Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 622.765

РАЗРАБОТКА НОВОГО ФЛОТАЦИОННОГО СПОСОБА ОТДЕЛЕНИЯ СФАЛЕРИТА ОТ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И СВИНЦА

В. А. Конев

Свыше 40 лет в практике обогащения полиметаллических руд флотацией применяется циановая технология. Однако такая технология часто вызывает значительные затруднения в силу недостаточной ее совершенности, что, в известной мере, тормозит прогресс отечественной промышленности в области цветной металлургии.

Настоящая статья посвящена вопросу разработки и исследования новой, более эффективной технологии.

Хорошо известно, что циансодержащие соединения способны подавлять флотацию сульфидов меди, цинка, железа и практически полностью не депрессируют галенит. При этом флотация медных минералов подавляется сравнительно высокими расходами циана, депрессия сфалерита достигается при некоторых средних концентрациях реагента в пульпе, пирит депрессируется уже при сравнительно малых концентрациях циана, а галенит в этих условиях полностью сохраняет свою флотируемость.

Но в практике флотационного обогащения полиметаллических руд часто необходимо одновременно производить разделение сульфидов меди, цинка, железа и свинца. Например, на Золотушинской обогатительной фабрике, где технологическая схема предусматривает [Лагерников, 1963] двухстадиальное измельчение руды до крупности 75% класса мельче 0,074 *мм*, медно-свинцовая флотация осуществляется с применением циановой технологии (смеси щелочного цианида и цинкового купороса). Разделение медно-свинцового концентрата достигается депрессией халькопирита цианидом и флотацией галенита. Цинковая флотация ведется из хвостов медно-свинцовой флотации. Черновой цинковый концентрат обезмеживается и обезжелезняется, и пенный продукт присоединяется к конечному медному концентрату.

Применение циановой технологии в цикле медно-свинцовой флотации отрицательно сказывается на результатах работы предприятия (табл. 1).

Хотя концентрация циана недостаточна для полного подавления флотации сульфидов меди, все же наблюдается частичная депрессия этих минералов, приводящая к снижению извлечения меди в пенный продукт. Поэтому при содержании цинка в черновом цинковом концентрате 47,32% потери меди в нем составляют 13,71%, что определяет необходимость обезмеживания и обезжелезнения чернового цинкового концентрата [Дебривная, 1962].

Таблица 1

Технологические показатели работы Золотушинской обогатительной фабрики за 1965 г.

Продукты	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Свинцовый концентрат . .	3,85	3,30	50,77	9,96	5,61	79,77	4,73
Черновой цинковый концентрат	14,56	2,13	1,21	47,32	13,71	7,19	84,88
Медный концентрат основного процесса . .	7,48	23,08	2,70	8,19	76,23	8,26	7,55
Отвальные хвосты .	74,11	0,14	0,16	0,31	4,45	4,78	2,84
Конечный цинковый концентрат	12,96	1,51	1,36	51,40	8,64	7,19	82,09
Медно-пиритный концентрат	1,60	7,21	—	14,21	5,07	—	2,79
Медный концентрат общий	9,08	20,30	2,23	9,26	81,30	8,26	10,34

Применяемый расход цианида недостаточен для хорошей депрессии сфалерита, так как увеличение расхода этого депрессора лимитируется увеличением потерь меди вследствие депрессирующего воздействия циана на медные сульфиды. В результате в конечные медный и свинцовый концентраты на фабрике переходит 15,07% цинка.

В отношении пирита применяемая на практике концентрация циана оказывается настолько завышенной, что при дальнейшем получении пиритного концентрата не обеспечивается необходимая селективность процесса. Поэтому на Золотушинской фабрике до сих пор не удается получить кондиционный пиритный концентрат.

Итак, применение циансодержащих реагентов при флотации медно-свинцово-цинково-пиритных руд приводит к вынужденному ведению флотации в неоптимальных по концентрации цианида условиях, что снижает результаты обогащения. Кроме того, к недостаткам циановой технологии относятся высокая токсичность и значительная стоимость депрессора, а также дополнительные потери золота, серебра и меди вследствие растворения в цианиде. Поэтому для радикального улучшения технико-экономических показателей работы ряда обогатительных предприятий цветной металлургии важна замена циановой технологии более совершенной.

Исследованиями ряда авторов [Богданов и др., 1959; Хайнман, 1959] показано, что сильнее всего подавляется флотация сфалерита при действии комплекса $[Zn(CN)_4]^{2-}$ Слабее депрессирует образующийся при разрушении цианида цинка комплекс $[Zn(CN)_3]^-$ и еще более слабо — щелочный цианид KCN или NaCN.

Рассмотрим сорбцию Zn^{2+} и CN^- поверхностью сфалерита из растворов цинково-цианистых соединений с целью выяснения роли каждого из них в подавлении флотации минерала. Для случая применения комплексных соединений это будет соответствовать сорбции соответственно центрального иона и лиганда комплекса.

Авторами ряда работ [Богданов и др., 1959; Хайнман, 1959; Кузнецова, Митрофанов, 1956; Коган, Ясюкевич, 1958; Соложенкин, Ясюкевич, 1958] установлена значительная сорбция цинка поверхностью сфалерита из растворов, содержащих цинково-цианистые комплексы, и высокая прочность закрепления цинка на поверхности минерала. Более того, П. М. Соложенкин и С. М. Ясюкевич [1958] обнаружили прямую зависимость между сорбцией цинка и депрессией сфалерита.

Приведенные данные позволяют полагать, что при подавлении флотации сфалерита цинково-цианистыми соединениями существенная роль принадлежит центральному иону комплексов, в данном случае цинку.

При изучении сорбции CN^- обнаружено [Богданов и др., 1959; Хайнман, 1959; Коган, Ясюкевич, 1958], что величина сорбции мала и закрепление его на сфалерите происходит непрочно. Д. И. Коган и С. М. Ясюкевич [1958] методом радиоактивных индикаторов вообще не обнаружили сорбции CN^- на поверхности цинковых обманок различных месторождений из растворов комплексной соли $K_2[Zn(CN)_4]$.

Таким образом, можно констатировать, что присутствие в депрессирующих сфалерит цинково-цианистых комплексах $[Zn(CN)_4]^{2-}$ и $[Zn(CN)_3]^-$ в качестве лиганда группы CN^- не имеет существенного значения. Более того, наличие в комплексных соединениях CN^- группы обусловливает отмеченные нами выше серьезные недостатки цианової технологии флотации.

Итак, применяя более совершенную технологию, необходимо: 1) для депрессии сфалерита при отделении его от других сульфидов применять комплексные соединения; 2) центральным ионом комплексов иметь цинк; 3) группы CN^- заменить каким-либо другим лигандом, который позволил бы не только сохранить депрессирующее действие комплексов на сфалерит, но и устранить вредное подавляющее воздействие на флотацию медных минералов.

Для повышения селективности отделения сфалерита от сульфидов меди и свинца было предложено [Конев, 1965] в комплексных анионах $[Zn(CN)_4^-]^2$ и $[Zn(CN)_3]^-$ произвести замену CN^- ионов группами OH^-, т. е. в качестве депрессора сфалерита применить цинкатные анионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$ и $[Zn(OH)_3]^-$

Получение цинкатов не вызывает никаких затруднений, и они легко могут быть изготовлены непосредственно на фабриках. С учетом того, что катион цинка Zn^{2+} в водном растворе образует тетрагидрат $[Zn(OH_2)_4]^{2+}$, процесс образования гидроксокомплексов цинка заключается в последовательном вытеснении молекул воды гидроксильными ионами при повышении концентрации последних добавкой едкой щелочи [Полинг, 1964]. При повышении pH до 10,5 [Лурье, 1962] образуется гидроокись цинка:

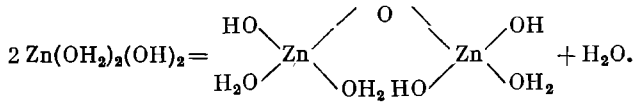
$$[Zn(OH_2)_4]^{2+} + 2OH^- = Zn(OH_2)_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

Дальнейшее повышение концентрации гидроксильных ионов в пределах pH от 10,5 до 12 [Лурье, 1962] приводит к образованию цинкатов:

$$Zn(OH_2)_2(OH)_2 + OH^- = [Zn(OH_2)(OH)_3]^- + H_2O;$$

$$Zn(OH_2)(OH)_3]^- + OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2O.$$

Благодаря свойству кислорода проявлять координационную трехвалентность [Реми, 1963] две молекулы $Zn(OH_2)_2(OH)_2$ образуют связь [Полинг, 1964]



Образование крупного комплекса происходит за счет потери молекулы воды одним из составляющих комплексов. Потеря молекулы воды без изменения координационного числа достигается благодаря тому, что один из гидроксилов, атом кислорода которого проявляет координационную трехвалентность, играет двоякую роль: он служит частью координа-

ционного тетраэдра одновременно для двух ионов цинка. По приведенной схеме из комплекса $Zn(OH_2)_2(OH)_2$ образуется хорошо известный во флотации осадок $Zn(OH)_2$.

Теоретически такая связь возможна также между тетраэдрами цинкат-ионов и тетраэдрами, составляющими кристаллическую решетку сфалерита (рис. 1). Может возникать не только одинарная связь, но также двойная и тройная (рис. 2), когда атомы кислорода соответственно двух или трех гидроксильных групп проявляют координационную трехвалентность. Природа такой связи минерала с адсорбированным цинкатным анионом в основном ковалентна. Как известно, ковалентная связь (и тем более двойная и тройная) является прочной. Следовательно, прочной и устойчивой должна быть депрессия сфалерита цинкатами, что подтвердилось проведенными флотационными опытами.

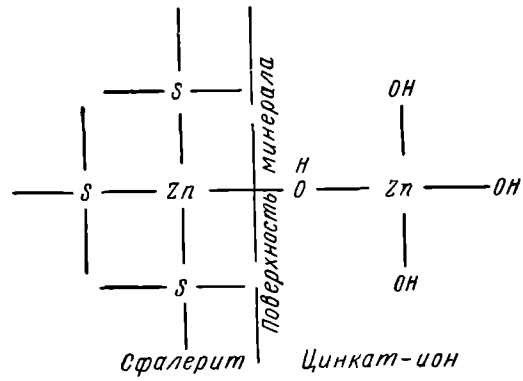


Рис. 1. Схема образования одинарной связи между тетраэдрами сфалерита и цинкат-иона.

Рассматриваемому механизму сорбции цинкат-ионов на поверхности сфалерита способствуют следующие условия.

1. Одинаковая электронная конфигурация и соответственно одинаковая тетраэдрическая структура у цинкатного иона и кристаллической решетки сфалерита.

2. В тетраэдрах цинкат-иона и сфалерита одинаковый центральный ион (Zn^{+2}), придающий сходство некоторым свойствам обоих тетраэдров.

3. В тетраэдрах цинкатного иона и сфалерита [Григорьев, 1962] связь центрального иона с лигандами в основном ковалентная.

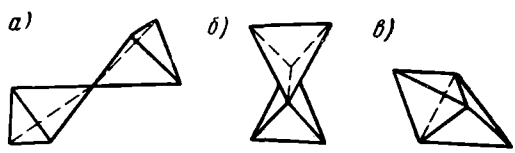


Рис. 2. Схема образования одинарной *а*, двойной *б* и тройной *в* связей между соединениями тетраэдрической структуры.

4. Тетраэдры цинкат-ионов и сфалерита имеют близкие размеры.

5. Центральный атом цинка в тетраэдрах цинкатных анионов окружен атомами кислорода, а в тетраэдрах сфалерита — серой. В периодической системе Менделеева сера занимает место непосредственно под кислородом и имеет с последним много общих свойств, одним из которых является способность серы соединяться с другими атомами и давать комплексы. Это сходство еще более усиливается, если считать, что на поверхности сфалерита в условиях флотации закрепляются гидроксильные группы.

Из-за близости указанных факторов может происходить наращивание кристаллической решетки сфалерита тетраэдрами цинкат-ионов.

Нами были произведены замеры сорбции цинка поверхностью сфалерита, галенита, халькопирита, пирита и борнита как из раствора цинката, так и из водной суспензии гидроокиси цинка путем полярографического определения остаточной концентрации цинка. Полученные результаты показывают: 1) цинк из растворов цинката поглощается сфалеритом (рис. 3); 2) из водных суспензий гидроокиси цинка цинк сфа-

леритом не сорбируется (рис. 3, *а*); 3) сорбция цинка из растворов цинката до известного предела прямо пропорциональна концентрации этих растворов (рис. 3, *б* — наклонный участок кривой); 4) при концентрациях депрессора выше определенных значений сорбция цинка, достигнув максимума, остается постоянной, что обусловлено, вероятно, ограниченным количеством возможных связей депрессора с поверхностью сфалерита (рис. 3, *б* — горизонтальный участок кривой); 5) в системе $NaOH$ — $ZnSO_4$ — H_2O сорбция цинка сфалеритом существенно зависит от соотношения молярных концентраций исходных веществ (рис. 3, *а*). При этом цинк начинает сорбироваться на сфалерите только тогда, когда $\frac{[NaOH]}{[ZnSO_4]} > 2$, т. е. при появлении избытка гидроксильных ионов против

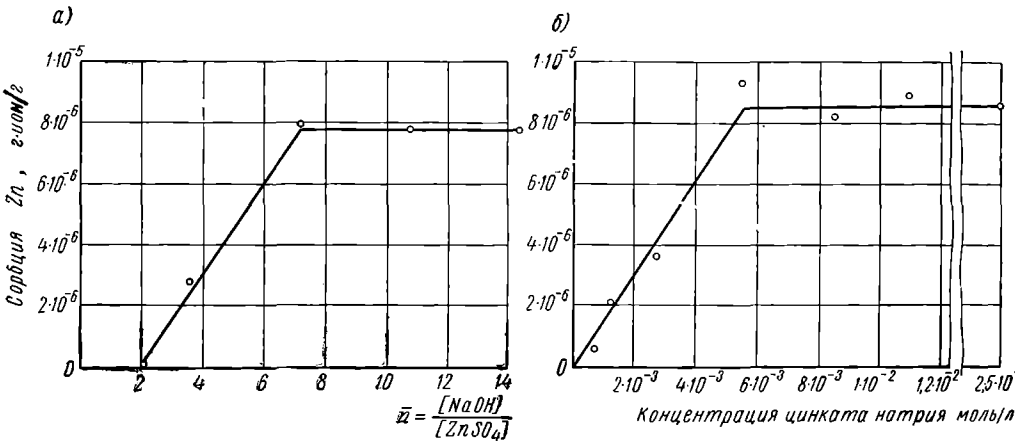


Рис. 3. Зависимость сорбции цинка сфалерита от: *а* — отношения концентраций едкого натрия и сернокислого цинка; *б* — исходной концентрации цинката натрия.

стехиометрически необходимого количества для образования гидроокиси цинка, и когда уже возможно образование заметного количества цинкатных ионов. Величина сорбции цинка прямо пропорциональна этому избытку ионов OH^- Сорбция цинка сфалеритом, достигнув максимума, когда $\frac{[NaOH]}{[ZnSO_4]}$ равно 7—8, т. е. как раз в тот момент, когда заканчивается переход гидроокиси цинка в цинкат [Таннаниев, Мзареулишвили, 1956], остается постоянной при дальнейшем повышении концентрации гидроксильных ионов.

Специальные опыты показали, что цинк из растворов цинката не сорбируется галенитом, халькопиритом, пиритом и борнитом. Вероятно, это обусловлено отсутствием соответствия электронных и геометрических структур минералов и депрессора, а также существенно отличной прочностью связей катионов этих минералов с гидроксилом по сравнению с прочностью связей в анионе депрессора.

Отсутствие сорбции цинка сфалеритом из водной суспензии гидроокиси цинка и наличие сорбции из растворов цинката позволяют предполагать, что сорбция цинка на поверхности сфалерита в нашем случае происходит в виде цинкатных анионов.

Параллельно с опытами по замеру сорбции нами проводились непосредственно флотационные опыты с целью сравнения селективности депрессирующего действия цинкатов с селективностью действия смеси щелочного цианида и цинкового купороса при отделении халькопирита

и галенита от сфалерита. Сравнение произведено в тщательно подобранных оптимальных условиях для каждого метода.

Как показывают результаты сравнения (рис. 4, 5), в части разделения пары минералов «галенит — сфалерит» цианидная технология дает одина-

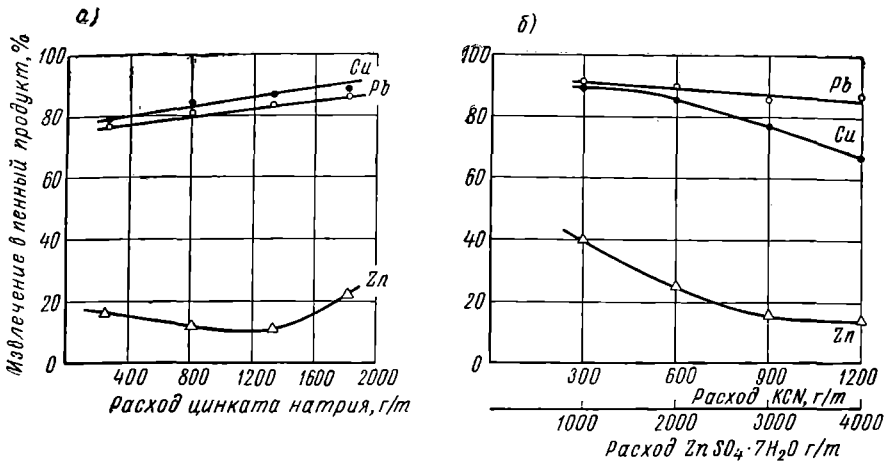


Рис. 4. Влияние расхода цинката натрия *а* и цианистого калия и цинкового купороса *б* на извлечение металлов в пенный продукт.

ковый результат с цинкатным способом лишь при высоких расходах щелочного цианида и цинкового купороса, что заметно сказывается на селективности разделения халькопирита и сфалерита. Разработанный

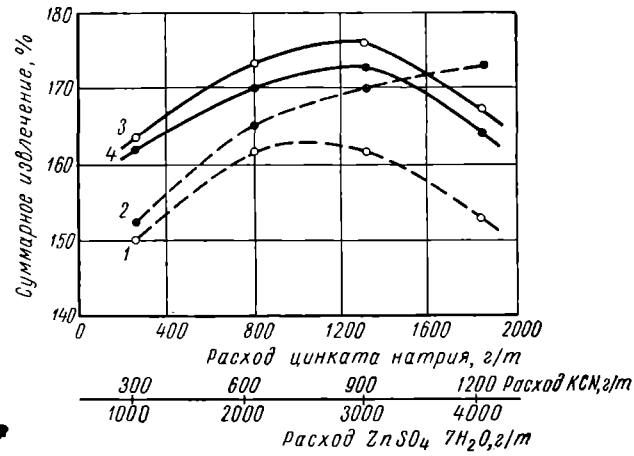


Рис. 5. Сравнение селективности действия циановой (*1*, *2*) и цинкатной (*3*, *4*) технологий в оптимальных режимах для каждого метода.

1 — сфалерит и халькопирит; *2* — сфалерит и галенит; сфалерит и халькопирит; *4* — сфалерит и галенит.

нами цинкатный метод свободен от такого недостатка. В отношении разделения пары минералов «халькопирит — сфалерит» преимущество цинкатного способа очевидно и существенно.

Установленное свойство цинкатов позволило нам разработать рациональную схему коллективно-селективной флотации руды Золотушинского

94976
Библиотека

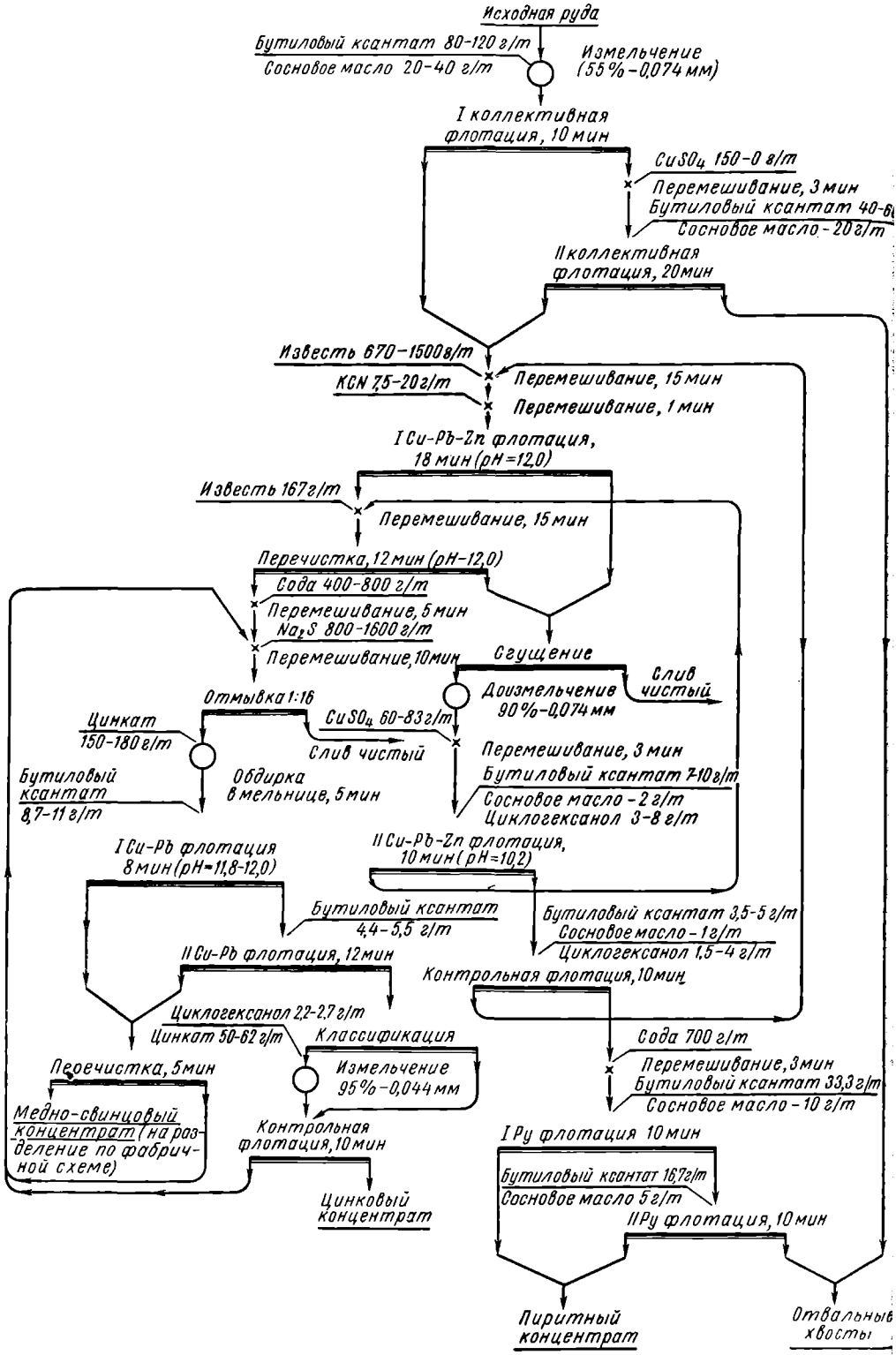


Рис. 6. Разработанная технологическая схема обогащения руды Золотушинского месторождения.

месторождения с применением этого депрессора, которая имеет ряд преимуществ (рис. 6).

Применением коллективной флотации всех сульфидов достигается снижение потерь меди, свинца и цинка в отвальных хвостах. При этом необходимая крупность измельчения всей массы руды составляет всего лишь 55% класса мельче 0,074 *мм* против 75% по фабричной схеме.

Использование открытого цикла коллективной флотации обеспечивает минимальные потери сульфидов с пустой породой.

Флотационные машины, которые необходимо было бы предназначить для перечистных операций коллективного концентрата, используются для отделения сульфидов цветных металлов от пирита. Поскольку этот цикл включает операцию доизмельчения с целью раскрытия сростков, то обеспечивается получение хорошего медно-свинцово-цинкового концентрата, свободного от пустой породы и пирита.

Подавление флотации пирита по рекомендуемой технологии известью с небольшой добавкой цианида является обратимым процессом. После загрузки соды, собирателя и вспенивателя в результате проведения только основной операции пиритной флотации образуется высококачественный (содержание серы 47%) пиритный концентрат.

Полученный коллективный медно-свинцово-цинковый концентрат разделяется после десорбции собирателя сернистым натрием. Расход последнего существенно снижается благодаря предварительному удалению из коллективного концентрата пирита.

Цинковый концентрат получается путем подавления флотации сфалерита цинкатом, который, как мы видели ранее, дает более совершенную депрессию минерала по сравнению с применяемой на практике циановой технологией.

В разработанной технологической схеме наиболее полно осуществляется рациональный принцип не перерабатывать ничего лишнего не только при измельчении, но и флотировании. Поэтому схема построена так, что из процесса в первую очередь всегда выводится минеральный

Таблица 2

Результаты, полученные по разработанной технологии на примере руды Золотушинского месторождения

Продукты	Выход, %	Содержание, %			Извлечение,		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
		Бедная руда					
Медно-свинцовый концентрат	10,9	16,00	10,40	5,32	94,2	93,2	15,4
Цинковый »	5,7	0,84	0,58	54,00	2,6	2,7	81,7
Пиритный * »	10,5	0,28	0,19	0,35	1,6	1,7	1,0
Отвальные хвосты	72,9	0,04	0,04	0,10	1,6	2,4	1,9
		Богатая руда					
Свинцовый концентрат	4,3	3,13	50,20	7,19	6,6	81,5	4,4
Медный »	9,4	18,80	2,34	6,73	86,5	8,4	9,0
Цинковый »	11,6	0,60	1,10	50,80	3,4	4,8	83,9
Пиритный * »	11,8	0,26	0,38	0,42	1,5	1,7	0,7
Отвальные хвосты	62,9	0,07	0,15	0,23	2,0	3,6	2,0

* Содержание серы в пиритном концентрате 47%

компонент пульпы, содержащийся в наибольшем количестве. Для данной технологической схемы потребуется минимальное количество измельчительного, флотационного и вспомогательного оборудования, реагентов, электроэнергии, обслуживающего персонала и вспомогательных материалов.

Схема была испытана в лабораторных условиях как на бедной по содержанию извлекаемых металлов, так и на богатой руде (табл. 2).

Как видно из полученных данных, разработанная технологическая схема позволила сократить потери металлов с пустой породой и пиритом. Основной же прирост извлечений металлов в концентраты получен за счет повышения селективности разделения медно-свинцово-цинкового концентрата благодаря применению цинката для депрессии сфалерита.

Выводы

1. Произведенными исследованиями разработан новый способ депрессии сфалерита цинкатами, который дает возможность улучшить селективность отделения халькопирита от сфалерита и тем самым повысить извлечение меди и цинка при флотации полиметаллических руд.

2. Разработана рациональная технологическая схема обогащения полиметаллических руд с применением депрессии сфалерита цинкатами на примере руды Золотушинского месторождения. Она позволяет значительно повысить извлечение металлов, т. е. экономическая эффективность цинкатной технологии выше существующей.

3. Применение цинкатов представляет практический интерес и для обогащения медно-цинковых руд, в том числе содержащих вторичные медные минералы, а также для повышения извлечения золота из полиметаллических руд.

4. Исследования, проведенные с целью изучения депрессирующего действия цинкатов, показывают, что цинкатные анионы сорбируются поверхностью сфалерита и не сорбируются на халькопирите, борните, галените и пирите, в связи с чем цинкаты хорошо подавляют флотацию сфалерита и не депрессируют халькопирит, галенит и пирит.

5. Селективная сорбция цинкатных анионов сфалеритом, по-видимому, вызвана одинаковой электронной конфигурацией и соответственно одинаковой геометрической структурой цинкат-иона и кристаллической решетки минерала, близостью размеров тетраэдров и одинаковым центральным атомом тетраэдров, что определяет сходство свойств обоих соединений.

6. Наиболее вероятно, что закрепление цинкатных анионов на сфалерите осуществляется в основном ковалентной связью через кислород лиганда цинкатного комплекса с образованием, кроме одинарной, двойной и тройной связей с минералом.

ЛИТЕРАТУРА

Богданов О. С. и др. Вопросы теории и технологии флотации. Тр. ин-та Механобр, вып. 124, 1959.

Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. Госгеолтехиздат, 1962.

Дебривная Л. Б. Повышение качества цинкового концентрата путем его обезжелезнения и обезмеднения. Тр. ин-та Механобр, вып. 131, 1962.

Коган Д. И., Ясюкевич С. М. О механизме действия комплекса цианида цинка. Цветные металлы, № 11, 1958.

Конев В. А. Способ подавления сфалерита. Авт. свид. № 175454, Бюлл. изобретений и товарных знаков, № 20, 1965.

Кузнецова Л. Н., Митрофанов С. И. О механизме депрессии сульфидных минералов тяжелых металлов цианидом и цинковым купоросом. Цветные металлы, № 3, 1956.

Лагерников Г. Н. Золотушинская обогатительная фабрика. Цветметинформация, 1963.
Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Госхимиздат, 1962.
Полинг Л. Общая химия. Мир, 1964.
Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. Мир, 1963.
Соложенкин П. М., Ясюкевич С. М. Депрессия сульфидных минералов цинковым купоросом совместно с цианидом. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 3, 1958.
Таннаниев И. В., Мареулишвили Н. В. Изучение реакции образования гидроокиси цинка. Неорганическая химия, т. 1, вып. 10, 1956.
Хайнман В. Я. О механизме депрессирующего действия цианосодержащих соединений при разделении медно-свинцово-цинковых продуктов. Обогащение руд, № 3, 1959.