ФТПРПИ.* — 2017. — № 4. — С. 135–144.
16. **Кондратьев С.А., Гаврилова Т.Г.** Механизм работы физической формы сорбции на примере активации сульфидных минералов ионами тяжелых металлов // *ФТПРПИ.* — 2018. — № 3. — С. 121–135.
17. **Николаев А.А., Батхуяг А., Горячев Б.Е.** Исследование кинетики минерализации пузырька воздуха в суспензии шламовых фракций пирита в динамических условиях // *ФТПРПИ.* — 2018. — № 5. — С. 154–158.
18. **Горячев Б. Е., Николаев А. А.** Взаимосвязь физико-химических характеристик смачивания поверхности двухкомпонентных твердых тел с флотиремостью частиц с той же поверхностью // *ФТПРПИ.* — 2006. — № 3. — С. 103–111.
19. **Николаев А. А.** Физико-химические методы исследований флотационных систем: лабораторный практикум. — М.: МИСиС, 2013. — 72 с.

Поступила в редакцию 04/VI 2020

После доработки 03/VII 2020

Принята к публикации 09/VII 2020