

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ / ORIGINAL PAPERS

DOI: 10.17073/2500-0632-2020-4-297-306

**Собиратель для медно-мышьяковистых руд****В. И. Рябой<sup>1</sup>, Е. Д. Шепета<sup>2</sup>**<sup>1</sup>ООО «Механобр-ОР», г. Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ДВО РАН), г. Хабаровск, Россия

**Аннотация:** Из скарновой шеелит-сульфидной руды месторождения Восток-2 на Приморской обогатительной фабрике выделяют медный и шеелитовый концентраты. В медный концентрат извлекаются халькопирит, золото, серебро и вредные примеси арсенопирит, пирротин. В качестве собирателя используют реагент диалкилдитиофосфатного типа ИМА-И413п. Селекцию коллективного сульфидного концентрата осуществляют с применением активированного угля и тринатрийфосфата, медные перечистки проводят в среде железного купороса. Товарный медный концентрат содержит 16 % меди, 33 г/т золота и 280 г/т серебра. Извлечение металлов составляет соответственно 67,6, 44,7 и 50,1 %. Массовая доля мышьяка в руде колеблется в интервале 0,04–0,25 %, в концентрате 0,7–2,3 %. Для предприятия является актуальным повышение извлечения ценных металлов и снижение содержания мышьяка в медном концентрате менее 1 % за счет усиления контрастности разделения халькопирита и сульфидов железа арсенопирита, пирротина. В целях решения указанных задач были изучены флотационные свойства сульфидных собирателей на основе диалкилдитиофосфатов БТФ-15221, БТФ-271, неионогенного собирателя Реафлот-277 и комбинации Реафлот-277 и ИМА-И413п. Применение собирателя БТФ-15221 по сравнению со стандартным реагентом ИМА-И413п позволяет повысить извлечение меди, золота и серебра и снизить содержание мышьяка в медном концентрате. Более высокую селективность действия БТФ-15221 по сравнению с ИМА-И413п подтверждает факт, что основной прирост извлечения меди и снижение массовой доли мышьяка в медном концентрате получен в селективном цикле. В работе выполнена оценка поверхностной активности и гидрофобизирующей способности водорастворимых собирателей. На примере БТФ-15221 показано, что улучшение собирательных свойств реагентов может быть достигнуто не только при повышении поверхностной активности реагента, но и ее снижении при достаточно заметной гидрофобизирующей способности реагента, близкой к стандартному реагенту. Регулированием этих параметров за счет использования низко- и более высокомолекулярных гомологов основных компонентов можно повысить или понизить селективность и собирательную способность реагента. Собиратель БТФ-15221 представляет практический интерес для дальнейших испытаний на медно-мышьяковистых и других типах руд.

**Ключевые слова:** медно-мышьяковистые руды, гидрофобизирующая способность водорастворимых собирателей, поверхностная активность, флотация

**Для цитирования:** Рябой В. И., Шепета Е. Д. Собиратель для медно-мышьяковистых руд. *Горные науки и технологии*. 2020;5(4):297-306. DOI: 10.17073/2500-0632-2020-4-297-306

**Collector for Copper-Arsenic Ore Flotation****V. I. Ryaboy<sup>1</sup>, E. D. Shepeta<sup>2</sup>**<sup>1</sup>LLC "Mechanobr-OR", St. Petersburg, Russia<sup>2</sup>Institution of Science of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (KhFRTs FEB RAS), Khabarovsk, Russia

**Abstract:** Copper and scheelite concentrates are produced from scheelite-sulfide ores of the Vostok-2 deposit at the Primorsky processing plant. Chalcopyrite, gold, silver, and harmful impurities (arsenopyrite, pyrrhotite) are extracted into the copper concentrate. As a collector, dialkyldithiophosphate-type IMA-I413p reagent is used. Bulk sulfide concentrate is produced using activated carbon and trisodium phosphate; copper cleaner flotation is carried out in the medium of ferrous sulfate. The commercial copper concentrate contains 16 % copper, 33 g/t gold, and 280 g/t silver. The recovery of the metals is 67.6, 44.7, and 50.1 %, respectively. The weight fraction of arsenic in the ore fluctuates in the range of 0.04–0.25%, and that in the concentrate, 0.7–2.3 %. The enterprise looks for ways to increase recovery of the valuable metals and decrease content of arsenic in the copper concentrate to below 1% at the expense of increasing contrast in the separation of chalcopyrite from iron sulfides/arsenopyrite/pyrrhotite.

For solving this problem, we performed a study of flotation properties of sulfide collectors based on dialkyldithiophosphates: BTF-15221, BTF -271, non-ionic collector Reaflot-277, and combinations of Reaflot-277 and IMA-I413p. Applying BTF-15221 collector allowed, as compared to the standard IMA-I413p reagent, to increase recovery of copper, gold, and silver and reduce arsenic content in the copper concentrate. The higher selectivity of BTF-15221 as compared to IMA-I413p was confirmed by the fact that the bulk of the increase in copper recovery and decrease in the weight fraction of arsenic in the copper concentrate was achieved in the selective cycle. Besides, during the study, surface activity and hydrophobizing ability of the water-soluble collectors were assessed. Using the example of BTF-15221, it was shown that improvement of the reagent collecting properties can be achieved not only due to increasing the surface activity of the reagent, but also at its decrease – in case of sufficient hydrophobizing ability of the reagent, close to that of the standard reagent. By adjusting these parameters through the use of low-molecular weight homologues of the main components, it is feasible to increase or decrease the selectivity and collecting ability of the reagent. Collector BTF-15221 is of practical interest for further testing in flotation of copper-arsenic and other ore types.

**Keywords:** copper-arsenic ores, dialkyldithiophosphate collector, hydrophobizing ability of water-soluble collectors, surface activity, flotation

**For citation:** Ryaboy V. I., Shepeta E. D. Collector for copper-arsenic ore flotation. *Gornye nauki i tekhnologii = Mining Science and Technology (Russia)*. 2020;5(4):297-306. (In Russ.) DOI: 10.17073/2500-0632-2020-4-297-306

## Введение

Скарновая шеелит-сульфидная руда месторождения Восток-2 относится к комплексным рудам. Наряду с основным шеелитовым концентратом на Приморской обогатительной фабрике (ПОФ) выделяется медный концентрат, в котором концентрируются медь и благородные металлы: золото и серебро. В настоящее время при обогащении руд, перерабатываемых на ПОФ, актуальным остается повышение извлечения ценных минералов за счет усиления контрастности разделения сульфидных минералов в коллективном цикле–и депрессии арсенопирита в цикле селекции. Вследствие чего увеличивается доля выпуска кондиционного медного концентрата с массовой долей Cu – 16 %, As ≤ 1,0 %.

Решение этих задач в первую очередь можно осуществить подбором как известных, так и созданием новых более эффективных реагентов на основе существующей теории и практики применения реагентов, представленных в работах [1–5, 6–13] и других изданиях.

Приведем основные показатели работы ПОФ за 2020 год: массовая доля в руде: Cu – 0,21 %, Au – 0,59 г/т, Ag – 3,7 г/т, в медном концентрате – соответственно 16,3 %, 33,0 г/т, 280 г/т, извлечение – 67,6, 44,7, 50,1 %. Средняя массовая доля мышьяка в рудах текущей

переработки составляет 0,10 %, пределы колебаний 0,04–0,25 %, в медном концентрате – соответственно 0,70–2,32 %.

Для тестирования собирательных свойств новой группы реагентов отобрана шеелит-халькопирит-пирротиновая руда с массовой долей основных компонентов: WO<sub>3</sub> – 0,65 %, Cu – 0,22 %, Au – 1,6 г/т, Ag – 1,16 г/т, As – 0,007 %, S – 4,9 %.

Ранее, авторами статьи при подборе собирателей для медно-мышьяковистых руд из класса водорастворимых соединений на основе диалкилдитиофосфатов была использована концепция влияния поверхностной активности и гидрофобизирующей способности реагента на флотационные свойства [14, 17], которая позже была применена для создания собирателя при флотации серебрясодержащих руд [17]. Данное исследование является продолжением развития этого направления при использовании новых водорастворимых собирателей на основе диалкилдитиофосфатов. Кроме того, были получены высокие показатели извлечения меди при близком качестве концентратов по содержанию мышьяка с использованием композиции водорастворимых реагентов на основе диалкилдитиофосфатов и реагентов с тиамидными группами [15].

Это обусловило выбор группы собирателей для новых исследований: БТФ-15221, показавший по данным ООО «Механобр-ОР» и «Квадрат плюс» положительные результаты при флотации ряда медных и золотых руд, БТФ-271, являющийся аналогом применяемого ИМА-И413, и в качестве неионогенного собирателя – Реафлот-277, включающий в свой состав образец 179, испытанный ранее с положительным результатом.

### Материалы и методы исследования

*Методика определения гидрофобизирующей способности водорастворимых собирателей.* Определение гидрофобизирующей способности (г.с.) водорастворимых собирателей выполнено по уточненной методике по сравнению с ранее приведенной в работе [17].

Исходные концентрации растворов: 2 %-ный водный раствор диалкилдитиофосфатного собирателя со значением рН раствора 10,5, которое контролировалось рН-метром, 0,2 н (нормальный) раствор сульфата цинка, 0,1 н раствор едкого натра, 0,1 н раствор трилона Б и аммиачный буферный раствор.

Методика определения: к 10 мл водного раствора собирателя приливали 10 мл раствора сульфата цинка, при этом образуется диалкилдитиофосфат цинка, который выпадает в виде осадка или мазеобразного продукта, добавляли 3 г хлористого натрия (активность 100 %), размешивали стеклянной палочкой до растворения соли. Суспензию отстаивали

1–2 ч. После этого ее фильтровали через бумажный складчатый фильтр (синяя лента). Отбирали ½ часть раствора, добавляли 5 мл аммиачного буферного раствора и титровали раствором трилона Б в присутствии индикатора эриохром черного до перехода розовой окраски в синюю. Расчет г.с. производился по формуле, приведенной в работе [17].

*Лабораторные исследования на руде и фабричных продуктах.* Оценка флотационных свойств собирателей выполнена на пробах фабричного питания сульфидной флотации и на руде (хвосты керновых проб технологического картирования), приготовленной в лабораторных условиях (дробление до 2 мм, измельчение до 80 % класса –80+0 мкм, при этом количество шламов в руде соответствовало количеству шламов в фабричном питании сульфидного цикла). Гранулометрический состав питания флотации для лабораторной руды представлен в табл. 1.

Следует отметить, что в отличие от лабораторных условий в фабричном питании при одном соотношении шламов существенно возрастает доля крупных классов +160 мкм по выходу с 1,76 % (лаб. условия) до 18,9 % и распределению: Cu – до 4,4 %, As – 12,1 %, S – 8,0 % за счет перераспределения из средних классов –80+15 мкм. Это необходимо учитывать при прогнозировании результатов в промышленных условиях.

Таблица 1

**Распределение основных элементов в питании сульфидной флотации по классам крупности при лабораторном измельчении**

Классы, мкм	Выход %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	As	S	Cu	As	S
<i>Питание сульфидной флотации (лабораторное измельчение руды)</i>							
+250	0,76	0,15	0,009	5,56	0,53	1,03	0,86
–250+160	1,00	0,10	0,008	2,93	0,47	1,21	0,60
Итого: +160	1,76	0,12	0,008	4,07	1,00	2,24	1,45
–160+80	18,21	0,16	0,008	4,17	13,67	22,00	15,42
–80+15	58,54	0,23	0,006	5,89	63,15	53,04	70,03
–15+0	21,49	0,22	0,060	3,00	22,18	22,72	13,09
Итого: –80+0	80,03	0,23	0,007	5,11	85,33	75,76	83,12
Руда	100,00	0,21	0,007	4,92	100	100	100

В классах крупнее 80 мкм отмечается наличие сростков халькопирита с кварцем, пирротином, при этом с уменьшением крупности зерен доля сростков снижается, сростки становятся более мелкие, закрытые и сложные, с ассоциацией сразу нескольких минералов – кварц-пирротин-халькопирит. В классе тоньше 80 мкм сростки отсутствуют.

Схема тестирования указанных собирателей включала коллективный цикл: основную, контрольную сульфидные флотации ( $t = 10$  мин), перечистку объединенного сульфидного концентрата ( $t = 5$  мин); медный цикл: основную, контрольную медные флотации ( $t = 10$  мин) и две перечистки медного концентрата ( $t = 10$  мин). Объем камер флотомашиной – 1,0-0,5-(0,3; 0,2; 0,1) л, объем камер в перечистке зависел от выхода объединенного сульфидного концентрата. Масса навесок в открытом цикле при тестировании изменялся в пределах от 0,5 до 1,0 кг, замкнутый цикл состоял из 6 одно килограммовых навесок, расчет сделан по последним трем навескам.

Опыты выполнены на водопроводной воде (рН 6,8) и технической (рН 8,6, взвеси 5,3–7,7 г/л). Ионный состав технической воды, мг/л: сульфат-ионы – 800, катионы меди – 0,06, цинка – 0,022, молибдена – 0,003, мышьяка – 0,02, вольфрама – 0,004, кремния – 3,0, железа – 30.

Реагентный режим тестов: жидкое стекло (100+50) г/т (основная флотация и перечистка – для снижения потерь шеелита с сульфидами; агитация пульпы с реагентом  $t_{ар} = 2$  мин), переменный сульфидный собиратель (15(45) +5 (15)) г/т в основную и контрольную флотации ( $t_{ар} = 0,5$  мин), сосновое масло в основную флотацию 10 г/т ( $t_{ар} = 1$  мин). Селекция коллективных концентратов: активированный уголь (С) – 50–100 г/т ( $t_{ар} = 10$  мин), тринатрийфосфат (ТНФ) – (50+25) г/т (основная флотация и I перечистка,  $t_{ар} = 5$  мин). На фабричных продуктах для усиления депрессии мышьяка медные перечистки

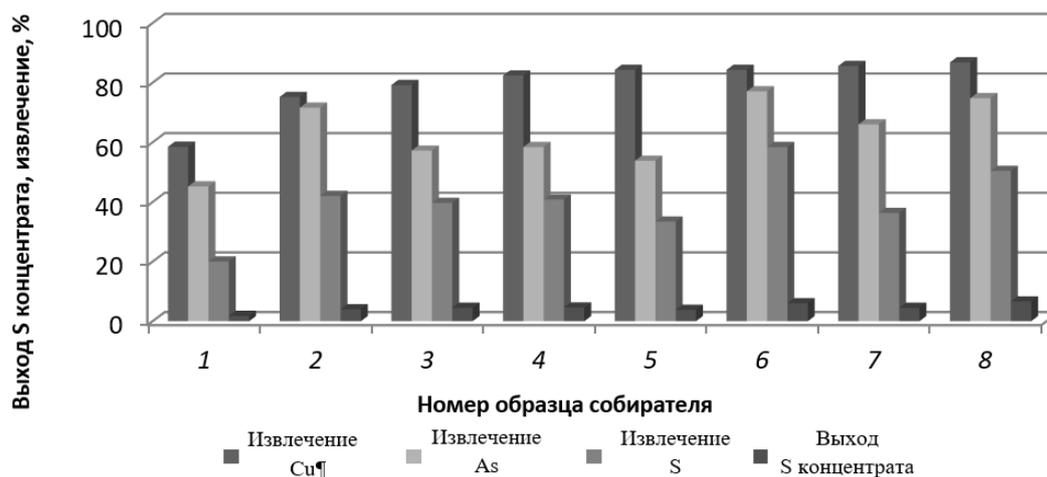
проводились в среде железного купороса, рН пульпы 7,3–6,5. Исходное рН пульпы основной медной флотации и перечисток составляло 8,0–8,8.

Следует отметить, что согласно данным технологического баланса ПОФ по стандартной технологии обогащения на смеси реагентов ИМА-И413п + Кх<sub>бут</sub> потери халькопирита на 60 % связаны с хвостами коллективного цикла (массовая доля Cu – 0,036 %) и на 40 % с хвостами медной селекции (массовая доля Cu – 0,75 %). По крупности потери меди обусловлены на 10 % от общих потерь крупным классом +160 мкм, на 40 % флотационным классом –160+15 мкм и на 50 % шламами менее 15 мкм. Мышьяк практически полностью депрессируется в шламах, в медный концентрат переходит крупнее 15 мкм.

Использование комбинации ИМА-И413п и Кх<sub>бут</sub> приводит к повышению извлечения халькопирита на 1–2 % относительно диалкилдитиофосфата, но при этом возрастает флотоактивность арсенопирита. В перечистных операциях в промышленных условиях работают на пониженных уровнях пульпы во флотомашине, что способствует уменьшению содержания мышьяка в концентрате, но существенно повышает его количество в циркуляции питания селекции. Все это обуславливает необходимость поиска новых собирателей, сочетающих высокую активность к меди и селективность к арсенопириту.

#### Результаты флотационных опытов

На первой стадии тестирования опыты выполнены на питании ПОФ на технической воде (взвеси 5,3 г/л) до получения сульфидных концентратов с использованием всех образцов, намеченных к испытаниям. Массовая доля основных компонентов в питании флотации, %: Cu – 0,24, As – 0,08, S – 3,14. На рис. 1 представлены лучшие результаты из серии по определению оптимального расхода для каждого собирателя.



**Рис.1. Диаграмма выхода коллективного концентрата и извлечения в него меди, мышьяка и серы на исследуемых образцах сульфидных собирателей, г/т:**

1 – образец 275 (200 + 80); 2 – образец 276 (200 + 80); 3 – ИМА-И413п (45 + 5); 4 – образец 277 + ИМА-И413п (40 + 10, соотношение 1:1); 5 – образец 277 (45 + 5); 6 – Кх<sub>б<sub>у</sub>т</sub> (60 + 20); 7 – БТФ-15221 (35 + 5); 8 – БТФ-271 (45 + 5)

При выходе сульфидного концентрата 3,8–4,6 % на образце 277 и комбинации реагентов ИМА-И413п + обр. 277 (1:1) получен относительно стандартного собирателя прирост извлечения меди на 3–5 % с селективностью по отношению к арсенопириту, близкой к стандартному режиму. При использовании БТФ 15221 и 271 при выходе 4,5–6,6 % достигнут максимальный прирост извлечения меди (6–8 %) при увеличении извлечения мышьяка в пределах 9–18 % относительно ИМА-И413п, однако, селективность процесса была выше, чем с использованием комбинации стандартного реагента ИМА-И413п

и Кх<sub>б<sub>у</sub>т</sub>. Извлечение пирротина, основного сульфидного минерала, определяющего извлечение серы, для всех новых образцов колеблется в пределах от 20 до 40 %, для Кх<sub>б<sub>у</sub>т</sub> составляет 58,4 % и для ИМА-И413п – 39,7 %.

На основе тестов по оценке флотационной активности реагентов для этапа заключительных экспериментов выбраны собиратели БТФ 15221, 271 и комбинация ИМА-И413п с образцом БТФ- 277 в соотношении 1:1. Результаты заключительных замкнутых опытов до получения медного концентрата представлены в табл. 2.

**Таблица 2**

**Показатели обогащения испытанных собирателей по медному концентрату**

Номер опыта	Собиратель, г/т	Медный концентрат								
		Выход, %	Массовая доля, % г/т				Извлечение, %			
			Cu	As	Au	Ag	Cu	As	Au	Ag
<b>Халькопирит-пирротиновая лабораторная руда, водопроводная вода</b>										
<i>Массовая доля в руде Cu – 0,22 %, As – 0,007 % (Cu:As = 31,4:1), Au – 1,6 г/т, Ag – 1,16 г/т</i>										
1	ИМА-И413п 30	0,84	16,00	0,10	54,20	56,00	61,09	12,00	28,46	40,55
2	БТФ 15221 30	0,90	18,53	0,07	57,80	67,00	75,80	9,00	32,51	51,98
3	БТФ 15221 40	0,95	17,67	0,09	71,70	64,50	76,30	12,21	42,57	52,82
4	БТФ 271 40	0,88	18,18	0,10	64,51	61,43	72,72	12,57	35,48	46,60
5	ИМА+ 277 (1:1) 30	0,97	15,36	0,13	55,00	61,70	67,72	18,01	33,34	51,59
6	Реафлот 277 45	0,90	15,00	0,10	55,13	57,00	61,36	12,86	31,01	44,22
<b>Халькопирит-арсенопирит-пирротиновая руда, слив классификатора ПОФ, оборотная вода</b>										
<i>Массовая доля в руде Cu – 0,16 %, As – 0,14 % (Cu:As = 1,1:1), Au – 0,69 г/т, Ag – 3,6 г/т</i>										
7	ИМА-И413п 30	0,83	14,48	4,57	38,10	231,8	75,12	27,09	45,83	53,44
8*		0,65	18,27	0,94	43,57	278,5	74,22	4,36	41,04	50,28
9	БТФ 15221 30	0,76	16,17	5,75	41,84	282,0	76,81	31,21	46,08	59,53
10*		0,64	18,85	0,86	45,42	297,3	75,40	3,93	42,13	52,85

\*Опыты в Cu селекции выполнены с перечистками медного концентрата в среде железного купороса; FeSO<sub>4</sub> I пер. до pH 7,2 (6,9) – II пер. pH 6,8 (6,7)

Таблица 3

## Потери ценных металлов в отвальных хвостах на лабораторной пробе руды

Собиратель; расход, г/т (номер опыта)	Наименование продуктов	Массовая доля, % (г/т)			Извлечение, % (г/т)			Соотношение потерь в % от общ.		
		Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag
ИМА-И413п; 30 (№ 1)	Хв. S фл.	0,02 (8)	1,0 (0)	0,4 (5)	11,0 (5)	55,45	34,53	27,7	77,5	58,1
	Cu хв.	0,63	2,5 (0)	2,8 (0)	28,8 (6)	16,09	24,92	72,3	22,5	41,9
БТФ-15221; 30(№ 2)	Хв. S фл.	0,02 (9)	0,8 (4)	0,4 (0)	12,3 (4)	47,92	30,93	49,0	71,0	64,4
	Cu хв.	0,29	3,5 (7)	2,3 (0)	11,8 (6)	19,57	17,09	51,0	29,0	35,5
БТФ-15221; 40 (№ 3)	Хв. S фл.	0,02 (7)	0,7 (3)	0,3 (4)	10,7 (1)	40,38	25,60	45,2	70,3	54,3
	Cu хв.	0,24	2,2 (6)	2,1 (0)	12,9 (9)	17,05	21,58	54,8	29,7	45,7

В табл. 3 приведены потери меди, золота и серебра по опытам 1–3 в коллективном цикле (хвосты S флотации) и в цикле селекции (Cu хвосты).

Невысокое извлечение золота и серебра обусловлено вещественным составом руды. Драгметаллы находятся в тонкодисперсном самородном состоянии (основной размер 5–75 мкм), изоморфно замещают Fe, Cu, As в сульфидах. К неизвлекаемым формам относятся: золото в кварце в виде тонких примазок на кварцевой поверхности, внутри частиц кварца, крупность 0,01–0,2 (0,3) мм; серебро в карбонатах тяжелых металлов, кварце и силикатах; в арсенопирите в виде каплевидных частичек. Поэтому основные потери благородных металлов связаны с коллективным циклом, в котором выделяется основная масса сульфидных хвостов.

**Анализ полученных результатов**

На всех испытанных новых образцах, предложенных к исследованиям, получен прирост извлечения меди, золота и серебра относительно стандартного образца ИМА-И413п, на котором суммарное извлечение ценных минералов составляет 129,1 %, расход – 30 г/т. В ряду повышения суммарного извлечения реагенты расположились таким образом, %:

$$\begin{aligned} & \text{Реафлот}277(45 \text{ г/т} - 136,6) < \\ & < \text{БТФ-271}(40 \text{ г/т} - 154,8) < \\ & < \text{БТФ-15221}(30 \text{ г/т} - 160,3) < (40 \text{ г/т} - 171,7). \end{aligned}$$

Наиболее высокие показатели извлечения меди и сопутствующих драгметаллов при наименьшей массовой доле в концентрате мышья-

ка достигнуты с реагентом БТФ-15221 при расходе (25+5) г/т. Повышение расхода собирателя до (35+5) г/т позволяет дополнительно увеличить извлечение металлов, но при росте извлечения арсенопирита в концентрат. Использование комбинации неионогенного собирателя Реафлота-277 и ИМА-И413п (суммарное извлечение 153 %) повышает извлечение меди по сравнению с ИМА-И413п, однако этот показатель ниже, чем с БТФ-15221 и при более низкой селективности процесса обогащения.

Следует отметить, что на образце БТФ-15221 большая доля снижения потерь меди приходится на цикл селекции, что подтверждается данными табл. 3 и свидетельствует о большей селективности действия реагента по сравнению с применяемым стандартным собирателем ИМА-И413п.

Исследование действия БТФ-15221 в сравнении с ИМА-И413п на фабричном питании сульфидной флотации при переработке шеелит-халькопирит-арсенопирит-пирротиновой руды показало, что селективность процесса резко снижается (см. табл. 2, опыты 7 и 9). С собирателем ИМА-И413п в отличие от БТФ-15221 не было получено кондиционного концентрата по основному компоненту меди. Для получения кондиционного медного концентрата при флотации этой руды потребовалось введение в медные перечистки железного купороса (см. табл. 2, опыты 8 и 10). В этих условиях прирост суммарного извлечения ценных минералов составил только 4,8 % (170,4 % БТФ 15221 и 165,5 % ИМА-И413п)

против 30 % на шеелит-халькопирит-пирротиновой руде.

Проведенные опыты свидетельствуют, что проблема изыскания селективного собирателя для мышьяковистых руд по-прежнему остается актуальной.

Селективное действие диалкилдитиофосфатных собирателей по сравнению с ксантогенатами обусловлено образованием малоустойчивых комплексов с железом, что способствует улучшению процесса разделения халькопирита и железосодержащих минералов (арсенопирита и пирротина). В отличие от ксантогенатов диалкилдитиофосфаты обладают заметной поверхностной активностью на границе раздела жидкость-газ (ж-г). Влияние поверхностно-активных свойств собирателей, в том числе диалкилдитиофосфатов, изучалось многими исследователями [18–25]. Установлено, что высокая поверхностная активность реагента способствует образованию большого количества мелких пузырьков воздуха в пульпе, возрастает эффективность извлечения тонких частиц, это подтверждается практикой флотации. Вследствие перехода реагента с раздела твердая фаза-жидкость (т-ж) на границу ж-г уменьшается прослойка воды между частицей и пузырьком воздуха, повышается прочность закрепления минеральных частиц на пузырьке, возрастает скорость флотации, наблюдается рост показателей при обогащении [18, 23].

С учетом концепции влияния поверхностно-активных свойств и гидрофобизирующей способности [8, 9] выполнена оценка флотационных свойств реагентов, предложенных к испытаниям в данной работе.

Величина поверхностного натяжения 1 %-ных водных растворов собирателей характеризует их поверхностную активность: ИМА-И413п – 54,7 мН/м, БТФ-271 – 55,2 мН/м и БТФ-15221 – 57,7 мН/м. Значения гидрофобизирующей способности при этом соответственно составили, %: 54,0, 34,6 и 53,0.

Следовательно, в ряду изученных реагентов наиболее поверхностно-активным, обладающим большей гидрофобностью, является ИМА-И413п, наименее поверхностно-активным – БТФ-15221, а наименьшая гидрофобность наблюдается у БТФ-271.

При небольших расходах собирателей (до 20 г/т) в коллективном цикле открытых опытов собирательные свойства реагентов БТФ 271 и БТФ 15221 существенно уступают стандартному собирателю ИМА-И413п. При одном расходе собирателей на новых образцах выход сульфидного концентрата меньше на 1,6–1,4 %, извлечение меди ниже на 6 % у БТФ 271) и 3,5 % у БТФ 15221, мышьяка на 15–10 %, серы на 4–10 %.

### Основные результаты

Полученные данные подтверждают существовавшую определенную зависимость между соотношением значением поверхностной активности и гидрофобизирующей способности сравниваемых реагентов. Данная зависимость прослеживалась и в серии опытов в исследовании [17], наиболее эффективный образец ИМА-208 по сравнению с ИМА-И413 обладал большей поверхностной активностью и большей гидрофобизирующей способностью.

Однако, повышение количества сорбированного собирателя на поверхности минералов (увеличение площади покрытия) при росте концентрации собирателя в пульпе снижает эффект влияния поверхностно-активной и гидрофобизирующей способности реагента, особенно при незначительной разнице значений.

С увеличением расхода собирателей (БТФ-271,15221) 30- 45 г/т, либо в опытах замкнутого цикла собирательная активность новых образцов в коллективном цикле усилилась за счет роста концентрации реагента в пульпе. Эффективность флотации по сопутствующим сульфидным минералам приблизилась к показателям менее селективного собирателя  $K_{х\text{бут}}$  (расход 50 г/т) при опережающем извлечении халькопирита.

Определяющим же фактором в селекции коллективного сульфидного концентрата

остаётся прочность закрепления собирателя на поверхности ценных минералов.

### Направления дальнейших исследований

Созданный образец БТФ 15221 представляет несомненный интерес для дальнейших промышленных испытаний на медно-арсенопиритных и других типах руд с возможной корректировкой его собирательной силы и селективности за счет расхода во флотации,

плотности пульпы, температуры и других технологических параметров. Планируется проведение промышленных испытаний собирателя на ПОФ в 2021 году.

Исходя из высокой эффективности флотации халькопирита в медной селекции на собирателе БТФ 15221 продолжено моделирование флотационных свойств реагента на основе введения в его состав новых низкомолекулярных (более высокомолекулярных) гомологов.

### Библиографический список

1. Хан Г. А., Габриелова Л. И., Власова Н. С. *Флотационные реагенты и их применение*. М.: Недра; 1986. 271 с.
2. Богданов О. С., Гольман А. М., Каковский И. А. и др. *Физико-химические основы теории флотации*. М.: Наука; 1983. 264 с.
3. Конев В. А. *Флотация сульфидов*. М.: Недра; 1985. 262 с.
4. Соложенкин П. М., Кубак Д. А., Петухов В. Н. Компьютерное моделирование сульфгидрильных соединений с гидроксильными радикалами и прогноз их в качестве флотореагентов. *Вестник МГТУ им.Г.И. Носова*. 2016;14(1):26-33.
5. *Справочник по обогащению руд. Том. 2. Основные процессы*. Под ред. О. С. Богданова. М.: Недра; 1983. С. 270–280.
6. Lewis A. Tecflote-novel chemistry for new sulfide collectors. A selective collectors at natural pH for pyrite rich ores and ores containing sulfides, gold, silver and platinum group elements. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P. 244.
7. Tercero N., Nagaraj D. R., Farinato R. A critical overview of dithiophosphinate and dithiophosphate interactions with base metal sulfides and precious metals. *Mining, Metal. and Explor.* 2019;(1):99-110.
8. Solozhenkin P., Ibragimova O., Emelyanenko E., Yagudina J. Current understanding of thiol collector adsorption mechanism on tennantite using computational docking and FTIR-techniques. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P. 20.
9. Miki H., Hirajima T., Muta Y. et al. Investigation of reagents for selective flotation on chalcopyrite and molybdenite. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P.663.
10. Karimain A., Rezaei B., Masoumi A. The effect mixed collectors in the rougher flotation of sungun copper. *Life Science Journal*. 2013;10(6s):268–272.
11. Solozhenkin P. M., Krausz S. Study of sulfhydryc flotation reagents isomery. In: *XV Balkan Mineral Processing Congress*. Bulgaria. 2013;(1):429-432.
12. Lui G., Xiao J., Yang X., Zhong H. A review of flotation collectors: fundamentals to practice. In: *XXVIII IMPC*. Canada, Quebec; 2016. P. 206.
13. New technologies to recover gold and silver from ores and concentrates in cell-type column / P.N. Hreniuc, I. Pasca, O. Stevan, G. Badescu // *XV Balkan Mineral Processing Congress*. Bulgaria. 2013. Vol 1. P. 466–475.
14. Рябой В. И., Шепета Е. Д. Влияние поверхностной активации и гидрофобизирующих свойств диалкилдитиофосфатов на флотацию медных мышьяксодержащих руд. *Обогащение руд*. 2016;4(364):29–34.
15. Ryaboy V. I., Shepeta E. D., Ryaboy I. V. Applying Reagents Containing the Thioamide Group in the Flotation of Copper-Arsenopyrite Ores. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P. 692.
16. Саматова Л. А., Рябой В. И., Шепета Е. Д. Повышение извлечения цветных и благородных металлов с использованием аэрофлотов при флотации шеелит-сульфидных руд. *ФТПРПИ*. 2013;(6):151-157.
17. Рябой В. И., Левковец С. Е., Ефремова Г. А., Коваль О. Е. Новый диалкилдитиофосфатный собиратель для флотации серебросодержащих руд. *Горные науки и технологии*. 2018;(3):45–53. DOI: [10.17073/2500-0632-2018-3-45-53](https://doi.org/10.17073/2500-0632-2018-3-45-53)
18. Kondratyev S. A. Estimation of Reagents-Collectors Flotation Activity. *Обогащение руд*. 2010;(4):24-30.
19. Pan Lei, Jung Sunghwan, Yoon Rol-Hoan. A fundamental study on the collector in the kinetics of bubble-particle interaction. *International Journal of Mineral Processing*. 2012;37-41:106-109. DOI: [10.1016/j.minpro.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.02.001)
20. Pan Lei, Yoon Rol-Hoan. Direct measurement of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interactions. In: *XXVII IMPC*. Santiago, Chile. 2014;(1):88.
21. Tan Y. H., Rafiei A. A., et. al. Bubble size, gas holdup and bubble velocity profile of some alcohols and commercial frothers. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;119:1-5.

22. Chu P., Finch J. Break-up in formation of small bubbles: Salts and frothers. In: *XXVII IMPC*. Santiago, Chile; 2014. P. 95.
23. Kondratyev S. A., Ryaboy V. I. Influence of desorbed species of xanthates and dialkyldithiophosphates on their collecting ability. In: *XXVIII IMPC*. Quebec, Canada; 2016. P. 133.
24. Tan Y. H., Finch J. A. Surfactant structure-property relationship: Aliphatic alcohols and bubble rise velocity. In: *XV Balkan Mineral Processing Congress*. Bulgaria; 201. P. 423-428.
25. Ignatkina V. A., Dyachkov F. G., Bocharov V. A. Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation from sulfide ore. *Journal of mining science*. 2013;49(5):795-802.

## References

- Khan G. A., Gabrielova L. I., Vlasova N. S. *Flotation reagents and their application*. Moscow: Nedra Publ.; 1986. 271 p. (In Russ.)
- Bogdanov O. S., Golman A. M., Kakovsky I. A. et al. *Physico-chemical foundations of flotation theory*. Moscow: Nauka Publ.; 1983. 264 p. (In Russ.)
- Konev V. A. *Sulfide Flotation*. Moscow: Nedra Publ.; 1985. 262 p. (In Russ.)
- Solozhenkin P. M., Kubak D. A., Petukhov V. N. Computer modeling of sulfhydryl compounds with hydroxyl radicals and prediction of their use as flotation agents. *Vestnik of Novosibirsk State Technical University*. 2016;14(1):26-33. (In Russ.)
- Ore Beneficiation Handbook. Basic processes*. Ed. Bogdanov O. S. Moscow: Nedra; 1983. P. 270-280. (In Russ.)
- Lewis A. Tecflote-novel chemistry for new sulfide collectors. A selective collectors at natural pH for pyrite rich ores and ores containing sulfides, gold, silver and platinum group elements. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P. 244.
- Tercero N., Nagaraj D. R., Farinato R. A critical overview of dithiophosphinate and dithiophosphate interactions with base metal sulfides and precious metals. *Mining, Metal. and Explor.* 2019;(1):99-110.
- Solozhenkin P., Ibragimova O., Emelyanenko E., Yagudina J. Current understanding of thiol collector adsorption mechanism on tennantite using computational docking and FTIR-techniques. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P. 20.
- Miki H., Hirajima T., Muta Y., et al. Investigation of reagents for selective flotation on chalcopyrite and molybdenite. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P.663.
- Karimain A., Rezaei B., Masoumi A. The effect mixed collectors in the rougher flotation of sungun copper. *Life Science Journal*. 2013;10(6s):268–272.
- Solozhenkin P. M., Krausz S. Study of sulfhydryl flotation reagents isomery. In: *XV Balkan Mineral Processing Congress*. Bulgaria. 2013;(1):429-432.
- Lui G., Xiao J., Yang X., Zhong H. A review of flotation collectors: fundamentals to practice. In: *XXVIII IMPC*. Canada, Quebec; 2016. P. 206.
- New technologies to recover gold and silver from ores and concentrates in cell-type column / P.N. Hreniuc, I. Pasca, O. Stevan, G. Badescu // *XV Balkan Mineral Processing Congress*. Bulgaria. 2013. Vol 1. P. 466–475.
- Ryaboy V. I., Shepeta E. D. Effect of surface activation of dialkyldithiophosphate hydrophobizing properties on flotation of copper arsenic ores. *Obogashchenie Rud.* 2016;4(364):29-34. (In Russ.)
- Ryaboy V. I., Shepeta E. D., Ryaboy I. V. Applying Reagents Containing the Thioamide Group in the Flotation of Copper-Arsenopyrite Ores. In: *XXIX IMPC*. Moscow; 2018. P. 692.
- Samatova L. A., Ryaboy V. I., Shepeta E. D. Increasing recovery of nonferrous and precious metals using Aeroflot agents in flotation of scheelite-sulfide ores. *Fiziko-tekhicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2013;(6):151-157.
- Ryaboy V.I., Levkovets S.E., Efremova G.A., Koval O.E. New dialkyldithiophosphate collector for silver-containing ore flotation. *Gornyye nauki i tekhnologii = Mining Science and Technology (Russia)*. 2018;(3):45-53. DOI: [10.17073/2500-0632-2018-3-45-53](https://doi.org/10.17073/2500-0632-2018-3-45-53) (In Russ.)
- Kondratyev S. A. Estimation of Reagents-Collectors Flotation Activity. *Obogashchenie rud.* 2010;(4):24-30.
- Pan Lei, Jung Sunghwan, Yoon Rol-Hoan. A fundamental study on the collector in the kinetics of bubble-particle interaction. *International Journal of Mineral Processing*. 2012;37-41:106-109. DOI: [10.1016/j.minpro.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.02.001)
- Pan Lei, Yoon Rol-Hoan. Direct measurement of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interactions. In: *XXVII IMPC*. Santiago, Chile. 2014;(1):88.
- Tan Y. H., Rafiei A. A., et. al. Bubble size, gas holdup and bubble velocity profile of some alcohols and commercial frothers. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;119:1-5.
- Chu P., Finch J. Break-up in formation of small bubbles: Salts and frothers. In: *XXVII IMPC*. Santiago, Chile; 2014. P. 95.
- Kondratyev S. A., Ryaboy V. I. Influence of desorbed species of xanthates and dialkyldithiophosphates on their collecting ability. In: *XXVIII IMPC*. Quebec, Canada; 2016. P. 133.

24. Tan Y. H., Finch J. A. Surfactant structure-property relationship: Aliphatic alcohols and bubble rise velocity. In: *XV Balkan Mineral Processing Congress*. Bulgaria; 201. P. 423-428.

25. Ignatkina V. A., Dyachkov F. G., Bocharov V. A. Collecting properties of diisobutyl dithiophosphate in sulfide minerals flotation from sulfide ore. *Journal of mining science*. 2013;49(5):795-802.