Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ ЦЕМЕНТНОГО НИКЕЛЯ

Н. Голча, Г. А. Осолодков

В медно-никелевых рудах часть никеля, изоморфно связанного с некоторыми силикатами, флотируется очень плохо. В то же время легкая разлагаемость кислотами никеленосных силикатов [1] указывает на возможность использования метода В. Я. Мостовича [2] для отдельных труднообогатимых промежуточных продуктов обогащения или некондиционных концентратов с повышенным содержанием силикатного никеля [3]. Для суждения о возможности практического и экономически выгодного применения предлагаемого комбинированного метода обработки никелевых промпродуктов следовало установить условия флотации цементного никеля, обеспечивающие получение высоких результатов при этой операции.

В качестве исходных материалов использованы никелевый порошок, полученный электролизом в производственных условиях, и порошок металлической меди Союзреактива. Содержание фракции — 200 *меш* в порошках составляло 98—100%. Удельная поверхность медного и никелевого порошков, рассчитанная по величине адсорбции криптона, соответственно, 5300 и 3060 $см^2/г$. Суммарное содержание элементов примесей в образцах не превышало 0,2—0,3%. В некоторых опытах использовали цементную медь и никель.

Ксантогенаты очищали перекристаллизацией, степень их чистоты 98—99%. Диксантогенид готовили смешением эквивалентных количеств растворов ксантогената и иода перед загрузкой во флотационный аппарат. Вспенивателем служил технический ксиленол, не изменяющий существенно своих свойств в кислой среде.

Флотацию проводили в аппарате ЦНИГРИЗОЛОТО объемом 300 *мл* в течение 15 *мин*. Отношение Т : Ж = 1 : 20. Навеску порошка 15 *г* предварительно перемешивали в аппарате в течение 10 *мин* при закрытом воздушном кране, а затем по 1 *мин* с каждым реагентом.

В опытах флотации никелевого порошка ксантогенатами и диксантогенидами при расходе ксиленола 30 *мг/л* извлечение никеля в концентрат составило, % от исходного:

Расход собирателя, *мг/л*	10	20	30	50	100
Ксантогенат					
бутиловый	7,7	16,8	19,0	23,2	22,6
изоамиловый	15,7	16,5	17,8	18,0	24,0
Диксантогенид					
бутиловый	16,3	20,0	21,2	22,2	24,6
изоамиловый	18,0	21,2	22,2	23,4	24,6

Столь же низкие результаты получены и для цементного никеля, приготовленного из раствора 65 *г/л* сульфата никеля цементацией порошком марганца. Во флотационный аппарат загружали цементный никель вместе с раствором, из которого он выделялся, или после предварительной промывки его водопроводной водой. Максимальное извлечение никеля 21—25%. Увеличение продолжительности перемешивания суспензии с собирателями до 10 *мин*, повышенные расходы вспенивателя до 75 *мг/л*, дробные загрузки собирателя, изменение pH пульпы не дали удовлетворительных результатов, а испытанные высокомолекулярные ксантогенаты (гексиловый и октиловый) даже понижали извлечение никеля в концентрат.

Для сравнения в тех же условиях флотировали медный порошок и цементную медь, полученную из раствора сульфата меди (280 *г/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) при расходе 10 *мг/л* ксиленола, % от исходного:

Расход собирателя, *мг/л*	5	10	20	30	50	100
Ксантогенат						
этиловый	32,8	39,2	55,1	60,8	92,8	99,4
бутиловый	—	—	—	82,3	99,1	99,7
изоамиловый	52,2	86,2	97,7	99,8	99,8	99,9
Диксантогенат						
бутиловый	90,6	96,6	98,1	99,5	99,6	99,9

Наиболее эффективным собирателем, в согласии с литературными данными, оказался бутиловый диксантогенид, 5—10 *мг/л* которого обеспечивает получение высоких извлечений. Подобные результаты получены и при флотации реактивного порошка меди.

Физико-химические исследования процесса взаимодействия ксантогенатов с порошками меди и никеля заключались в оценке величины сорбции ксантогенатов порошками, измерении электропроводности металлических суспензий при перемешивании их с бутиловым ксантогенатом, измерении потенциалов медного и никелевого электродов в растворах ксантогенатов и инфракрасной спектроскопии осадков меди и никеля, обработанных бутиловым ксантогенатом.

1. Оценка величины сорбции бутилового ксантогената порошками меди и никеля. Величина сорбции бутилового ксантогената определялась по исходной и остаточной концентрации раствора, установленной иодометрическим титрованием, а частично — потенциометрическим методом [4, 5]. В некоторых опытах эту величину определяли по активности порошков металлов, обработанных радиоактивным ксантогенатом после отделения порошка от раствора. Отношение Т : Ж = 1 : 20 (табл. 1).

Таблица 1

Сорбция бутилового ксантогената порошками меди и никеля при различной концентрации собирателя по результатам титрования

Продолжительность перемешивания, *мин*	Сорбция бутилового ксантогената при исходной концентрации ксантогената (*мг/л*), *мг/г*			
	23,0	36,6	68,9	130
Медный порошок				
5	0,276	0,368	0,828	1,68
10	0,295	0,458	0,910	1,81
25	0,304	0,466	0,990	1,90
60	0,322	0,496	0,990	1,97
Никелевый порошок				
5	0,166	0,182	0,186	0,200
10	0,276	0,310	0,368	0,400
25	0,332	0,346	0,439	0,460
60	0,378	0,384	0,515	0,520

По результатам радиометрических измерений величины сорбции бутилового ксантогената порошками меди и никеля следующие, при перемешивании с ксантогенатом в течение 10 *мин*, *мг/г*:

Исходная концентрация ксантогената, *мг/л*	20	40	70	130
Порошок				
медный	0,353	0,635	1,04	1,68
никелевый	0,206	0,277	0,342	0,585

Вполне удовлетворительное совпадение результатов обоих методов указывает на достаточную прочность связи сорбированного собирателя с поверхностью порошков (перед радиометрическими измерениями раствор отделялся от порошка). Из полученных данных следует, что для обоих порошков через короткое время после начала опыта процесс взаимодействия тормозится слоем нерастворимых продуктов взаимодействия на поверхности обоих порошков. Степень покрытия поверхности (процент от условного монослоя) оказалась высокой. При расчетах принято, что поверхность, занимаемая одной молекулой бутилового ксантогената, составляет $37 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}.

Степень покрытия поверхности медного и никелевого порошков ксантогенатом при перемешивании в течение 60 *мин*, % от условного монослоя:

Начальная концентрация ксантогената, *мг/л*	23,0	36,0	68,9	130,0
Порошок				
медный	56,2	86,6	174	344,0
никелевый	114,2	116,0	156,0	157,0

При таких степенях покрытия можно было ожидать высоких результатов флотации и для никелевого порошка.

2. Кондуктометрический анализ процесса взаимодействия бутилового ксантогената и порошков меди и никеля. Этот метод заключался в оценке электропроводности суспензий при перемешивании их с реагентами [6]. Результаты измерений электропроводности металлических суспензий в растворах бутилового ксантогената показаны на рис. 1. Значения pH суспензий, начальное (числитель) и после перемешивания в тече-

ние 60 *мин* (знаменатель), измеренные с помощью стеклянного электрода, оказались следующими:

Исходная концентрация ксантогената, *мг/л*	30	100
Порошок		
медный	6,8 / 9,9	6,7 / 10,7
никелевый	6,8 / 9,7	6,7 / 9,9

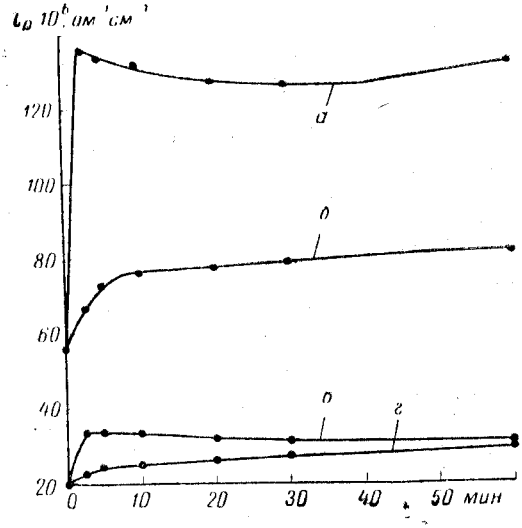


Рис. 1. Удельная электропроводность l_0 суспензий порошка меди *а, в,* и никеля *б, г* в растворах бутилового ксантогената калия при различной продолжительности перемешивания. Начальные концентрации ксантогената, *мг/л*; *а, б* — 100; *в, г* — 30

Как следует из этих данных и рис. 1, в процессе взаимодействия ксантогената с порошками металлов анионы собирателя в растворе заменяются гидроксильными ионами с более высокой проводящей способностью. По-видимому, при принятых условиях опытов поверхность порошков металлов покрыта слоем гидроокиси металла, и закрепление собирателя на такой

поверхности сопровождается вытеснением эквивалентных количеств гидроксильных ионов.

3. Потенциалы медного и никелевого электродов в растворах бутилового ксантогената. При исследовании процесса взаимодействия собирателей и металлов потенциометрический метод [7] мог оказаться особенно полезным, так как используемые электроды в этом случае обратимые. С повышением концентрации бутилового ксантогената в растворе (рис. 2) потенциалы обоих электродов становятся все более электроотрицательными, что свидетельствует об образовании на поверхности

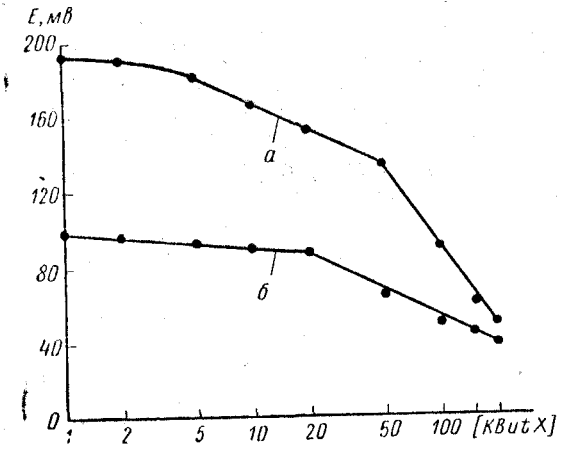


Рис. 2. Потенциалы E медного $а$ и никелевого $б$ электродов в растворе 0,01 м хлористого калия при различных концентрациях бутилового ксантогената калия

электродов труднорастворимых соединений. Для обоих электродов связь между потенциалом электрода и концентрацией ксантогената изображается ломаными линиями, из которых более значительному понижению потенциалов с ростом концентрации ксантогената отвечают вторые участки прямых. Уравнения первой прямой имеют вид: $E_{Cu} = 0{,}193 - 0{,}031\,\lg C$ и $E_{Ni} = 0{,}093 - 0{,}008\,\lg C$; для вторых — $E_{Cu} = 0{,}34 - 0{,}141\,\lg C$ и $E_{Ni} = 0{,}13 - 0{,}024\,\lg C$.

В эмпирическом уравнении, связывающем величину потенциала минерального электрода с концентрацией реагента, второй коэффициент характеризует адсорбционную активность собирателя, а точки изменения наклона прямых связаны с насыщением адсорбционной емкости поверхности электродов [7].

Для медного и никелевого электродов отношение этих коэффициентов составляет 4—5. Точки изменения наклонов прямых отвечают концентрациям бутилового ксантогената в растворе 20 и 25 *мг/л* для никелевого и медного электродов соответственно. В этом отношении оба электрода оказались сходными.

4. Инфракрасная спектроскопия осадков меди и никеля, обработанных растворами бутилового ксантогената. Исследования проводили на двухлучевом спектрометре ИКС-14. Перед получением спектров образцы высушивали под вакуумом и для уменьшения рассеивания света погружали в вазелиновое масло. Полученные спектры ксантогената калия, ксантогената меди и диксантогенида совпали соответственно со спектрами, приведенными в литературе [11, 12]. Анализ спектров соединений, образующихся при сливании растворов бутилового ксантогената калия и сульфата меди в эквивалентных количествах, показал, что кроме ксантогената меди (полосы с максимумом 1046, 1065, 1196 и 1205 $см^{-1}$) образуется диксантогенид (сравнительно слабая полоса с максимумом поглощения при 1261 $см^{-1}$). В спектре соединений, образующихся при сливании растворов сульфата никеля и бутилового ксантогената калия, наиболее интенсивная полоса поглощения, несмотря на малый коэффициент экстракции, принадлежит диксантогениду, т. е. в этом случае большая часть ксантогената окисляется до диксантогенида. Для оценки формы закрепления ксантогенатов на поверхности металлических порошков получены тонкие пленки меди и никеля на поверхности аэросила, обработанные раствором бутилового ксантогената калия. Однако образцы обладали малой прозрачностью и получить четкие спектры сорбированного реагента оказалось трудно. В спектрах реагента, сорбированного на цементной меди и никеле, основное количество реагента на поверхности никелевой пленки находилось в виде диксантогенида, а на поверхности медной пленки полос диксантогенида не обнаружено вовсе.

Таким образом, поверхность порошков меди и никеля в принятых условиях опытов покрыта слоем гидроокиси соответствующих металлов. При введении ксантогената в суспензии протекают реакции

$$2Cu(OH)_2 + 4ROCS_2K = 2Cu(ROCS_2) + (ROCS_2)_2 + 4KOH$$

или

$$Ni(OH)_2 + 2ROCS_2K = Ni(ROCS_2)_2 + 2KOH.$$

Такие представления о характере процесса взаимодействия между собирателем и порошками металлов согласуются с на-

блюдающимся в опытах повышением электропроводности суспензии и возрастанием значений pH суспензии.

Возможна также реакция окисления ксантогената молекулярным кислородом, растворенным в воде

$$2ROCS_2K + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = (ROCS_2)_2 + 2KOH.$$

В этом случае должны наблюдаться те же самые изменения значений удельной электропроводности и pH суспензии. Радиометрические измерения, торможение гетерогенной химической реакции и, наконец, характер измерений потенциалов медного и никелевого электродов с изменением концентрации ксантогената в растворе однозначно указывают на образование нерастворимых продуктов взаимодействия на поверхности металлических порошков.

Результаты инфракрасной спектроскопии на порошках никеля свидетельствуют о том, что диксантогенид, образовавшийся в процессе гетерогенной химической реакции с медным порошком, восстанавливается металлической медью до ксантогената закиси меди, что согласуется с данными А. К. Ливщица и К. М. Мадиева [8]. В случае же никелевого порошка наряду с основной идет реакция окисления ксантогената молекулярным кислородом. Эта реакция каталитически ускоряется металлическим никелем, так как в отсутствие порошков растворы ксантогенатов, судя по специальным измерениям, достаточно устойчивы и в течение времени опыта (60 *мин*) электропроводность и pH их не изменяются.

В то же время по данным проведенных исследований не удалось выяснить причины низкой флотируемости никелевого порошка при относительно высокой плотности покрытия его поверхности молекулами собирателя. К подобным же результатам пришли в свое время С. И. Митрофанов, Е. Б. Скепнер и Р. Б. Новин при флотации цементной меди [9]. Оказалось, что средняя плотность покрытия порошка цементной меди ксантогенатом или диксантогенидом при изменении pH суспензии от 3,0 до 4,8 меняется незначительно, а извлечение меди при pH = =4,8 резко падает и составляет лишь 17—28% против 88—90% при pH = 3,0. Такое понижение результатов флотации обусловлено, по мнению этих авторов, главным образом изменением состава пленки на металлическом порошке. Особенностями состава поверхностной пленки на порошке никеля должны быть объяснены и низкие результаты флотации цементного никеля.

Чтобы повысить результаты флотации цементного никеля, испытаны некоторые модификаторы при флотации ксантогенатами (медный купорос и гидросульфид натрия) и собиратели, заменяющие ксантогенаты (трансформаторное масло, диметилглиоксим и карбоновые кислоты). Большинство опытов проведено с никелевым порошком и только контрольные — с цементным никелем. Условия опытов сохранены прежними. Как следует из опытов, применение активаторов мало эффективно. Извлечение никеля в концентрат не превысило 40% при активации медным купоросом, что, вероятно, следует объяснить отслаиванием металлической меди от поверхности никелевого порошка.

Из других испытанных реагентов олеиновая кислота в аполярном растворителе оказалась наиболее эффективной. Эмульсии углеводородных масел, стабилизированных карбоновыми кислотами, успешно использовались ранее в качестве дополнительных реагентов при флотации цементной меди [10]. Как показали опыты, при флотации порошка никеля уже небольшие добавки олеиновой кислоты к трансформаторному маслу существенно повысили извлечение никеля в концентрат (табл. 2).

Таблица 2

Флотация никелевого порошка олеиновой кислотой и трансформаторным маслом при 75 *мг/л* ксиленола

Трансформаторное масло, *мг/л*	Извлечение никеля в концентрат при добавках олеиновой кислоты (*мг/л*), %							
	0	2	5	10	20	50	100	200
Нет*	—	34,4	35,0	35,7	81,5	93,1	99,0	99,2
100	14,2	58,2	89,6	90,5	95,5	96,0	97,0	97,0
300	18,0	65,3	90,5	94,5	96,0	96,5	97,0	97,2
500	25,8	77,5	91,8	95,6	97,0	97,1	97,2	97,8

* Спиртовый раствор кислоты.

Совместная загрузка трансформаторного масла и олеиновой кислоты, при малых расходах кислоты, дает более высокие результаты, чем одна олеиновая кислота. При высоких расходах олеиновой кислоты действие трансформаторного масла становится незаметным. В этом случае одна олеиновая кислота

дает даже немного более высокое извлечение. Опыты с цементным никелем дали сходные результаты: при 300 *мг/л* трансформаторного масла и 75 *мг/л* ксиленола дополнительные загрузки олеиновой кислоты 10—20 *мг/л* позволяли извлечь 94,5—95,6% цементного никеля (табл. 3).

Таблица 3

Флотация никелевого порошка олеиновой кислотой и трансформаторным маслом при различных значениях pH суспензии. Расход ксиленола 75 *мг/л*

Олеиновая кислота, *мг/л*	Трансформаторное масло, *мг/л*	Извлечение никеля в концентрат при pH суспензии, %							
		3,0	4,6	5,2	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
Нет	300	18,3	76,8	75,9	35,5	24,2	23,4	19,7	19,0
2	300	62,0	99,0	98,0	92,8	81,7	58,6	57,8	57,5

В кислой пульпе эффективность смесей олеиновой кислоты и трансформаторного масла возрастает. Это особенно удобно при комбинированной обработке промпродуктов. Расходы олеиновой кислоты так невелики, что, по-видимому, можно не опасаться затруднений и при исходных материалах высокой дисперсности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годлевский М. И. О содержании силикатного никеля в сульфидных медно-никелевых рудах Норильского района. Бюлл. технич. информ. Норильского горнометаллургич. ком-та, № 3—4, 1957.
2. Митрофанов С. И. Комбинированный процесс обогащения и гидрометаллургической переработки окисленных медных руд по методу В. Я. Мостовича. Бюлл. ЦИИН. Цветная металлургия, № 5, 1956.
3. Осолодков Г. А., Татарская М. Г. О комбинированной переработке продуктов с повышенным содержанием силикатного никеля. Зап. ЛГИ, т. XII, вып. 3, 1963.
4. Клименко Ю. В. и др. Анализ технических ксантогенатов. Заводская лаборатория, № 12, 1948.
5. Осолодков Г. А. Потенциометрическое титрование сульфида натрия и ксантата в разбавленных растворах при совместном их присутствии. Зап. ЛГИ, т. XIII, вып. 3, 1941.
6. Осолодков Г. А. Исследование процесса взаимодействия сернистого натрия и ксантата с малахитом. Зап. ЛГИ, т. XXXII, вып. 3, 1956.
7. Рыскин М. Я., Митрофанов С. И. Электрохимическое взаимодействие сульфидных минералов с реагентами-собирателями. Изд. ин-та Механобр, 1965.

8. Лившиц А. К., Мадиев К. М. О механизме собирательного действия диксантогенидов. Цветные металлы, № 6, 1960.
9. Митрофанов С. И., Скапнер Е. Б., Новин Р. Б. О механизме действия бутилового ксантогената и бутилдиксантогената при флотации цементной меди. Бюлл. ЦИИН. Цветная металлургия, № 15, 1964.
10. Лившиц А. К., Шубов Л. Я. Полупромышленные испытания эффективных добавок при флотации цементной меди. Цветная металлургия, № 3, 1964.
11. Poling G. W., Leja J. J. Phys. Chem., v. 67, № 10, 1963.
12. Leja J., Member D., Little L. H., Poling G. W. Bull. Inst. Mining a. Metallorgy, № 676, 1963.