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

УДК 622.765

О ДЕПРЕССИИ ФЛОТАЦИИ СФАЛЕРИТА ОСАДКАМИ *

И. А. Вайншенкер, Л. И. Гросман, П. Г Хаджиев

В практике обогащения руд для депрессии флотации сфалерита используются $ZnSO_4$ или $FeSO_4$ [Фишман, Соболев, 1957; Конев, Бакинов, 1961; Дебривная, 1962] в сочетаниях с KCN Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$ в количествах, обеспечивающих выпадение в пульпе осадка, состоящего из одного или нескольких соединений. П. А. Ребиндер с сотрудниками [1933] при изучении краевого угла воды на аншлифах сфалерита не обнаружили депрессирующего действия сульфата цинка как на неактивированной, так и на предварительно активированной ионами меди поверхности сфалерита. В настоящее время ряд авторов [Малиновский, 1946; Лившиц, Идельсон, 1953; Соложенкин, Ясюкевич, 1958; Разумов, Чон Дю Сон, 1959; Богданов и др., 1959; Дебривная, 1962] полагают, что возможной причиной депрессии флотации сфалерита является налипание осадков на поверхность частиц минерала.

В частности, О. С. Богданов и др. [1959] и Л. Б. Дебривная [1962] полагают, что депрессия флотации сфалерита при совместном применении сернокислого цинка и соды обусловливается налипанием на его поверхности гидроокиси цинка.

П. С. Соложенкин и С. М. Ясюкевич [1958] приходят к выводу, что образовавшийся при взаимодействии сернокислого цинка с цианистым калием цианид цинка также налипает на поверхность сфалерита и депрессирует его флотацию. К. А. Разумов и Чон Дю Сон [1959] считают, что механизм депрессии сфалерита более сложен, и наряду с налипанием осадка одной из причин депрессии является дезактивация его поверхности свободными ионами CN^-

Цель данной работы — изучение влияния особенностей образующихся в пульпе осадков на флотацию сфалерита.

Для проведения флотационных опытов использовался сфалерит высокой чистоты, крупностью −0,147 +0,044 *мм*. Опыты проводились в лабораторном аппарате механического типа (емкость 130 *см*^{3}, навески минерала 10 *г*, скорость вращения импеллера 2700 *об/мин*). В каждом опыте соблюдались следующие постоянные условия: продолжительность перемешивания с депрессорами 5 *мин*, концентрация собирателя бутилового ксантогената калия 12 *мг/л*, концентрация пенообразователя крезола 9 *мг/л*, продолжительность флотации 3 *мин*. $ZnSO_4$ и $FeSO_4$ применялись в виде

* В экспериментальной части работы принимала участие Е. А. Максимова.

0,0348 *М* растворов. Концентрация цинковых или железных солей во флотационной пульпе составляла 4,63 10^{-3} *моль/л*.

Перед опытами навески минерала агитировались 23 *мг/л* медного купороса, флотировались 15 *мг/л* бутилового ксантогената калия и 15 *мг/л* крезола. Затем производилась десорбция собирателя Na_2S и отмывка его дестиллированной водой, т. е. проводилась обработка, аналогичная промышленной [Дебривная, 1962].

Опытами выявлено, что депрессия флотации сфалерита успешно осуществляется осадками (см. таблицу), образованными при взаимодействии растворов $ZnSO_4$ с Na_2CO_3, $ZnSO_4$, KCN и $NaCO_3$, $FeSO_4$ с Na_2CO_3. Осадки, полученные при смешивании раствора $ZnSO_4$ с растворами KCN, NaOH, $Ca(OH)_2$, не депрессировали флотации сфалерита. По внешнему виду осадки отличались между собой.

Влияние характера осадков, содержащих Zn или Fe на флотацию сфалерита бутиловым ксантогенатом калия (12 *мг/л*) и крезолом (9 *мг/л*) при концентрации цинковых или железных солей в исходном растворе 0,0348 *моль/л*, во флотационном аппарате $4{,}63 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

Взаимодействующие соединения	pH	Характер осадка	Влияние на флотацию сфалерита
$Zn(NO_3)_2$, KOH *	7,2	Пластинчатые кристаллы	Не депрессирует
$ZnSO_4$, NaOH	7—11	Хлопья со слабо выраженной кристаллической структурой	То же
$ZnSO_4$, Na_2CO_3	7—10,5	То же	Депрессирует
$ZnSO_4$ **, $Ca(OH)_2$	7,2	»	Не депрессируют
$ZnSO_4$, KCN	7,1	Кристаллический	То же
$ZnSO_4$, KCN, Na_2CO_3	7,1—7,3	Наблюдаются кристаллические и аморфные фазы	Депрессирует
$FeSO_4$, Na_2SO_3	6,2	Хлопья со слабо выраженной кристаллической структурой	То же

* Концентрация в исходном растворе 1 *моль/л*.
** В электронном микроскопе не изучался.

Величина и форма частиц осадков определялись более детально с помощью электронного микроскопа. Осадки подготавливались для просмотра путем их очистки от электролитов многократной отмывкой на центрифуге или методом электродиализа на трехкамерном приборе. Затем из осадков готовились препараты высушиванием капли их водной суспензии на лаковой или угольной пленке-подложке с последующим оттенением хромом.

Так как к моменту приготовления препаратов осадок обычно коагулировал в крупные хлопья, непосредственно перед нанесением производилась диспергация его ультразвуком (частота 1 *Мгц*, звуковая мощность 5 *вт*, время облучения 30 *сек*). Сохранение частиц определенной формы и размера после такой обработки могло служить косвенным указанием присутствия их в пульпе флотомашины при работе импеллера. Для контроля действия ультразвука параллельно готовились препараты из необлученной суспензии. Как правило, облучение ультразвуком суспензии, приводя к более или менее длительной диспергации, позволяло лучше различать отдельные частицы в препарате.

Просмотр препаратов проводился на электронном микроскопе ЭМ-7, причем наряду с наблюдением электронномикроскопической картины пытались наблюдать микродифракцию препаратов, чтобы оценить степень их кристалличности и фазовый состав. Однако диффракционные

данные не были вполне убедительными, так как препараты в ряде случаев испытывали нарушение структуры в условиях вакуума и бомбардировки быстрыми электронами. Ниже приводятся некоторые из полученных результатов.

Гидроокись и основной карбонат цинка. Были изучены препараты, полученные смешиванием растворов $Zn(NO_3)_2$ и KOH, $ZnSO_4$ и NaOH, $ZnSO_4$ и Na_2CO_3. Препарат отмытой гидроокиси цинка, приготовленной из 1 М растворов азотнокислого цинка и едкого кали, по Ю. В. Карякину и И. И. Ангелову [1955], практически целиком состоял из тонких пластинчатых кристаллов (рис. 1). Препарат гидроокиси цинка, приготовленной из растворов сернокислого цинка и едкого натра, в основном состоял из волокнистой массы, на фоне которой встречались плотные частицы размером около 0,5—1 *мк*, иногда имеющие правильную форму кристаллов. Последний препарат обнаружил очень слабую и размытую дифракционную картину в электронном микроскопе.



Рис. 1. Электронномикроскопический снимок осадка, полученного при взаимодействии 1M $Zn(NO_3)_2$ с 1MKOH.

Основной карбонат цинка получался из растворов сернокислого цинка и соды при разных pH. При pH = 7,2 препарат почти целиком представлен глобулами с радиальной волокнистой структурой (рис. 2, *а*), при pH=8,5 он состоит из полупрозрачной в электронном микроскопе массы, в которой просматриваются более плотные комочки. Полученный при pH 10,5 препарат представлен крупными хлопьями размером до 10 *мк* и более (рис. 2, *б*).

В массе, образующей хлопья, просматриваются более плотные образования в форме чешуек или волокон. В препарате, приготовленном из более разбавленной суспензии, структура осадка просматривалась лучше. Все эти препараты обладали лишь слабо упорядоченной структурой, о чем свидетельствовало наблюдение диффракционной картины из нескольких слабых размытых колец на сильном фоне.

Цианид цинка. Исследовались осадки, полученные при смешивании растворов $ZnSO_4$ и KCN, $ZnSO_4$ и KCN с Na_2CO_3. Осадок, полученный при смешивании растворов сернокислого цинка и цианистого калия, при избытке первого, почти целиком состоял из довольно правильных изометричных кристаллов цианида цинка (рис. 3, *а*). Цианид цинка кристаллизируется в кубической сингонии и форма микрокристаллов соответствует их высокой симметрии. Наряду с крупными кристаллами цианида цинка на снимках видны мелкие игольчатые частицы и пленки неизвестной фазы. Осадок, полученный смешиванием раствора сернокислого цинка с раствором цианистого калия и соды, коагулировал особенно сильно. Полное осветление раствора в пробирке происходило через 10—15 *сек*

после прекращения обработки ультразвуком. В электронном микроскопе наблюдались кристаллы цианида цинка и значительное количество, видимо, аморфной фазы.

Осадок, полученный смешиванием растворов $FeSO_4$ и Na_2SO_3, оказался состоящим из хлопьев, представляющих агрегаты мелких частиц размером 0,01—0,1 *мк*. После пятикратного разбавления и обработки ультразвуком структура осадка просматривалась отчетливо, но качественных изменений в ней не произошло. Осадок давал слабую дифракционную картину.

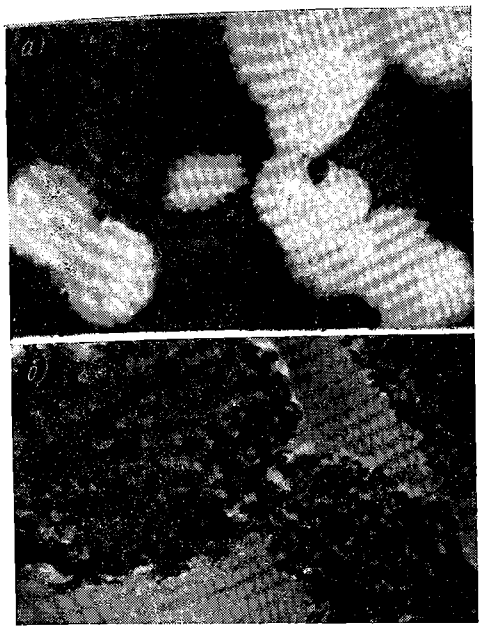


Рис. 2. Электронномикроскопический снимок осадка, полученного при взаимодействии $ZnSO_4$ $4{,}63 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* с Na_2CO_3 при pH: *а* — 7,2; *б* — 10,5.

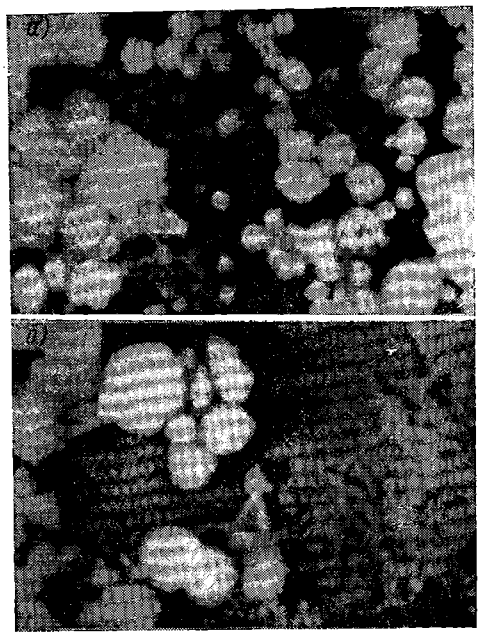


Рис. 3. Электронномикроскопический снимок осадка, полученного при взаимодействии: *а* — $ZnSO_4$ $4{,}63 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и KCN $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; *б* — $ZnSO_4$ $4{,}63 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, KCN $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и Na_2CO_3 $1{,}08 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*.

Таким образом, наблюдение с помощью электронного микроскопа позволило более детально рассмотреть микроструктуру осадков и сделать некоторое суждение об их кристалличности.

Из приведенных в таблице результатов флотационных опытов видно, что депрессия флотации сфалерита имеет место в присутствии осадков, полученных при смешении растворов $ZnSO_4$ и Na_2CO_3, $ZnSO_4$, KCN и Na_2CO_3, т. е. в присутствии осадков с неупорядоченной структурой. Осадки, полученные при смешении растворов $ZnSO_4$ и KCN, $Zn(NO_3)_2$ и KOH, $ZnSO_4$ и NaOH, не подавляют флотацию сфалерита.

Как отмечалось, существует мнение [Малиновский, 1946], что аморфные осадки, при прочих равных условиях, являются лучшими депрессорами. Сопоставление электронномикроскопических и других наблюдений с результатами флотационных опытов в общем подтверждает эту точку зрения. Однако осадок, полученный при смешении растворов $ZnSO_4$ и NaOH, имел вид коагулировавшей волокнистой массы. Кристаллическая структура этого осадка быстро нарушалась в электронном микро-

скопе и была более надежно подтверждена рентгеновским методом. Таким образом, по электронномикроскопическим наблюдениям этот препарат как-будто должен был оказывать депрессирующее действие, хотя, как видно из таблицы, этого не наблюдалось. Эти примеры показывают, что критерий формы частиц осадка и их кристалличность при оценке депрессирующего действия не являются единственными, а указанные факторы, видимо, должны рассматриваться лишь как тенденция, проявляющаяся при прочих равных условиях и при отсутствии сильного химического взаимодействия осадка или ионов пульпы с поверхностью минерала.

В работе изучена микроструктура осадков, полученных при взаимодействии цинковых и железных солей с разными щелочными реагентами и установлено, что в большинстве случаев лучшими депрессорами флотации сфалерита являются осадки с неупорядоченной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

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

Григоров О. Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. Химия, 1964.

Дебривная Л. Б. Некоторые вопросы теории и технологии обогащения руд. Тр. ин-та Механобр, вып. 131, 1962.

Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.

Конев А. С., Бакинов К. Г Разделение свинцово-медного концентрата сульфидом натрия и сернокислым железом. Тр. IV науч.-техн. сессии ин-та Механобр, 1961.

Лившиц А. К., Идельсон Е. М. К вопросу о флотационном действии цинкового купороса. В сб. научн. тр. Гинцветмета, № 8, Металлургиздат, 1953.

Малиновский В. А. Применение сульфата цинка при флотации полиметаллических руд. Цветные металлы, № 1, 1946.

Разумов К. А., Чон Дю Сон. Методика испытаний обогатимости свинцово-цинковых руд. Обогащение руд, № 1 (19), 1959.

Ребиндер П. А. Физико-химия флотационных процессов. Металлургиздат, 1933.

Соложенкин П. М., Ясюкевич С. М. Депрессия сульфидных минералов цинковым купоросом совместно с цианидом. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 3, 1958.

Фишман М. А., Соболев Д. С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. Т. 1. Металлургиздат, 1957.