© В.Е. Вигдергауз, Э.А. Шрадер, С.А. Сохоров, 2007

УДК 622.765

В.Е. Вигдергауз, Э.А. Шрадер, С.А. Сохоров

*ПЕРСПЕКТИВЫ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ МОЛИБДЕНИТА ПРИ ФЛОТАЦИИ**

Семинар № 24

Потери металлов при добыче руд и в металлургическом переделе составляют лишь малую часть от потерь, связанных с обогащением руд, достигающих 60-70 % от общих потерь. Для сульфидных руд основным способом обогащения остается флотация. Необходимым условием селективного флотационного разделения является повышение контрастности смачиваемости минералов. Для сульфидных минералов-полупро-водников перспективно электрохимическое регулирование свойств поверхности [1].

Представленная работа посвящена исследованию влияния электрохимической обработки на смачиваемость поверхности и флотацию молибденита. Повышение эффективности обогащения молибденсодержащих руд может быть достигнуто за счёт снижения потерь с тонкими классами и увеличения контрастности свойств поверхности разделяемых минералов. На рис. 1 приведены вольтамперограммы молибденита в нейтральной и слабощелочной среде. Величины потенциалов приведены относительно х.с.э. сравнения.

Низкой электропроводностью минерала обусловлено проведение эксперимента с нанесением образца на токопроводящую подложку из пирографита. Положительный стационарный потенциал молибденита обусловлен образованием слоя элементной серы. Катодная поляризация молибденита в щелочной среде приводит к появлению максимума тока при потенциале около –0,6В соответствующего реакции восстановления серы.

На рис. 2 показано изменение силы отрыва пузырька воздуха от поверхности молибденита в слабощелочной среде. Введение собирателя в ионной форме мало сказывается на смачиваемость этого природно-гидрофоб-ного минерала.

Исследование изменения времени индукции, необходимого для прилипания пузырька к шлифу молибденита в буферном растворе с pH 9,18 в условиях поляризации без собирателя и в присутствии 50 мг/л бутилового ксантогената, рис. 3, показало, что в отсутствие собирателя время индукции в интервале значений потенциалов от – 0,3 В до + 0,5 В минимально и составляет около 100-150 мс. При потенциалах поляризации более отри-цательных чем – 0,3 В происходит резкое увеличение времени индукции, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности молибденита в этих условиях.

В присутствии бутилового ксантогената при анодной поляризации

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 05-05-64050) и гранта Научная школа академика В.А. Чантурия (НШ - 4918.2006.5)

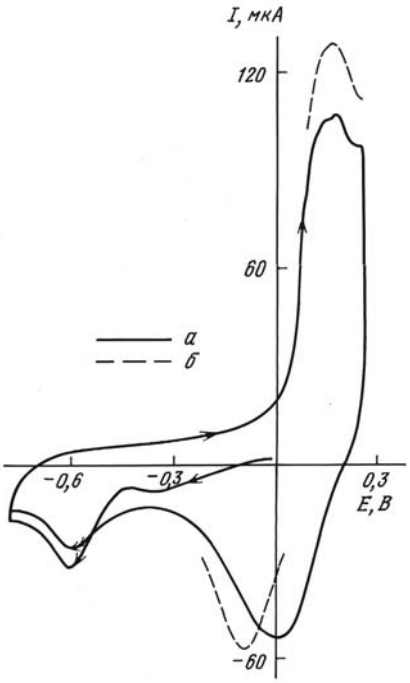

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы молибденита, нанесенного на пирографит, при pH 6,86 (а) и 9,18 (б)

время индукции остается на том же уровне, что и без собирателя. Это позволяет сделать вывод об отсутствии гидрофобизации молибденита бутиловым ксантогенатом. При стационарном потенциале время индукции в растворе ксантогената несколько выше чем при анодной поляризации, и в условиях катодной поляризации до –0,2 В резко возрастает далее изменяясь незначительно и при потенциале –0,5 В совпадая со значением времени индукции, полученном в отсутствие собирателя. Столь различный ход зависимостей времени индукции при катодной поляризации с собирателем и без него, по-видимому, объясняется обратной ориентацией ксантогената на поверхности молибденита, увеличивающей смачиваемость минерала.

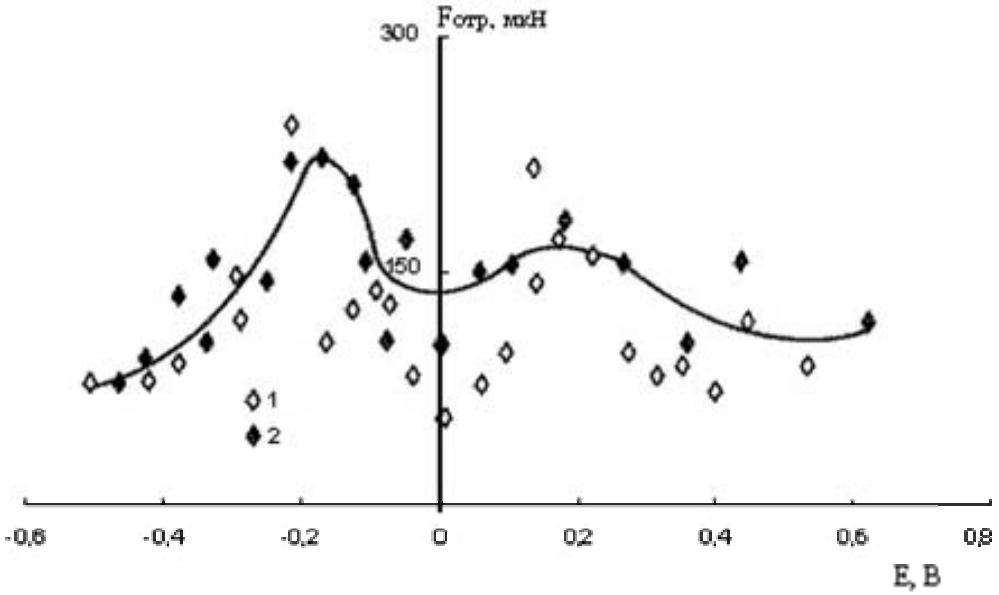

Рис. 2. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхности молибденита в зависимости от потенциала поляризации при pH 9,18 без ксантогената (1) и в присутствии 50 мг/л бутилового ксантогената калия (2)

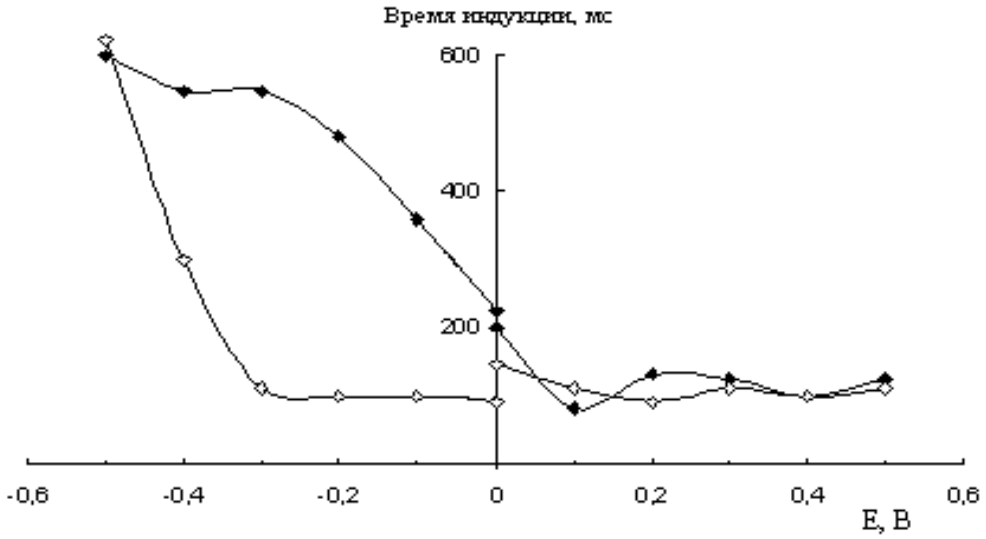

Рис. 3. Время индукции пузырька воздуха к поверхности молибденита в зависимости от потенциала поляризации при pH 9,18 без ксантогената (—◇—) и в присутствии 50 мг/л бутилового ксантогената калия (—◆—)

Полагая, что время разрыва плёнки определяет время индукции, по величине последнего можно оценить среднюю критическую толщину плёнки жидкости перед разрывом [2]. Выполнена оценка толщины этой плёнки для сульфидных минералов, гидрофобизированных ксантогенатом [3].

Результаты расчётов для молибденита приведены в таблице. При стационарном потенциале толщина плёнки перед разрывом составляет порядка 8 микрон. Она практически не меняеться при анодной поляризации как без ксантогената так и при его концентрации 50 мг/л. Катодная поляризация молибденита до потенциала -0,3 В не влияет на толщину плёнки и лишь при более высоких потенциалах она резко уменьшается. Под действием ксантогената происходит двукратное уменьшение критической толщины разрывающей плёнки при увеличении потенциала до –0,2В, с незначительным её изменением при дальнейшем росте отрицательного потенциала.

Сопоставление толщины рвущейся плёнки в боратном растворе в отсутствие собирателя и при концентрации 50 мг/л бутилового ксантогената без поляризации (рис. 4), рассчитанной для халькозина, халькопирита, пирита и молибденита, показывает, что наибольшая толщина плёнки перед разрывом получена для молибденита.

Результаты расчётов показывают, что на более гидрофобных поверхностях рвутся более толстые плёнки. Средняя критическая толщина рвущейся плёнки достигает нескольких микрон, что свидетельствует о дальнодействующем характере сил взаимодействия гидрофобных частиц с пузырьками воздуха.

Влияние потенциала электрохимической поляризации на критическую толщину смачивающей плёнки (h, мкм) на поверхности молибденита

h, мкм	Потенциал поляризации, Е, В										
	-0,5	**-0,4**	**-0,3**	**-0,2**	**-0,1**	**0**	**0,1**	**0,2**	**0,3**	**0,4**	**0,5**
Без Кх	3,6	5,2	8,5	8,9	8,9	7,2	8,5	9,4	8,5	8,9	8,5
50 мг/л Кх	3,6	3,8	3,8	4,0	4,7	7,9	10,0	7,8	8,0	8,9	8,0

В последние годы теория взаимодействия пузырьков и минеральных частиц привлекает повышенное внимание исследователей [4, 5]. Проанализированы природа и особенности различных компонентов межмолекулярных и поверхностных сил составляющих основные компоненты энергии прилипания [6]. Обнаружено, что учет только электростатических сил и сил Ван-дер-Ваальса оставляет модели прилипания пузырек-частица без движущей силы [4, 7]. Было предложено несколько теоретических механизмов, но ни один из них не стал общепризнанным.

Экспериментальные измерения методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) сил притяжения между гидрофобными поверхностями показали, что эти силы во много раз превосходят силы Ван-дер-Ваальса. Их назвали «гидрофобными силами» [5, 6, 8]. Они участвуют во взаимодействиях пузырек-частица, что было подтверждено экспериментально АСМ. Причём гидрофобные взаимодействия относительно дальнодействующие и вопреки ранее высказывавшимся сомнениям [9] воздушные пузырьки могут «чувствовать» благоприятные условия через относительно толстую пленку воды.

Использование эффекта гидрофоб-

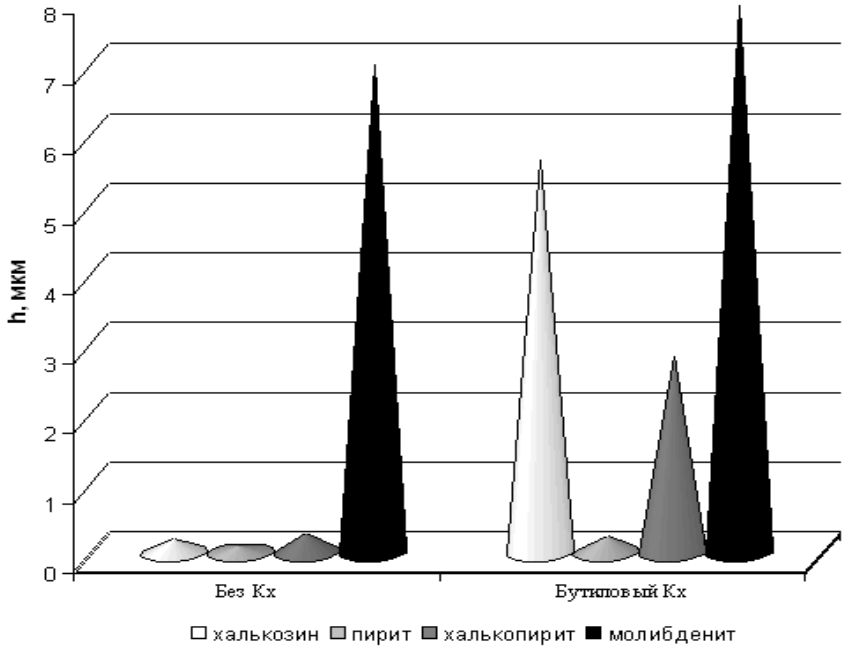

Рис. 4. Рассчитанная по величинам времени индукции средняя толщина рвущейся пленки без ксантогената и с бутиловым ксантогенатом

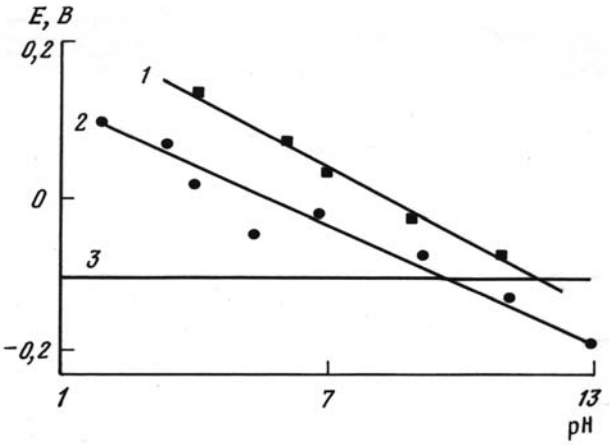

Рис. 5. Зависимость от pH стационарного потенциала молибденита (1) и халькопирита (2), а также потенциал редокс-перехода ксантогенат-диксантогенид в цикле селективной флотации медно-молибденового концентрата (3)

ных взаимодействий перспективно для повышения флотируемости тонких классов. Низкая вероятность столкновения переизмельченных минеральных частиц с пузырьком воздуха одна из основных причин плохой их флотируемости. Повышение вероятности столкновений пузырек-частица возможно агрегацией тонких частиц за счет их флокуляции. В этом направлении ведутся исследования как в России, так и за рубежом.

Потери с тонкими классами остаются одной из главных проблем современной технологии флотации. При переработке медно-молибдено-вых руд содержание тонких классов (менее 20 мкм) в хвостах обогащения достигает 20-40 % и потери металлов с ними составляют до 60 % от общих потерь.

Технология селективной флокуляции разработана для многих видов минерального сырья, что позволяет ожидать расширения областей применения этого процесса. Особенно перспективно применение гидрофобных полимеров для агрегации тонких частиц природно гидрофобных компонентов. С применением гидрофобного латекса была показана возможность флокуляции шламов молибденита и повышения их флотируемости [10].

Школой академика В.А. Чантурия разработаны условия электрохимического регулирования селективной флотации сульфидов меди и молибдена [1]. В нейтральной среде электрохимический потенциал молибденита и халькопирита превышает равновесный по-тенциал пары ксантогенат-диксанто-генид, поэтому основным продуктом взаимодействия ксантогената с молибденитом и халькопиритом является диксантогенид, который и обеспечивает их флотируемость. С ростом pH потенциал обоих минералов сдвигается в катодную сторону, рис. 5 [1], величина $\partial E/\partial pH$ составляет около 30 мВ на единицу pH. При этом потенциал редокс-перехода пары ксантогенат-диксантогенид от pH не зависит.

С увеличением pH выше некоторого значения стационарный потенциал минералов становится отрицательнее равновесного значения потенциала пары ксантогенат-диксантогенид и создаются условия, препятствующие образованию диксантогенида на минеральной поверхности. Для молибденита это значение pH равно 11,5, а для халькопирита около 9.

Таким образом, для селективной флотации молибденита от халькопирита необходимо поддерживать величину pH на уровне 11,5. Катодная электрохими-

ческая обработка пуль-пы, изменяя потенциал минералов-полупроводников в катодную сторону, позволяет усилить селективную депрессию медных минералов.

Заключение

Возможности снижения потерь молибденита при флотации обусловлены его природной гидрофобностью. Исследования времени индукции воздушного пузырька показали, что оно в широкой области потенциалов от –0,3 до +0,5 В составляет около 100 мс. Рассчитанная критическая толщина водной прослойки составила около 7 мкм, что на два порядка превышает значения для халькозина, пирита и халькопирита.

В присутствие ксантогената поверхность сульфидов меди становится более гидрофобной, а для молибденита в области потенциалов от –0,1 до –0,5 В наблюдается увеличение времени индукции, что, по-видимому, обусловлено обратной ориентацией ионов ксантогената при его сорбции молибденитом.

Дальнодействующий характер взаимодействий частиц молибденита и пузырьков воздуха оказывает положительное влияние на флотацию тонких частиц.

Для селективного флотационного разделения молибденита и сульфидов меди перспективно использование электрохимической катодной обработки пульпы, приводящей к восстановлению диксантогенида и его десорбции с поверхности халькопирита при сохранении плёнки масла на поверхности молибденита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е.* Электрохимия сульфидов: Теория и практика флотации. - М.: Наука, 1993.
2. *Krasowska M., Krzan M., Malysa K.* Bubble collisions with hydrophobic and hydrophilic surfaces in α-terpineol solutions // Physicochemical Problems of Mineral Processing – 2003. - № 37.
3. *Vigdergauz V.E., Shrader E.A., Sarkisova L.M., Kuznetsova I.N.* Wettability of sulfides in implementation to mineral flotation and flocculation processes: strong long-range interactions between hydrophobic surfaces / Proc. XXIII IMPC , 2006.
4. *Yoon R.-H.* The role of surface forces in flotation kinetics/ Proc. XXI IMPC , 2000.
5. *Ralston J.* The critical role of interfacial chemistry in bubble-particle capture/ Proc. XXII IMPC , 2003.
6. *Israelachvili J.N.* Intermolecular and surface forces. - London: Academic Press, 1991.
7. *Laskowski J., Kitchener J.A.* The hydrophilic-hydrophobic transition on silica // J Colloid Interface Sci. – 1969 - № 29.
8. *Виноградова О.И.* Особенности гидродинамики и равновесного взаимодействия гидрофобных поверхностей / Тез. дисс. докт. хим. наук – М: ИХФ, 2000.
9. *Sutherland K.L., Wark I.W.* Principles of Flotation. – Melbourne: AIMM, 1955.
10. *Laskowski J.S., Castro S.H.* Aggregation of inherently hydrophobic solids using hydrophobic agglomerants and flocculants // Proc. Polymers in Mineral Processing, - Montreal, 1999.

Коротко об авторах

Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Сохоров С.А. – ИПКОН РАН, Москва.