

---

© В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина,  
Д.А. Алексейчук, 2013

УДК 622.765

**В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, Д.А. Алексейчук**

**НОВЫЕ НАУЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ  
КОМПОЗИЦИЙ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ,  
МЕХАНИЗМУ ИХ ДЕЙСТВИЯ И ОБОСНОВАНИЮ  
УСЛОВИЙ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ  
СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ\***

Приведен аналитический обзор исследования собирателей при флотации различных типов руд цветных и благородных металлов. Выполнены исследования на мономинеральных фракциях пирита, сфалерита и золотой пластине с изучением собирательных свойств вновь синтезированных флотореагентов, модифицированных на основе дитиофосфата и тиокарбамата. Исследования проведены с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК- и УФ-спектроскопии, с измерением краевых углов смачивания, беспенной флотации и других методов. Сформулированы принципы поиска и использования сочетания собирателей различных классов соединений. Исследован механизм взаимодействия собирателей «СГМ», «Берафлот 3035». Выполнены технологические исследования медно-цинковых руд Гайского, Тарнъерского и полиметаллических рудах Рубцовского, Озерного месторождений. Установлено, что собиратель «Берафлот 3035» является селективным по отношению к пириту и обладает высокими собирательными свойствами к халькопириту, галениту и сфалериту.

**Ключевые слова:** флотация, собиратель, сорбция, минерал, флотореагенты, руда, композиция, угол смачивания, синтез.

---

**В**ажным фактором селективной флотации руд цветных металлов является выбор селективных собирателей одних минералов и эффективных подавителей флотации других сульфидных минералов. В практике флотации широко применяют классические собиратели и подавители: для пиритных медно-свинцово-цинковых руд — бутиловый, изопропиловый, этиловый ксантофенаты и другие сульфидрильные собиратели; цианид, известняк, серосодержащие модификаторы-подавители. Для медно-молибденовых руд используют ксантофенаты, дитиофосфаты, аполярные собиратели и в качестве основных депрессоров — сернистый натрий, известняк, окислители, реже цианиды. Технологические особенности пирита, мельниковита и пирротина, как основных рудообразующих минералов большинства типов месторождений сульфидных руд цветных металлов в значительной степени определяют выбор схем и режимов измельчения, пульповодствования, флотации и показатели обогащения. Тонкая и неравномерная вкрапленность сульфидных минералов в основной рудной массе, характер взаимосвязи рудных и породных минералов, разнообразие их модификаций, являются одними из основных факторов в подбо-

---

\* Исследования выполнены при поддержке РФФИ.

ре композиций собирателей и подавителей флотации сульфидных минералов. Известно, что ксантогенаты, обладающие высокими собирательными свойствами, мало селективны по отношению к пириту и пирротину. Применение сильных депрессоров таких, как известь, сернистый натрий, цианиды щелочных металлов, не всегда эффективно обеспечивают подавление флотации этих минералов [1].

Корродированные, коломорфные и метаколлоидные разновидности пирита со скрытоизоморфической структурой активно флотируются в коллективные или селективные концентраты вместе с минералами меди, цинка, молибдена, свинца. Аналогично флотируются вместе с другими сульфидными минералами модификации других сульфидов железа. Высокая флотируемость их значительно снижает качество коллективных медно-цинкового, медно-свинцового, свинцово-цинкового, медно-молибденового концентратов, что создает проблемы при их разделении и получении селективных товарных монометаллических концентратов, дальнейшая пирометаллургическая переработка которых ухудшает экологическую обстановку в зоне предприятий вследствие выброса в атмосферу большого количества серы, сульфидов железа в виде диоксида. Кроме того, использование для подавления флотации пирита и других сульфидов железа известы, сернистого натрия, цианидов и др., приводит к снижению флотируемости основных извлекаемых минералов цветных металлов и минеральных ассоциаций золота, серебра, металлов платиновой группы.

В механизме взаимодействия отдельных сульфидильных собирателей с сульфидными минералами вы-

деляют несколько форм сорбции собирателей — физическую, электростатическую, хемосорбцию или гетерогенную химическую реакцию [1, 2, 3].

По отношению к флотируемым минералам избирательно взаимодействует только химическая форма, которая состоит из двух стадий — механизма закрепления собирателя и, собственно, процесса флотации. Первая стадия определяется законами химической термодинамики, вторая — кинетикой флотации, составом поверхности минерала и жидкой фазы, гидрофобностью, прочностью закрепления собирателя и т.д.

Результатом химического взаимодействия является образование ковалентных, координационных связей. При хемосорбции преобладает донорно-акцепторный механизм взаимодействия [4].

В случае применения во флотации композиций собирателей механизм их взаимодействия с поверхностью минералов более сложен и определяется активностью каждого собирателя. По данным В.А. Чантурия последовательность дозирования ксантогената и ДМДК изменяет характер их сорбции на сульфидных минералах. Первочередная подача ДМДК снижает сорбцию ксантогената на пирротине в 4—5 раз [5]. П.М. Соловьев отмечает, что при совместном применении смеси ксантогенатов с дитиокарбаматами или дитиофосфатами, ионогенных сульфидильных собирателей с разной солидофильтной группой или собирателей одного класса, но с разной длиной углеводородного радикала, образуются в результате их окисления разнолигандные дисульфиды, которые могут достаточно легко восстанавливаться сульфидными минералами,

или другими активными соединениями [6].

При использовании сочетания сорбателей повышается скорость образования сорбционного слоя и кинетика флотации. На скорость формирования ксантогената влияет минеральный состав, соотношения форм сорбции сорбателя на поверхности минерала, длина углеводородной цепи сорбателя и другие факторы. Так, в присутствии катионов меди скорость окисления возрастает с увеличением длины углеводородного радикала; в наших работах потенциометрическими исследованиями впервые установлен ряд окисления — дитиокарбамат > ксантогенат > дитиофосфат [10, 11].

П.М. Соложенкин отмечает, что сочетание сорбателей одного класса соединений, но с разными солидофильтальными группами (ксантогенат, ДТК) с различной структурой углеводородного радикала способствует образованию несимметричных дисульфидов [6].

В практике флотации применяют различные сочетания и соотношения сорбателей многих классов соединений. Т.Н. Матвеевой и др. установлено, что использование сорбателей различных классов [7, 8] соединений повышает их суммарную адсорбцию, увеличивает плотность первого монослоя, что отмечается и другими авторами. Так, диэтилдитиокарбаматы, обработанные высокоактивными соединениями, взаимодействуя с минералами, могут образовывать труднорастворимые комплексные соединения, имеющие в своем составе гидроксильные, карбоксильные, сульфитные и др. группы. М.И. Херсонским исследованы синтезированные этилоктилсульфиды индивидуально и в сочетании с дизопропилдитиофос-

фатом; отмечена их высокая собирательная способность к халькопириту и селективность в отношении пирита [9]. Использование ДМДК в сочетании с ксантогенатом позволило исключить цианид при разделении свинцово-цинковых руд ПО «Дальполиметалл».

Интересен опыт применения сорбателя «S-703G» при флотации медно-молибденовых, медно-цинковых и др. типов руд. В состав этого реагента введены компоненты различной активности — сульфиды, дитиофосфат и вспениватель. Такая смесь позволяет получать лучшие результаты селекции.

Наибольший технологический эффект по результатам исследований и практике флотации заметен при использовании сочетания различных соотношений сильного и слабого сорбателя:

— с разной длиной углеводородных радикалов с одинаковой солидной группой (этиловый, бутиловый и др. ксантогенаты, ДТТ и др.);

— с различной длиной углеводородных радикалов с различной солидной группой (ксантогенаты, дитиокарбаматы);

— ионогенные и неионогенные сорбатели (дисульфаты, дитиофосфаты, дитиокарбаматы);

— ионогенные и аполярные (предельные углероды, масла, например — ксантогенат и керосин).

С целью повышения комплексности использования золотосодержащих руд цветных металлов, повышения извлечения основных ценных компонентов и улучшения качества выделяемых концентратов авторы выполнили исследования по поиску селективных по отношению к пириту сорбателей на основе дитиофосфатов и тиокарбаматов. Синтезированные

и исследованные в Гинцветмете и МИСиС новые модификационные собираители серий СИГ и СГМ показали высокую перспективность их использования [10, 11].

Смеси сульфидильных собираителей одного класса соединений, например, бутиловый и изопропиловый ксантогенаты применяли и применяют в настоящее время при флотации медно-цинковых, медно-молибденовых руд на ряде обогатительных фабрик Уральского и других регионов. Положительные результаты получены с модифицированным ксантогенатом, меркаптобензотиазолом, реагентами S-703, S-701, F-100 и др.

Известно, что устойчивость ксантогенатов зависит от pH жидкой фазы. Из щелочей известь в наибольшей степени способствует окислению ксантогената. Селективная флотация медно-цинковых руд проводится в сильнощелочных известковых средах и обеспечение устойчивости ксантогената или повышение его эффективности являются немаловажной проблемой. Для сохранения активности ксантогената авторы применяли добавки электролита хлорид калия, облегчающего проникновение ксантогенатных ионов через гидратную прослойку к поверхности минерала, повышая его гидрофобность. Технологические исследования применения модифицированного электролитом ксантогената в коллективной флотации показали возможность снижения потерь сульфидов с хвостами за счет доизвлечения их из тонких классов. Испытаниями на Гайской обогатительной фабрике подтвержден рост извлечения меди, цинка, золота, серебра.

Меркаптобензотиазол (МКБТ), относящийся к группе анионных сульф-

гидрильных реагентов, исследован в сочетании с ксантогенатом. За рубежом дополнительно к основному собираителю добавляют аналоги МКБТ-Аэро-404 или Аэро-425. На фабриках США при обогащении медно-цинковых руд в цикле селективной флотации минералов меди используют сочетание этилового аэрофлота и МКБТ. На медно-цинково-пиритных рудах Гайского месторождения исследованы условия эффективного применения сочетания натриевой соли МКБТ и бутилового ксантогената [12, 13]. Использование сочетания собираителей в соотношении 1:1 и 2:1 позволило снизить потери металлов и серы с отвальным хвостами. Показана возможность снижения общего расхода собираителей на 20 %. Промышленные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований, отмечена тенденция повышения качества медного концентратата и благоприятного распределения благородных металлов по продуктам обогащения с повышением их извлечения в медный концентрат. В сочетании с ксантогенатом исследован реагент 8—703 при соотношении 2 : 1 и 1:1; показана перспективность их применения, при снижении расхода собираителей на 30 %, уменьшении потерь цветных и благородных металлов с хвостами коллективной флотации и улучшении результатов селекции как по извлечению металлов, так и по качеству концентратов.

Исследования российских синтезированных аналогов реагента S-703 показали целесообразность их использования для медно-цинковых руд [12, 13, 14]. Выполнены исследования с образцами новых собираителей серии «СИГ» и «СГМ». Методами измерения краевых углов смачивания, беспленной флотации, дифференци-

ально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии на мономинеральных фракциях пирита, халькопирита, сфалерита и золотой пластине отмечены более слабые собирательные свойства новых флотореагентов в сравнении с ксантогенатами по отношению к пириту, чем к остальным сульфидным минералам и золоту. Исследованиями измерения краевых углов на шлифах минералов пирита, халькопирита, сфалерита и золотой пластине, обработанных ксантогенатом, модифицированным дитиофосфатом (СГМ-1), показано, что наибольшая разница в значениях краевых углов наблюдается при pH = 9,5 для всех исследованных минералов и золотой пластины; наименьшие значения краевых углов отмечено при использовании собирателя СГМ-1, при этом наименьшая величина краевого угла соответствует пириту; в случае с ксантогенатом эти значения значительно больше.

Исследованиями по флотации минералов с различными реагентами установлено, что наилучшие показатели флотации с бутиловым ксантогенатом для халькопирита получены при pH = 9,5, для сфалерита — при pH > 10. Флотируемость пирита ксантогенатом снижается только при pH > 11, но при этом уменьшается извлечение халькопирита. Пирит плохо флотируется собирателем СГМ-1 при pH выше 8. Халькопирит активно флотируется при pH выше 9,5 а для сфалерита при всех щелочных значениях pH наблюдается рост извлечения с увеличением концентрации собирателя СГМ-1. Результатами дифференциально-калометрических исследований и ИК-спектроскопии показано, что количество закрепившегося собирателя СГМ-1 на поверхности

пирита значительно меньше в сравнении с другими минералами и значительно ниже, чем с бутиловым ксантогенатом. Технологическими исследованиями и промышленными испытаниями на пиритных медно-цинковых рудах Гайского месторождения подтвержден прирост извлечения, %: 3,5 и 1,2 меди; 8,1 и 1,5 золота; 6,1 и 2,5 серебра соответственно; при этом получен так же прирост извлечения цинка. Композиция собирателей при оптимальном соотношении проверена на медно-цинковых рудах Тарнъерского месторождения — получены значительно лучшие результаты в сравнении с одним ксантогенатом.

Найденные сочетания сильного (бутилового, этилового ксантогенатов) и слабого (модифицированных дитиофосфатов) собирателей для пиритных золотосодержащих руд цветных металлов при оптимальной схеме их дозирования повышают флотируемость минералов меди, цинка, свободного золота, открытых сростков золотосодержащих пиритов, снижают продолжительность флотации минералов в медном и коллективном циклах, улучшают качество концентратов за счет снижения флотации пирита. По лабораторным данным особенно значителен прирост извлечения золота в сочетании ксантогената с собирателями СГМ-1 и СГМ-5 (в 1,5 раза) в сравнении с одним ксантогенатом.

Новые флотационные реагенты-собиратели серии СИГ, СГМ изучены на образцах сульфидных минералов — халькопирите, сфалерите, пирите и на золотой пластине. Для уточнения механизма взаимодействия собирателей с поверхностью минералов проведены термографические исследования. Термическая десорбция показала, что реагенты СГМ-1

(дитиофосфат) и СГМ-5 (тиокарбамат), в меньшей степени закрепляются на поверхности пирита, чем ксантогенат. Снижение извлечения пирита в концентрат при флотации и более низкие величины краевого угла при применении СГМ-1 связаны с более слабой степенью закрепления дитиофосфатов СГМ-1 на поверхности пирита, чем на других сульфидах. Данные ИК-спектроскопии подтвердили, что более четко характеристические полосы ксантогенатов фиксируются на спектре халькопирита, обработанного ксантогенатом; на спектрах сфалерита и халькопирита заметны так же характеристические полосы СГМ-1. На спектрах пирита очень слабо видны характеристические полосы собирателей, по интенсивности они слабее, чем на ИК-спектрах сфалерита и халькопирита, особенно для реагентов СГМ-1. Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает данные ДСК: реагенты серии СГМ селективны по отношению к пириту; они закрепляются на его поверхности значительно в меньшей степени, чем на халькопирите и сфалерите.

Технологические результаты, подтверждают перспективность использования модифицированных дитиофосфатов серии СГМ; они повышают извлечения меди, цинка и золота из сульфидных руд. Извлечение металлов с собирателем СГМ-1 в процессе промышленных испытаний (2004—2005) на Гайском ГОКе получено достаточно высоким и стабильным. Извлечение меди выше на 1 %, цинка — на 1,5 %; золота — на 8 %; серебра — на 6 % [13, 14, 15].

Одной из основных проблем при обогащении порфировых сульфидных медно-молибденовых руд является выбор селективного по отношению к пириту собирателя. Содержание пи-

рита в коллективном концентрате влияет на результаты селективной флотации — качество молибденового и медного концентратов и извлечение в них металлов. В качестве основного собирателя медных сульфидных минералов используют ксантогенаты; дитиофосфаты; тионокарбаматы и их смеси. Применяют также многокомпонентные собиратели, которые содержат в своем составе сильные (ксантогенаты), слабые (дитиофосфаты) и неионогенные соединения (тионокарбаматы, тиоангидриды ксантогеновых кислот, тиоэфиры ксантогеновых кислот и т.п.). Например, в качестве селективных к пириту собирателей предложены реагенты серии «S» (США), «Берафлот» (Россия, Китай) и т.д. Исследованиями, выполненными на различных типах цветных и редких металлов в 1995—2005 гг. отмечено, что замена ксантогената собирателем S-703 (трехкомпонентная смесь) снизило содержание пирита в коллективном медно-молибденовом, медно-цинковом концентратах в 1,5 раза. Прирост извлечения меди с использованием различных композиций собирателей составляет 3—10 %. Совместное применение собирателей различной молекулярной структуры и собирательной силы позволяет получать более высокие показатели флотации, чем каждый из них при индивидуальном использовании. На медно-молибденовых рудах, как и на медно-цинковых, показано, что использование ксантогенатов в сочетании с модифицированными дитиофосфатами, тионокарбаматами, позволяет оптимизировать селективную сорбцию собирателей на поверхности сульфидных минералов и обеспечить их необходимую концентрацию в жидкой фазе пульпы, что способствует снижению флотируемости пирита и повышению индекса селективности при

флотации руд. Смеси собирателей обладают более высоким собирательным действием по отношению к халькопириту и другим сульфидным минералам и проявляют большую селективность к пириту [6].

При использовании сочетания сильного и слабого собирателей весьма важно установить влияние последовательности подачи собирателей по точкам процесса флотации. Нами установлено, что последовательная обработка пульпы собирателями разных классов соединений способствует их селективной сорбции на сульфидных минералах, особенно на пирите и пирротине, что использовано в разработке оптимальных схем дозирования собирателей.

Исследовано применение собирателя СГМ — на сульфидных медно-свинцово-цинковых рудах Рубцовского месторождения. Показана высокая селективность его в отношении к пириту и высокие собирательные свойства к галениту, сульфидам меди и цинка. Извлечение галенита с СГМ-1 выше, чем с другими, а извлечение пирита снижается в 1,5—2 раза! Композиция собирателей исследована на свинцово-цинковых рудах ОзерногоМесторождения. Хорошие результаты, получены также при флотации металлургических медных шлаков с использованием сочетания ксантофена и СГМ-1. Из шлаков с содержанием 1% меди получен медный 18% концентрат, при извлечении в него 80% меди и около 40% золота. Извлечение меди выше в сравнении со стандартным режимом на 3—5 %.

### **Выводы**

— Найдены оптимальные сочетания и соотношения бутилового ксантофена и собирателя на основе дитиофосфатов (СГМ-1,5), оптимальной схеме их дозирования, значениях pH среды, которые позволяют значитель-

но снизить флотируемость пирита в коллективной, медной, свинцовой, цинковой флотации; увеличить извлечение меди, цинка, свинца, золота и серебра в высококачественные селективные концентраты;

— Показано, что токсикологическая и технико-экономическая характеристики модифицированных дитиофосфатов сопоставимы с ксантофенами, но по стоимости они значительно дешевле зарубежных аналогов;

— Определены основные факторы, влияющие на выбор сочетания собирателей с заданными физико-химическими и технологическими свойствами;

— Сформулированы основные принципы поиска и использования сочетания собирателей различных классов соединений для активной флотации сульфидов меди, цинка, свинца, молибдена, драгоценных металлов и снижения флотируемости пирита и его модификаций в циклах селективной флотации сульфидов цветных металлов;

— Выделен основной принцип научного подхода к подбору собирателей флотации сульфидных минералов цветных металлов по их высокой сорбционной способности в широком диапазоне pH среды в щелочной области в отношении основных сульфидных минералов меди, цинка, свинца, драгоценных металлов и селективности подавления пирита, основного рудообразующего минерала сульфидных руд;

— Исследован и сформулирован механизм взаимодействия выбранных образцов на примере собирателей «СГМ», «Берафлот 3035»;

— Выполнены технологические исследования, в результате которых установлены основные факторы, влияющие на повышение контрастности свойств разделляемых сульфидных ми-

нералов в условиях использования рекомендованных композиций собирателей;

— Найденная оптимальная композиция собирателей, подобранные условия режима дозирования собирателей, депрессоров, рН среды и других факторов обеспечивают лучшие результаты повышения селективности флотации;

— Установлены ряды флотируемости минералов исследованными собирателями:

Для галенита и халькопирита наибольшей флотируемостью обладает Берафлот 3035; для сфалерита —

Берафлот 4029, 4027; для пирита — бутиловый ксантогенат, Диэтилдитиокарбамат и Берафлоты (кроме Берафлот 3035).

— Наиболее высокие показатели извлечения получены с «Берафлотом 3035» для мономинеральных фракций галенита и халькопирита, при этом извлечение пирита «Берафлотом 3035» и СГМ-1 снижается в 4—6 раз.

— По совокупности полученных результатов наиболее селективным собирателем является модифицированный «Берафлот 3035», который исследован на многих типах руд и рекомендован для промышленной реализации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Лапшина Г.А. Исследование собирателей для флотации минералов золотосодержащих руд. М. «Цветные металлы», 2005, № 1, с. 12—15.
2. Каковский И.А., Изд. «Наука» АН СССР, 1983, с. 102—135.
3. Абрамов А.А., Сорокин М.М. «Цветные металлы», 2009, № 4, с. 35—40.
4. Богданов О.С., Максимов И.И. Изд. «Недра», М., 1990, 363 с.
5. Чантурия В.А., Недосекина Т.В. и др. «Цветные металлы», 2002, № 10, с. 19—21.
6. Солженин П.М., Копица Н.И. Изд. «Наука» АН СССР, 1979, с. 94—105.
7. Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., сб. докладов «Плаксинские чтения», 2008, Владивосток, ДГТУ, с. 173—176.
8. Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., сб. докладов «Плаксинские чтения», 2006, с. 79.
9. Херсонский М.И., Десятов А.М. и др., сб. докладов «Конгресс СНГ», 2007, с. 77—78.
10. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. «Цветная металлургия», 2008, № 1, с. 8—13.
11. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. и др. «Цветные металлы», 2005, № 1, с. 12—15.
12. Бочаров В.А., Лапшина Г.А., Агафонова Г.С., Карбовская А.В. «Цветные металлы», 1997, № 10, с. 8—10.
13. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Степанова В.В. Обогащение руд, 2005, № 6, с. 45—48.
14. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. Горный информационно-аналитический бюллетень, М., 2006, № 12, с. 334—340.
15. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Хачатрян Л.С. Горный информационно-аналитический бюллетень, М., 2007, № 7, с. 321—329. **ГИАБ**

## КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Бочаров В.А. — доктор технических наук, профессор, Игнаткина В.А. — кандидат технических наук, доцент, Алексейчук Д.А. — аспирант, Национальный исследовательский технологический университет Московский институт стали и сплавов, [uchsovet@misis.ru](mailto:uchsovet@misis.ru).

