Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XXXVI, вып. 2, 1959 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. В. Иллювиева

Оценка взаимодействия минералов с различными реагентами имеет большое значение для ряда технологических процессов (флотации, гидрометаллургии руд и т. д.). Возможность установить наличие или отсутствие взаимодействия облегчает выбор режима процесса, сокращая число необходимых экспериментов. Определение характера этого взаимодействия позволяет сознательно управлять технологическим процессом.

Кроме того, выяснение характера взаимодействия минералов с различными реагентами может быть полезным при исследовании свойств самих минералов.

Методы оценки взаимодействия минералов с реагентами разнообразны: определение изменения концентрации реагента в растворе или количества его на поверхности минерала; измерение краевых углов, гистерезиса смачивания, электрокинетического потенциала. Однако все они имеют существенные недостатки. Одни требуют специальной подготовки поверхности (измерения краевых углов и гистерезиса смачивания), другие не отличаются большой точностью (измерение электрокинетического потенциала), громоздки и сложны. Все это заставляет искать новых простых и достаточно надежных методов.

Потенциометрический метод определения взаимодействия сульфидных минералов с различными реагентами несомненно представляет интерес. Этот метод не требует специальной подготовки поверхности, само измерение производится быстро и достаточно точно.

Изменение потенциала на границе электрод-раствор может быть следствием изменения, во-первых, активности или степени гидратации потенциал определяющих ионов и, во-вторых, поверхности электрода, Первое может вызвать значительные изменения потенциала только в том случае, если потенциал определяющие ионы образуют малорастворимые или малодиссоциированные соединения. Изменение же поверхности электрода может привести к сколь угодно большим изменениям потенциала, причем величина и знак его могут меняться не только при образовании на поверхности электрода малорастворимого химического соединения, но и при наличии сорбции ионов и даже нейтральных молекул [1, 2, 3]. Следовательно, даже органические вещества, применяющиеся при флотации, могут значительно повлиять на величину потенциала. По-

видимому, можно ожидать, что потенциометрический метод окажется пригодным не только для выяснения наличия или отсутствия химического взаимодействия между минералом и раствором, но и для установления наличия сорбции реагентов.

Исследование кинетики изменения потенциала может способствовать выяснению характера взаимодействия минералов с реагентами. Так, устойчивость потенциала во времени должна указывать на прочность и плотность слоя образующихся на поверхности соединений. Быстрое изменение потенциала электрода, предварительно обработанного тем или иным реагентом, свидетельствует, очевидно, о малой прочности или малой плотности (большой пористости) слоя продуктов взаимодействия на поверхности минерала. Последнее, например, может указывать на непригодность реагентов, применяемых в качестве депрессоров.

Исследования возможности применения потенциометрического метода для оценки взаимодействия сульфидных минералов с различными реагентами в лаборатории физической химии Ленинградского горного института были начаты в 1950 г. [4].

В несколько измененном виде этот метод использовался с той же целью рядом польских ученых [5, 10—14]. В последнее время появились сообщения о применении потенциометрического метода для выяснения механизма взаимодействия сульфидных минералов с некоторыми флотореагентами [6, 7].

Таким образом, потенциометрический метод исследования находит все более широкое применение.

Настоящая работа, выполненная в течение 1953—1954 гг. [13], ставит целью исследование возможности применения потенциометрического метода для оценки взаимодействия сульфидов железа с различными реагентами и определения характера этого взаимодействия.

Основным объектом исследования являлся пирротин в виде кусков значительного размера и сравнительно высокой чистоты (95,6% пирротина).

Установленные закономерности были проверены на мелко- и крупнокристаллическом пирите одного и того же месторождения. По данным минералогического исследования, крупнокристаллический пирит был представлен кристаллами, имеющими форму пентагондодекаэдров и кубов. Между кристаллами пирита встречались лишь небольшие прожилки кварца. Мелкокристаллический пирит был представлен кристаллами, имеющими форму октаэдров и реже пентагондодекаэдров, встречались комбинации этих форм. Мелкие зерна пирита были как бы сцементированы карбонатом (сидеритом). На отдельных зернах отмечались корочки и пленки окислов железа, чаще гетита. Таким образом, образцы пирита отличались как кристаллической структурой, так и чистотой.

Непосредственно перед началом опыта откалывались кусочки минералов размером около 10×20 *мм* со свежими поверхностями, которые очищались от рудной пыли мягкой волосяной щеткой. Электрод помещался в колечко-держатель из пластмассы. На верхнюю грань его наносилась капля ртути и затем вся верхняя грань заливалась расплавленным парафином. Нижним концом электрод погружался в раствор электролита, где и оставался на протяжении всего опыта. В течение двух суток изоляция ртути от раствора сохранялась полностью. При измерении медный провод вносился в капельку ртути. Измерение велось против насыщенного каломельного электрода с помощью потенциометра ППТВ-1, чувствительностью 0,01 *mv*. Контакт между полуэлементами устанавливался только в момент измерения с помощью электролитического ключа с насыщенным раствором KCl в агар-агаре. В качестве

нуль-инструмента применялся зеркальный гальванометр ФИ системы А. В. Улитовского чувствительностью 10^{-9}. Температура сохранялась равной 18—20°.

Результаты опытов

1. Влияние характера взаимодействия реагента с минералом на величину потенциала. С целью выяснения возможных изменений потенциала от состава раствора и состояния поверхности минерала были проведены следующие опыты.

Для определения влияния состава электролита на потенциал при заведомом отсутствии заметных изменений поверхности электрода был измерен потенциал пирротина в растворах KCl, KNO_3, NaCl и Na_2SO_4 различной концентрации от 0,01 до 2N. Как показывают результаты измерений, природа так называемого «нейтрального» электролита и концентрация раствора на величину потенциала влияют незначительно (рис. 1, *а*), изменение потенциала во времени происходит в результате окисления пирротина кислородом воздуха.

В качестве веществ, заведомо взаимодействующих с пирротином, были испытаны NaOH, H_2SO_4 и Na_2S в виде растворов различной концентрации. Образцы выдерживались в этих растворах двое суток при периодическом измерении потенциала. В растворах NaOH и Na_2S отрицательный по знаку потенциал закономерно уменьшался с повышением концентрации (рис. 1, *б, в*). В растворе H_2SO_4 положительный по знаку потенциал не зависел от концентрации в пределах от 0,5 до 2N и резко снижался при уменьшении концентрации до 0,01 N. По-видимому, изменение кислотности влияет на характер взаимодействия H_2SO_4 с пирротином (рис. 1, *г*).

Из растворов H_2SO_4 и Na_2S образцы были перенесены в 1 N раствор NaCl, служащий «нейтральным» электролитом, причем, как видно из рис. 2, *а* концентрация раствора, в котором предварительно выдерживался образец, сказывалась как на абсолютной величине потенциала, так и на кинетике его изменения. Так, образец, обработанный 0,01 N раствором Na_2S, сохранял потенциал более постоянным, что указывало на большую плотность или прочность слоя. В случае H_2SO_4 заметное изменение потенциала имеет место только после обработки растворами 0,5 N и более высоких концентраций.

Во всех описанных опытах образцы минерала при обработке растворами NaOH, Na_2S и H_2SO_4 подвергались кратковременному (в период измерения потенциала) воздействию тока, что могло сказаться на характере поверхностных процессов. Чтобы проверить это предположение, образцы были подвергнуты двухчасовой обработке 1,0 N растворами тех же веществ (измерение потенциала не производилось), а затем непосредственно или после промывания водой перенесены в 0,1 N раствор KCl, служащий «нейтральным» электролитом.

Как видно на рис. 2, *б*, изменение потенциала после обработки растворами всех испытанных ранее веществ осталось таким же, причем промывание образца перед погружением в нейтральный электролит почти не влияло на величину потенциала в первый момент, что подтверждает наличие существенных изменений самой поверхности минерала. Однако кинетика изменения потенциала после промывания стала несколько иной. Так, при образовании малорастворимых продуктов реакции (NaOH, Na_2S) предварительное промывание привело к более резким изменениям потенциала в первые 20—30 мин., что, по-видимому, связано с уменьшением плотности слоя веществ, образовавшихся на по-

верхности минерала. Значительно более низкая величина потенциала, сохранявшаяся в течение 24 час., указывала, однако, на то, что слой этих соединений прочно удерживается на поверхности минерала.

Исследования показали, что только вещества, взаимодействующие с пирротином, вызывают резкое изменение его потенциала, причем при образовании нерастворимых продуктов взаимодействия потенциал уменьшается (становится отрицательным по знаку), а при образовании растворимых продуктов — увеличивается (положительный знак). Кинетика изменения потенциала после обработки различными веществами также различна. При растворимых продуктах взаимодействия потенциал изменяется быстро (обработка H_2SO_4), при образовании малорастворимых продуктов — медленно и тем медленнее, чем прочнее или плотнее образовавшаяся пленка (обработка NaOH и Na_2S).

Таким образом, изменение величины и устойчивости потенциала во времени может свидетельствовать как о наличии взаимодействия минерала с реагентом, так и характере этого взаимодействия.

2. Влияние флотационных реагентов на величину потенциала. Было исследовано влияние на потенциал пирротина и обеих разновидностей пирита бутилового ксантата как реагента, обычно применяющегося при флотации сульфидов, а также реагентов, применяющихся при флотации угля — контакта Петрова и керосинов: окисленного, сульфированного и обычного торгового.

Исследование производилось двумя методами: 1) образцы минералов предварительно в течение часа выдерживались в растворах или эмульсиях флотационных реагентов (бутиловый ксантат и контакт Петрова при концентрации 1 *кг/м*^{3}, керосина 2 *кг/м*^{3}), затем после предварительной промывки помещались в 0,1 N раствор KCl, где и производилось измерение потенциала в течение суток (рис. 3); 2) в приготовленный заранее раствор или эмульсию флотационного реагента добавлялся сухой KCl в количестве, обеспечивающем его концентрацию 0,1 *г/экв/л*, а затем вносился исследуемый минерал и производилось измерение его потенциала (рис. 4). Как показали результаты измерений, бутиловый ксантат и контакт Петрова несколько понижают потенциал пирротина. Особенно очетливо понижение обнаруживается при втором методе. Обработка всеми сортами керосина вызывает повышение потенциала пирротина, причем обработка сульфированным и обычным торговым керосином значительно повышает устойчивость потенциала во времени. Это свидетельствует о некоторой консервации поверхности (уменьшении возможности окисления). Обработка первыми двумя реагентами (контактом Петрова, бутиловым ксантатом) вызывает образование желтоватого налета и отдельных коричневых пятен на поверхности минерала. После обработки керосинами видимых изменений поверхности не наблюдалось, однако даже после суточного пребывания в растворе KCl поверхность минерала сохраняла резкий запах керосина.

Потенциалы обеих разновидностей пирита в растворе нейтрального электролита (0,1 N раствор KCl), близкие по величине, значительно выше, чем у пирротина и более устойчивы во времени, что указывает на относительно меньшую окисляемость поверхности пирита. Однако, несмотря на близость значений исходных потенциалов испытанных образцов пирита, взаимодействие с реагентами у обоих разновидностей минерала протекает по-разному. Потенциал крупнокристаллического пирита резко снижается лишь после обработки бутиловым ксантатом, причем присутствие ксантата в растворе значительно повышает устойчивость потенциала. Остальные реагенты практически не влияют на его

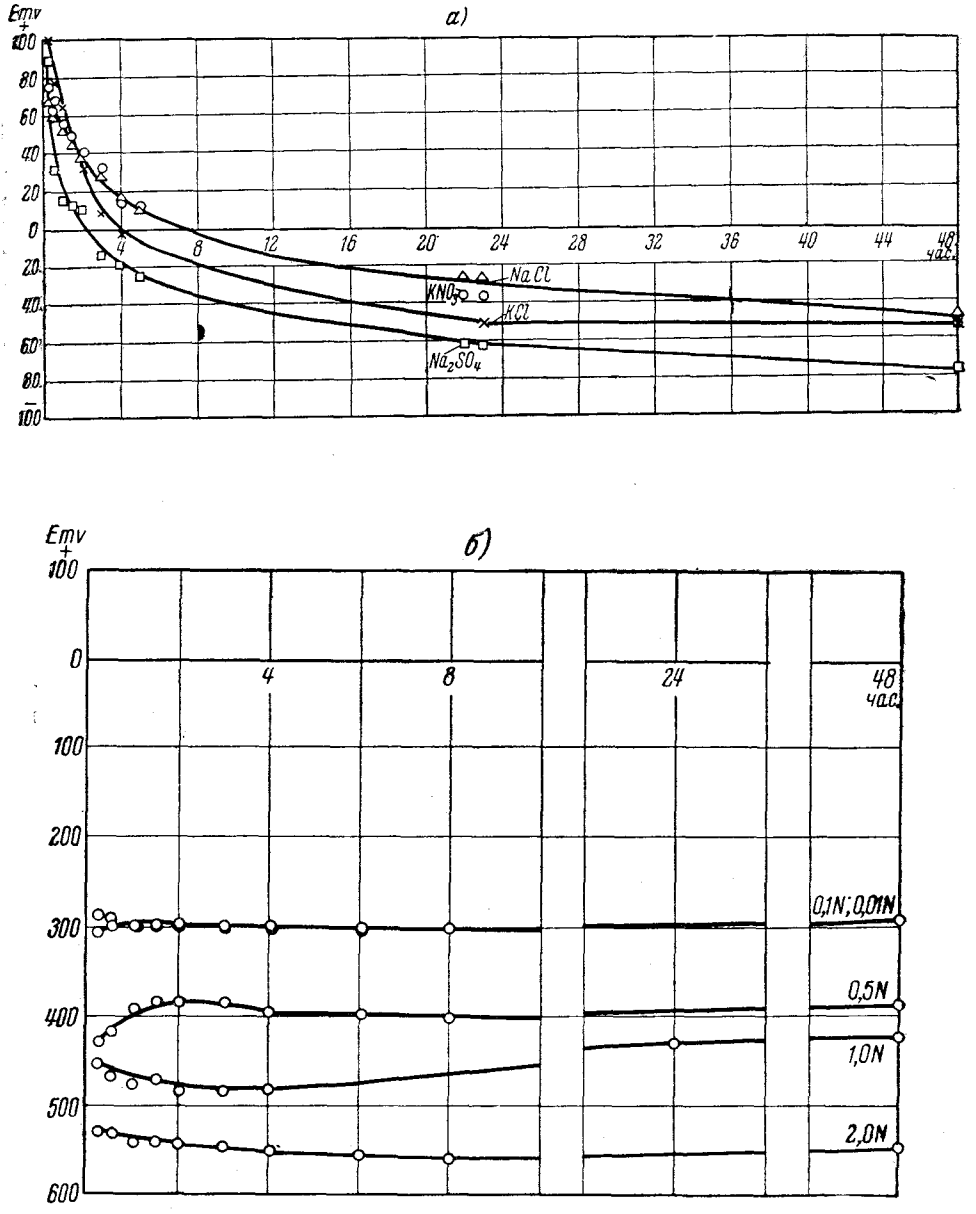
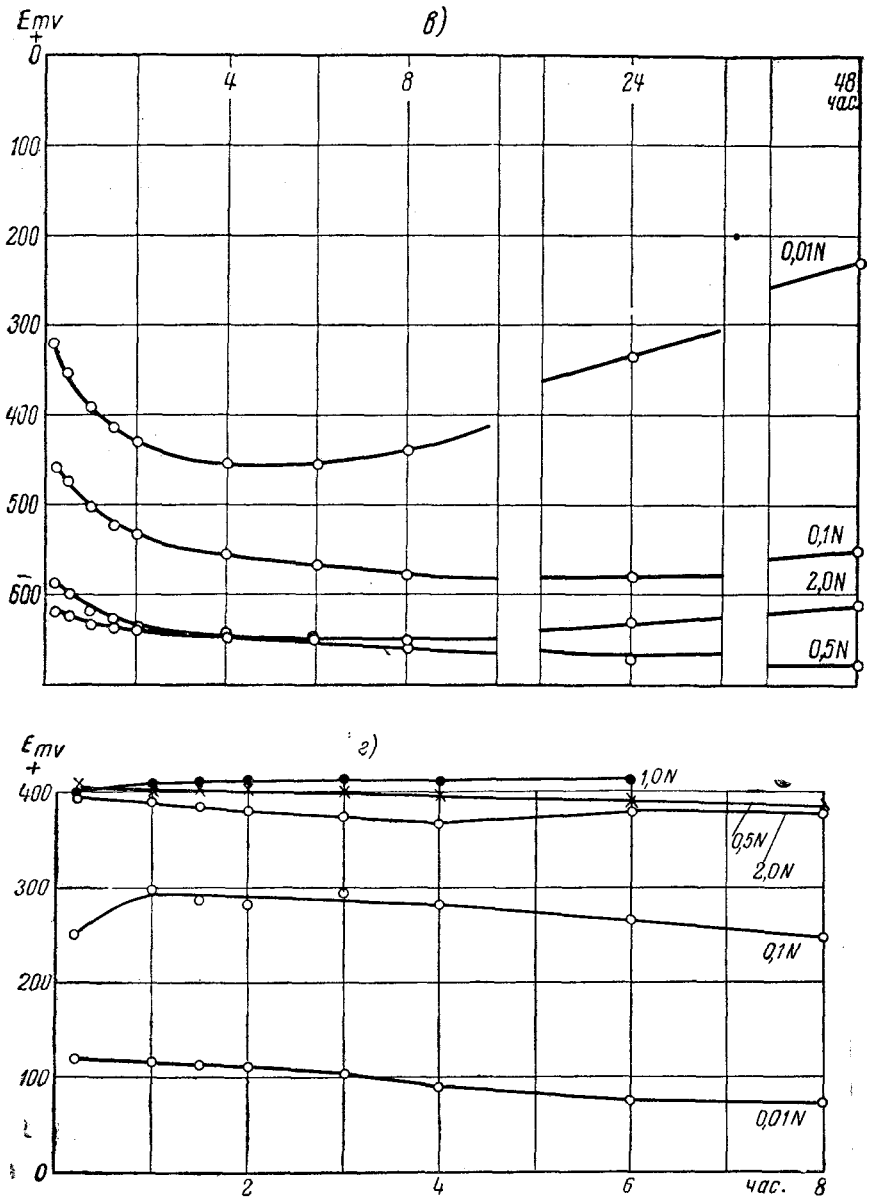


Рис. 1. Влияние состава и концентрации
а — „нейтральные" электролиты; растворы:



раствора на потенциал пирротина:
б — Na OH; *в* — Na_2S; *г* — H_2SO_4

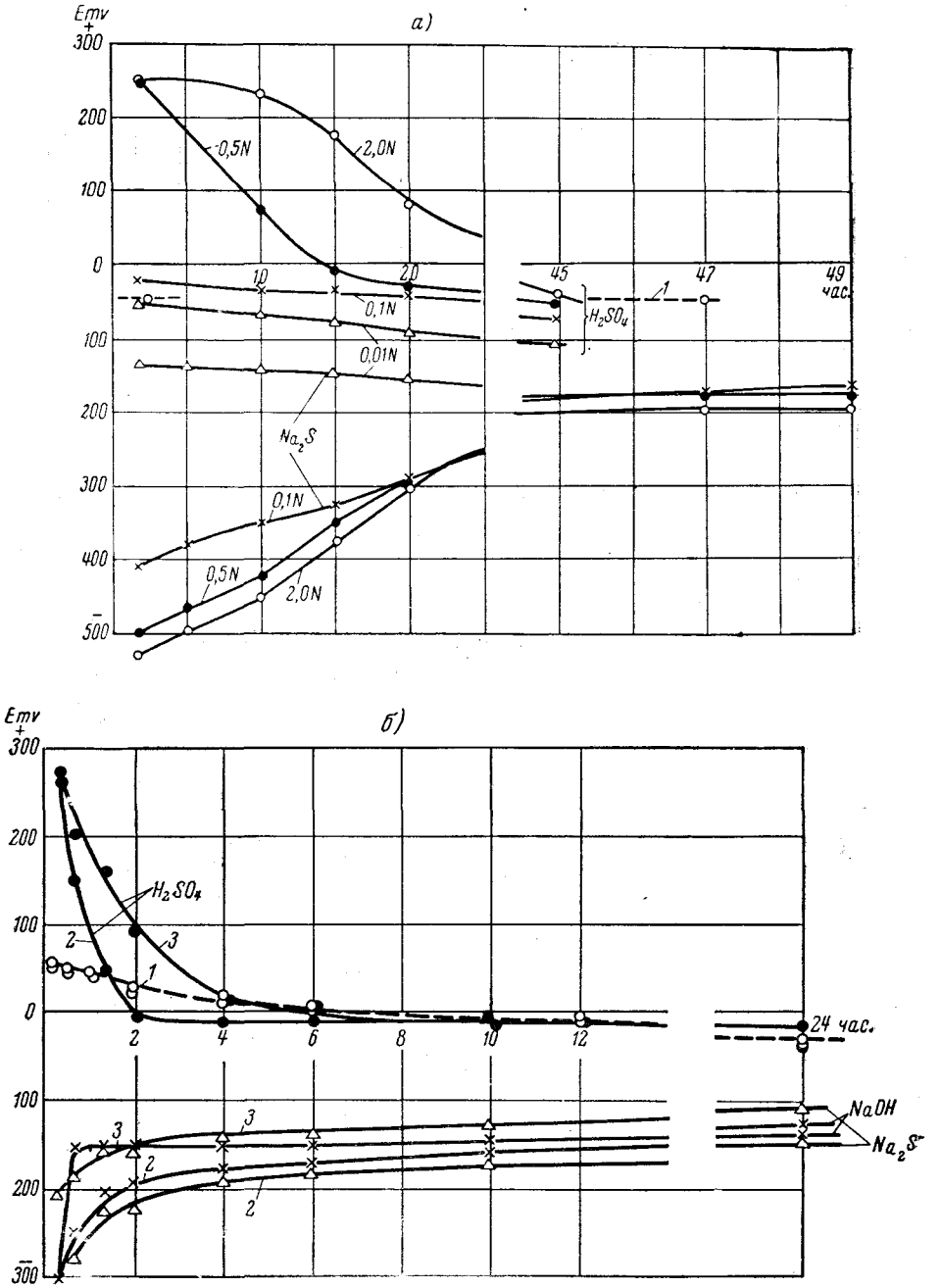


Рис. 2. Влияние предварительной обработки на потенциал пирротина:

а — предварительная обработка двое суток при периодическом измерении потенциала, „нейтральный" электролит 1,0 N, раствор NaCl; *б* — предварительная обработка 2 часа без измерения потенциала, „нейтральный" электролит 0,1 N, раствор KCl; *1* — без обработки; *2* — обработан, водой не промывался; *3* — обработан и промыт водой

величину. Предварительная обработка бутиловым ксантатом мелкокристаллического пирита почти не изменяет его потенциала и лишь присутствие ксантата в растворе вызывает значительное понижение потенциала, причем величина его остается неустойчивой.

В отличие от крупнокристаллического пирита, предварительная обработка контактом Петрова мелкокристаллического пирита вызывает довольно значительное снижение его потенциала.

Полученные результаты позволяют установить, что потенциометрический метод констатирует хорошо известное практике взаимодействие сульфидов железа с ксантатом, причем, по-видимому, имеет место образование малорастворимых продуктов взаимодействия.

Разновидности пирита одного и того же месторождения, имеющие близкие значения исходных потенциалов, довольно резко различаются по характеру взаимодействия с реагентами. Более мелкий и более загрязненный пирит реагирует с ксантатом значительно медленнее.

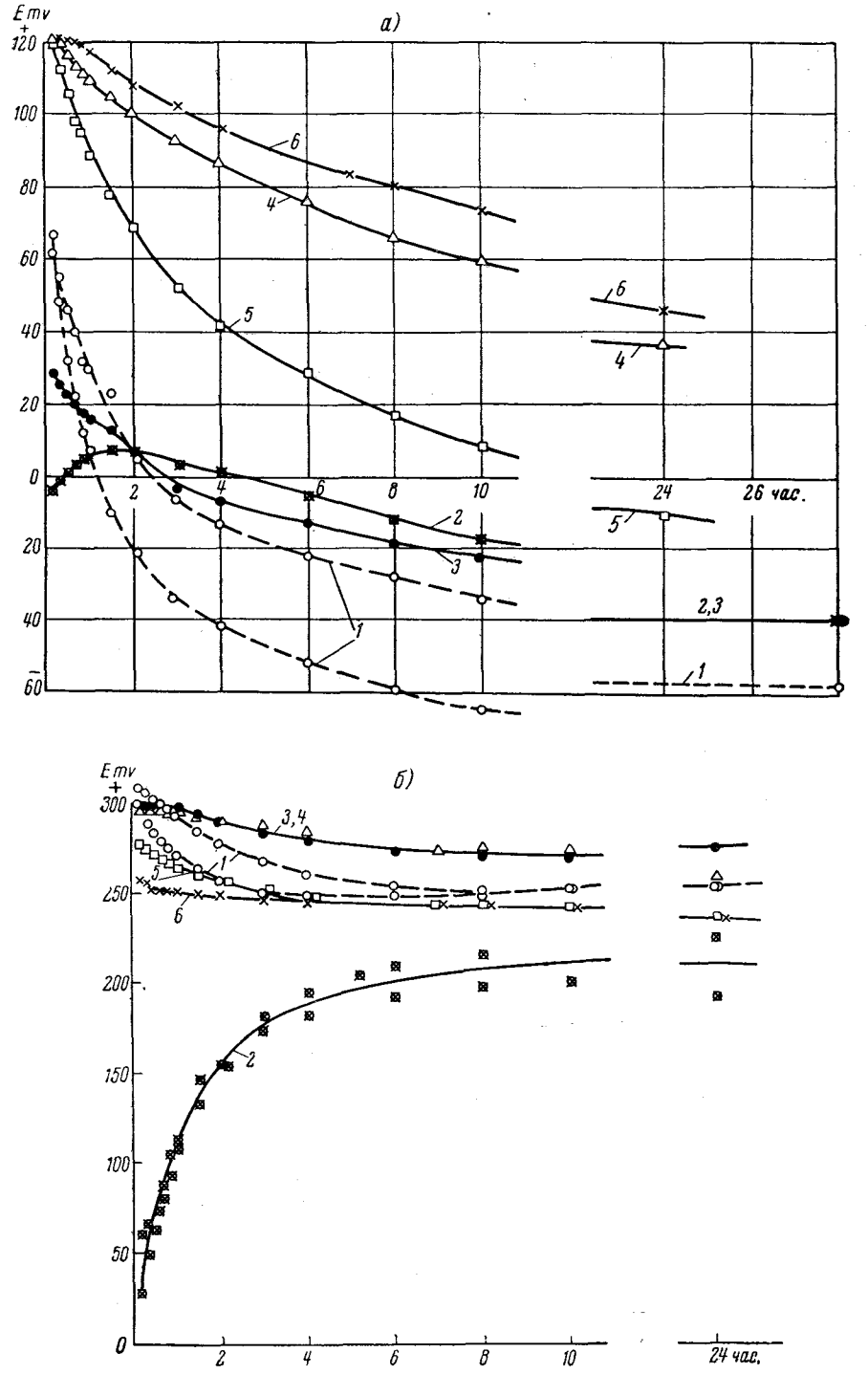
Реагенты, применяющиеся при флотации угля, очевидно, должны быть более активными по отношению к пирротину, чем к пириту. Судя по изменению потенциала, характер их взаимодействия с минералом совершенно отличен от взаимодействия с ксантатом. Значительное изменение величины потенциала, особенно в случае пирротина, несомненно свидетельствует об изменении поверхности минерала, однако увеличение потенциала в данном случае является, конечно, следствием не образования каких-либо растворимых продуктов взаимодействия, а изменения поверхности в результате сорбции ионов или молекул. Наличие таких сорбционных пленок подтверждается устойчивостью потенциала во времени. Это, несомненно, является следствием стабилизации поверхности и предохранения ее от окисления. Подобное действие адсорбционных слоев на потенциал металла отмечалось и ранее [2].

3. Влияние окислителей на величину потенциала. Прежде всего было исследовано влияние природных продуктов окисления на потенциал пирротина. Для этого исходный образец минерала был обработан раствором, содержащим 2% уксусной кислоты и 0,1% уксуснокислой меди, позволяющим снимать с поверхности минерала продукты окисления [9]. После такой обработки потенциал пирротина, естественно, увеличился (рис 5). Однако длительное пребывание в растворе нейтрального электролита (KCl) вызывает вновь его снижение, что указывает на окисление в процессе опыта.

В качестве окислителей были использованы растворы $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ различной концентрации и кислород воздуха, причем изменялась продолжительность окисления и pH среды (рис. 6).

Предварительными опытами было установлено, что изменение продолжительности обработки от 10 мин. до 2 час. и концентрации от 0,001 до 0,1 М почти не влияет на величину и характер изменения потенциала. Поэтому для всех случаев была принята продолжительность обработки 1 час, а концентрация раствора 0,01 М. Для изменения pH добавлялись H_2SO_4 или NaOH. После обработки окислителями образец промывался раствором нейтрального электролита. Окисление воздухом производилось в буферных и известковом растворах путем подачи воздуха через пористый стеклянный фильтр, помещенный в соответствующий раствор несколько ниже образца. pH измерялось стеклянным электродом.

Процесс окисления резко изменялся в зависимости от значения pH среды. При окислении $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ в кислой среде (pH = 4,5—4,4) потенциал пирротина незначительно уменьшался, а в дальнейшем изменялся так же, как и у неокисленного образца. На поверхности образцов появлялся заметный желтый налет. В нейтральной среде (pH = 6,3—7)


а)
E mv
+
120
100
80
60
40
20
0
20
40
60
2
4
6
8
10
24
26 час.
1
2
3
4
5
6
2,3

б)
E mv
+
300
250
200
150
100
50
0
2
4
6
8
10
24 час.
1
2
3,4
5
6

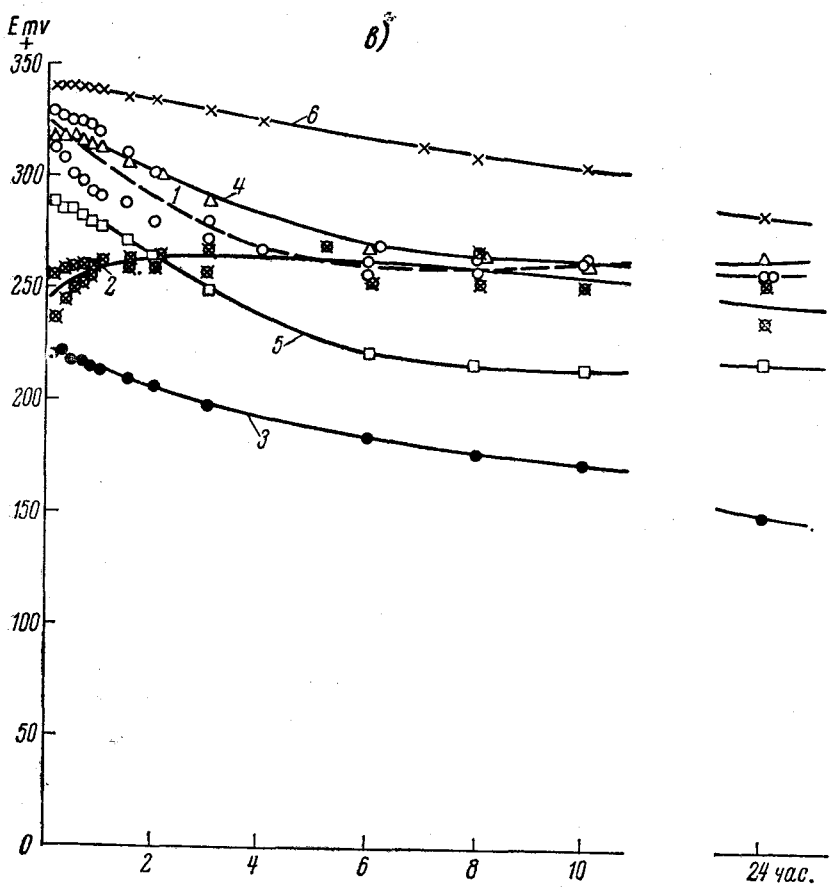
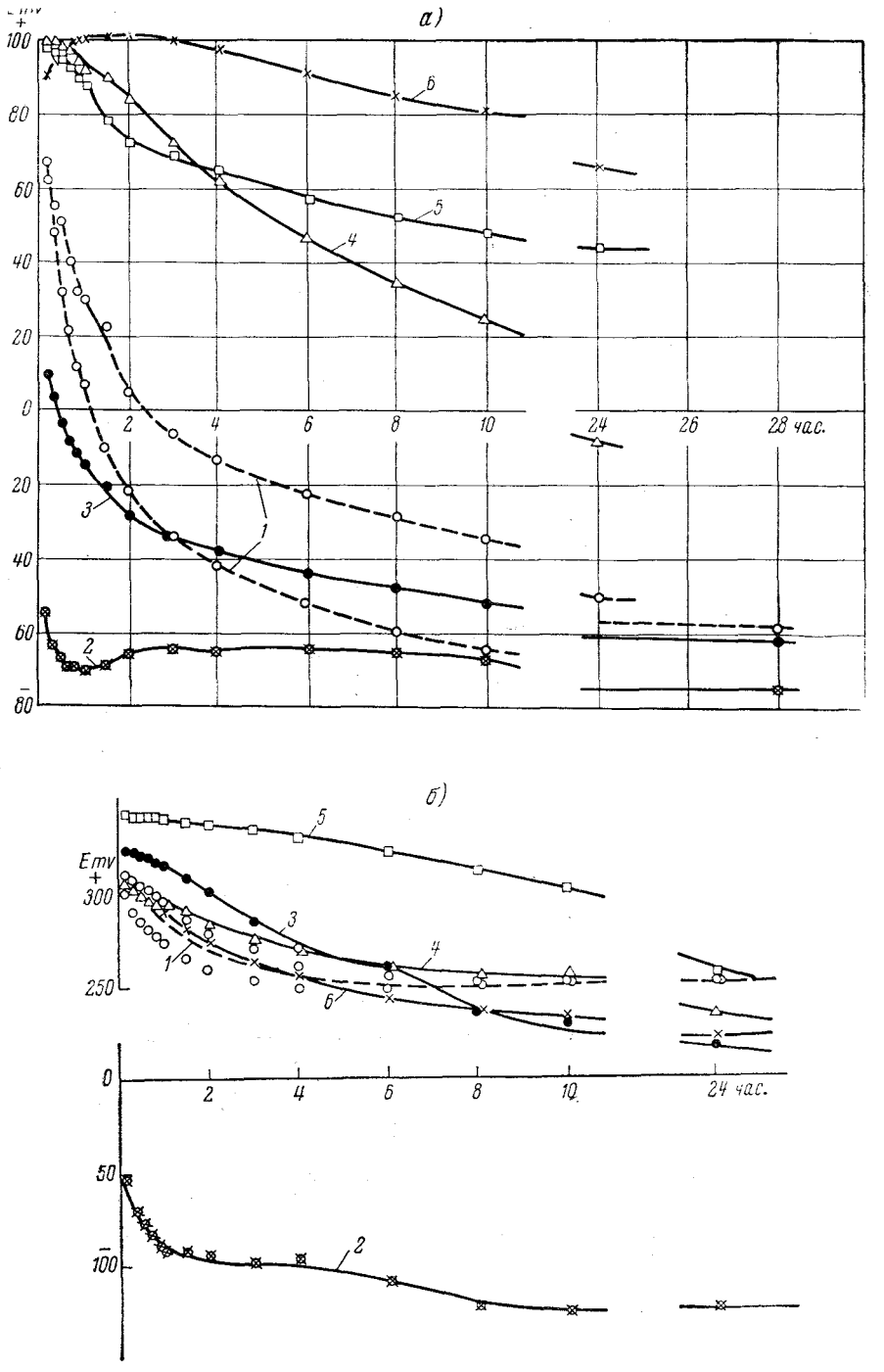


Рис. 3. Влияние предварительной обработки флотационными реагентами на потенциал сульфидов железа:

а — пирротин; *б* — крупнокристаллический пирит; *в* — мелкокристаллический пирит; *1* — без обработки; *2* — бутиловый ксантат; *3* — контакт Петрова; *4* — торговый керосин; *5* — окисленный керосин; *6* — сульфированный керосин


а)
100
80
60
40
20
0
20
40
60
80
2
4
6
8
10
24
26
28 час.
1
2
3
4
5
6
б)
Emv
+
300
250
0
50
100
2
4
6
8
10
24 час.
1
2
3
4
5
6

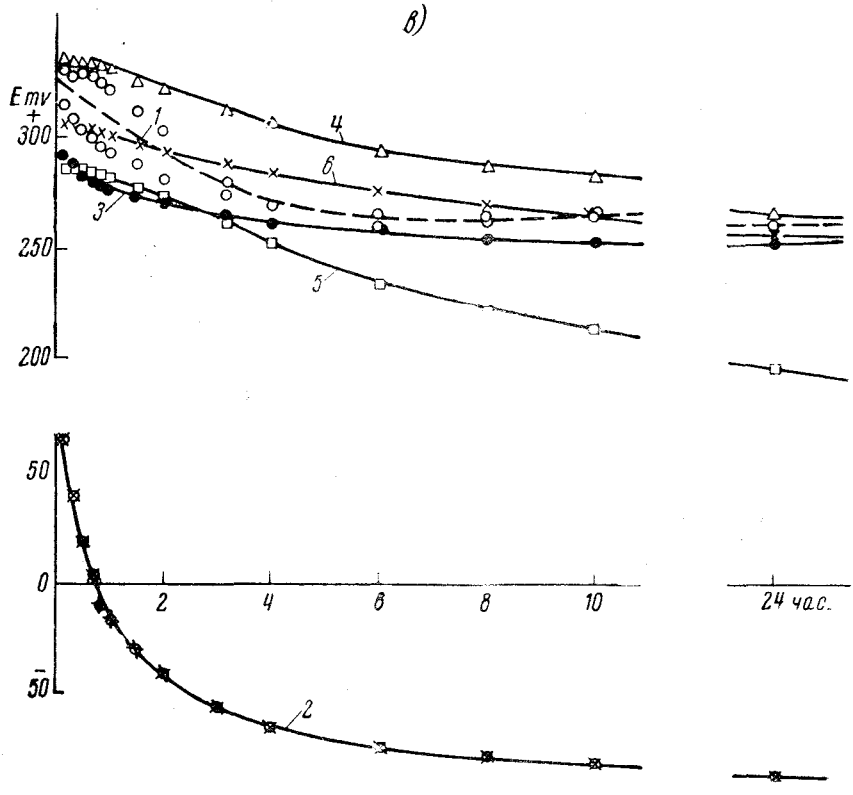


Рис. 4. Потенциалы сульфидов железа в растворах, содержащих флотационные реагенты:

а — пирротин; *б* — крупнокристаллический пирит; *в* — мелкокристаллический пирит; *1* — без реагентов; *2* — бутиловый ксантат; *3* — контакт Петрова; *4* — торговый керосин; *5* — окисленный керосин; *6* — сульфированный керосин

величина потенциала изменялась еще меньше, причем характер его изменений во времени оставался таким же. Налет на поверхности минерала был еще более заметен. В щелочной среде (pH = 12,0—12,2) изменение потенциала наиболее значительное и сопровождалось переменой знака. При окислении $KMnO_4$ потенциал изменяется меньше, хотя на поверхности минерала образуется толстая, правда, легко снимающаяся пленка продуктов окисления черного цвета. При окислении $K_2Cr_2O_7$ изменение потенциала более значительное, причем знак его сохраняется отрицательным, пленка продуктов окисления на поверхности минерала более тонкая и светлая, но удерживается прочнее (рис. 6, *а*).

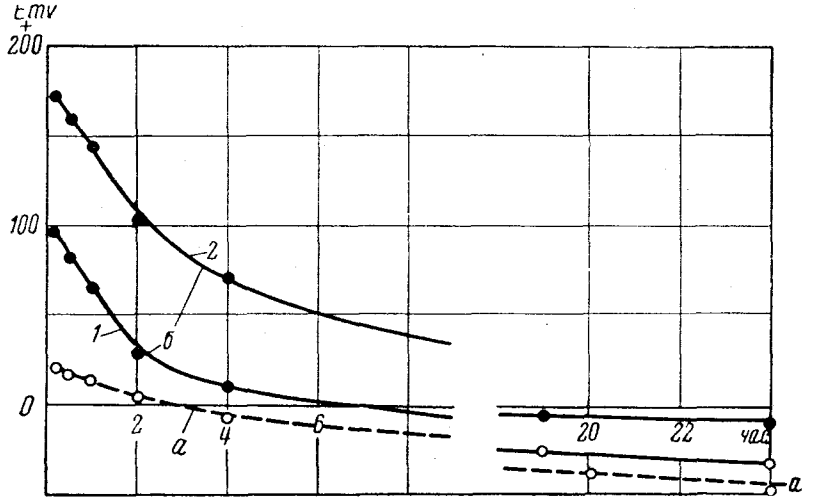


Рис. 5. Влияние продуктов окисления на потенциал пирротина:
а — исходный образец; *б* — продукты окисления удалены; *1* — после обработки не промывался; *2* — после обработки промыт водой

Окисление кислородом воздуха вызывает совершенно аналогичные изменения потенциала, причем особенно устойчивым оказывается потенциал при окислении в насыщенном известковом растворе. Обработка известковым раствором без подачи воздуха вызывает такое же изменение потенциала, как окисление в щелочной среде. Возможно, что и в этом случае происходит окисление за счет кислорода воздуха, растворенного в жидкости (рис. 6, *б*). Пирит гораздо более устойчив по отношению к окислителям, чем пирротин. Потенциал как крупно, так и мелкокристаллического пирита почти не изменяется при окислении в нейтральной среде, у мелкокристаллического пирита даже несколько возрастает при окислении $KMnO_4$. Окисление в щелочной среде $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и кислородом воздуха вызывает значительное понижение потенциала, указывая на образование пленки нерастворимых продуктов окисления. Обработка известковым раствором вызывает аналогичное изменение потенциала.

В случае крупнокристаллического пирита аэрация в известковой среде значительно понижает потенциал, делая его и более устойчивым во времени. При мелкокристаллическом же пирите продувка воздуха в известковой среде совершенно не сказывается на изменении потенциала.

Проведенные исследования показывают, что окисление сульфидов железа с образованием устойчивых депрессирующих пленок окисленных соединений может быть достигнуто только в сильно щелочной среде,

причем наличие значительных внешних изменений поверхности (слой окисленных соединений) не всегда указывает на изменение поверхностных свойств минерала. По-видимому, пленка образующихся соединений может быть настолько рыхлой, что наличие ее не препятствует проникновению ионов для формирования двойного слоя. Следовательно, она не будет препятствовать и взаимодействию с коллекторами.

Из испытанных реагентов наиболее надежной депрессии, очевидно, можно ожидать при окислении $K_2Cr_2O_7$ в сильно щелочной среде и обработке насыщенным раствором извести. Дополнительная подача воздуха при обработке известковым раствором (аэрация), очевидно, не всегда необходима. Так, даже для разновидностей пирита одного и того же месторождения действие аэрации совершенно различно. При более чистом крупнокристаллическом пирите дополнительная продувка воздуха уменьшает величину потенциала и делает его более устойчивым, что, несомненно, указывает на образование более устойчивой и плотной пленки продуктов окисления. При мелкокристаллическом пирите, зерна которого в значительной степени покрыты природными продуктами окисления, аэрация не оказывает никакого влияния. Этим можно объяснить существующие противоречия в вопросе о целесообразности введения аэрации при флотации полиметаллических сульфидных руд.

4. Влияние предварительного окисления на последующее взаимодействие сульфидов с флотационными реагентами. Была предпринята попытка оценить влияние окисления сульфидов на последующее их взаимодействие с флотационными реагентами.

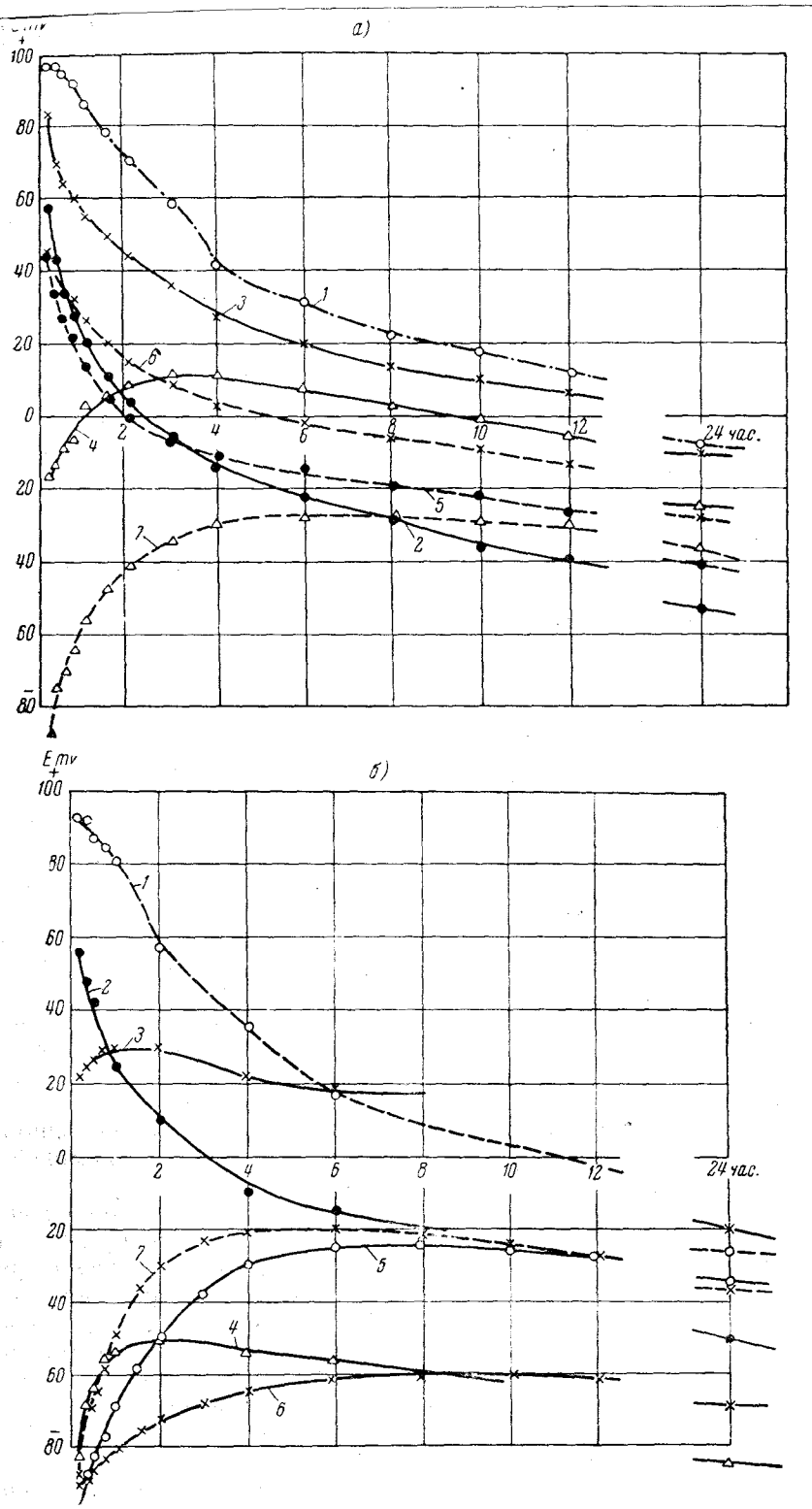
В том случае, когда окисление приводит к образованию малорастворимых соединений, потенциометрическим методом нельзя установить наличие взаимодействия с флотационными реагентами, также образующими малорастворимые соединения (ксантат, контакт Петрова), так как при этом действие окислителя и флореагента взаимно налагается.

По данным испытаний, предварительное окисление как пирротина, так и крупнокристаллического пирита $KMnO_4$ в нейтральной и щелочной средах и $K_2Cr_2O_7$ в нейтральной среде при последующей обработке ксантатом и контактом Петрова приводит к гораздо более высоким значениям потенциала, т. е. действие коллекторов при этом уничтожается. Возможно коллекторы расходуются на взаимодействие с продуктами окисления. Предварительное окисление в щелочной среде $K_2Cr_2O_7$ и кислородом воздуха обеспечивает значительно более низкие значения потенциала при последующем взаимодействии с указанными реагентами, что свидетельствует как будто о достаточной глубине депрессии.

Предварительное окисление мелкокристаллического, природно окисленного пирита практически не влияет на последующее взаимодействие его с ксантатом и контактом Петрова (рис. 7).

Исследование действия предварительного окисления на последующее взаимодействие с керосинами, повышающими величину потенциала сульфидов, представляет несомненный интерес. Для пирротина предварительное окисление $K_2Cr_2O_7$ и воздухом в щелочной среде дает значительно более низкие величины потенциала при последующем взаимодействии со всеми разновидностями керосина, причем величина потенциала остается более устойчивой во времени (рис. 8). Наиболее низкие и постоянные значения потенциала обеспечивает предварительное окисление воздухом в известковой среде. По-видимому, окисление будет оказывать значительное влияние на флотацию пирротина этими реагентами.

При крупнокристаллическом пирите предварительное окисление оказывает меньшее влияние. Лишь обработка насыщенным раствором


а)
E mv
+
100
80
60
40
20
0
20
40
60
80
2
4
6
8
10
12
24 час.
1
2
3
4
5
6
7
б)
E mv
+
100
80
60
40
20
0
20
40
60
80
2
4
6
8
10
12
24 час.
1
2
3
4
5
6
7

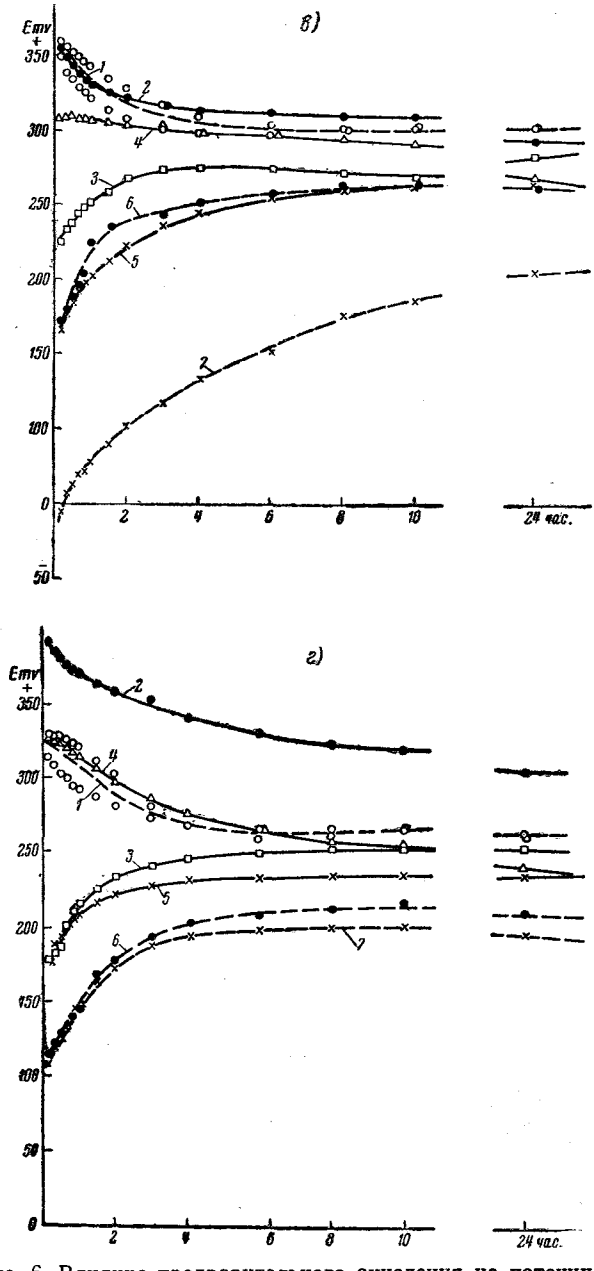
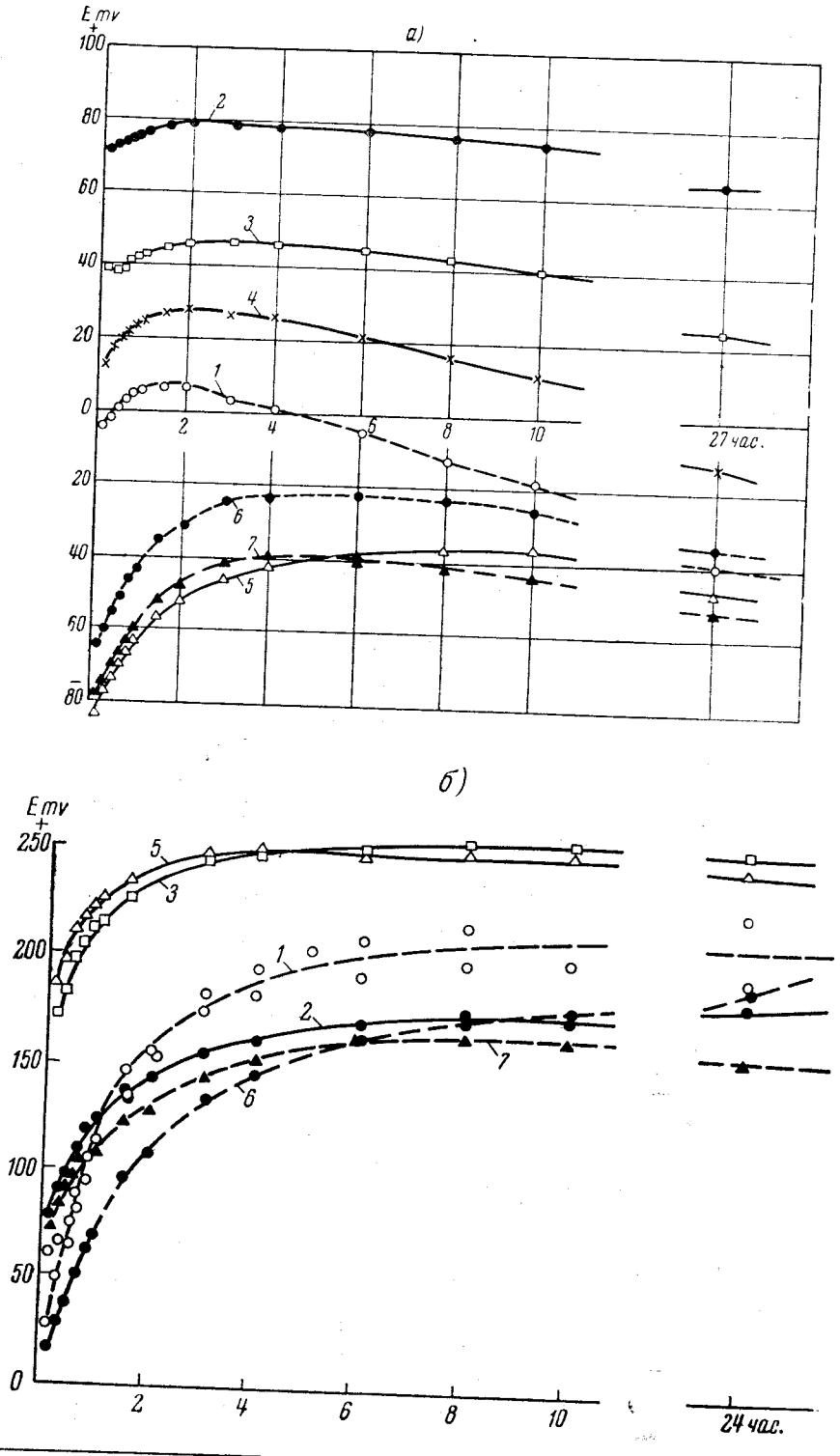


Рис. 6. Влияние предварительного окисления на потенциалы сульфидов железа:

а — окисление пирротина $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ (*1* — без окисления; *2* — $KMnO_4$, pH = 4,5; *3* — $KMnO_4$, pH = 7,0; *4* — $KMnO_4$, pH = 12,0; *5* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 4,4; *6* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 6,3; *7* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 12,2); *б* — окисление пирротина кислородом воздуха (*1* — без окисления; *2* — pH = 4,2; *3* — pH = 7,5; *4* — pH = 11,9; *5* — обработка $Ca(OH)_2$; *6* — окисление в растворе $Ca(OH)_2$; *7* — окисление в растворе, содержащем $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4$, pH = 11,8); *в* — окисление крупнокристаллического пирита; *г* — окисление мелкокристаллического пирита (*1* — без окисления; *2* — $KMnO_4$, pH = 7,0; *3* — $KMnO_4$, pH = 12,0; *4* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 6,5; *5* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 12,2; *6* — $Ca(OH)_2$, pH = 12,2; *7* — воздух в растворе $Ca(OH)_2$, pH = 12,2)


а)
E mv
+
100
80
60
40
20
0
20
40
60
80
2
4
6
8
10
27 час.
1
2
3
4
5
6
7
б)
E mv
+
250
200
150
100
50
0
2
4
6
8
10
24 час.
1
2
3
5
6
7

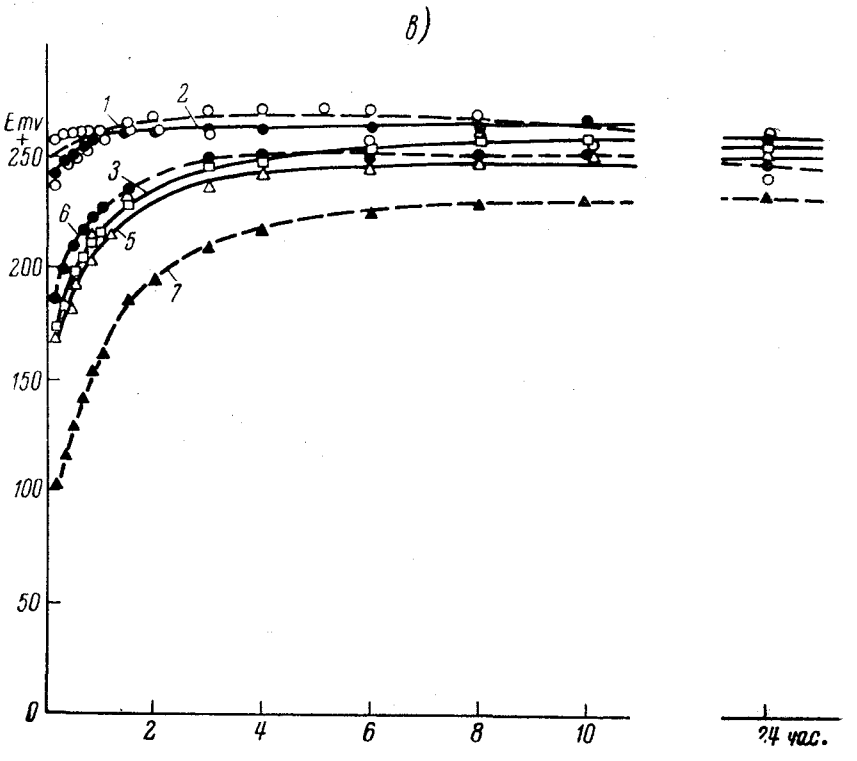
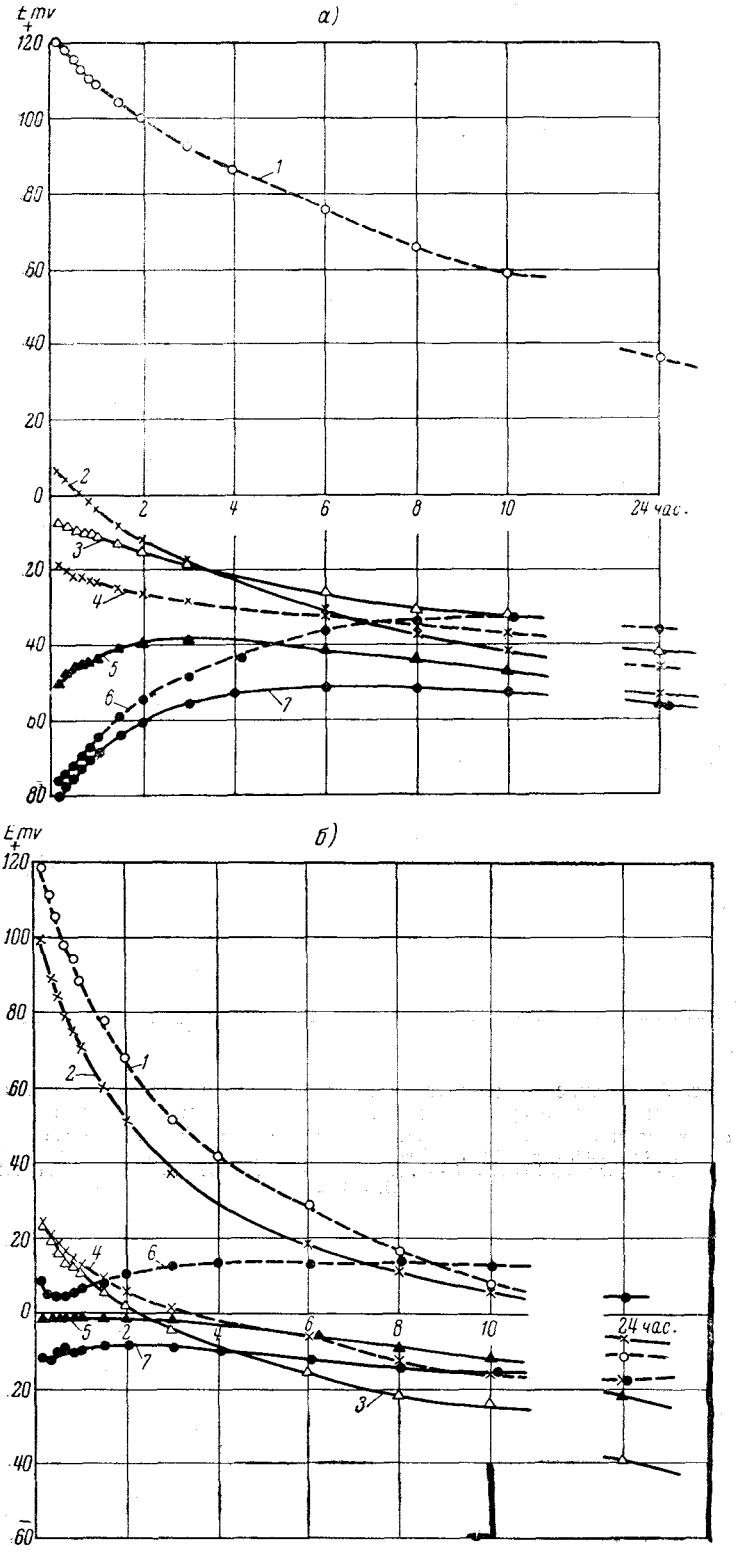


Рис. 7. Влияние предварительного окисления на последующее взаимодействие сульфидов железа с бутиловым ксантатом:

а — пирротин; *б* — крупнокристаллический пирит; *в* — мелкокристаллический пирит; *1* — без окисления; *2* — $KMnO_4$, pH = 7,0; *3* — $KMnO_4$, pH = 12,0; *4* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 6,3; *5* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 12,2; *6* — $Ca(OH)_2$, pH = 12,2; *7* — воздух в растворе $Ca(OH)_2$, pH = 12,2


а)
E, mv
+120
100
80
60
40
20
0
20
40
60
80
2
4
6
8
10
24 час.
1
2
3
4
5
6
7
б)
E, mv
+120
100
80
60
40
20
0
20
40
60
2
4
6
8
10
24 час.
1
2
3
4
5
6
7

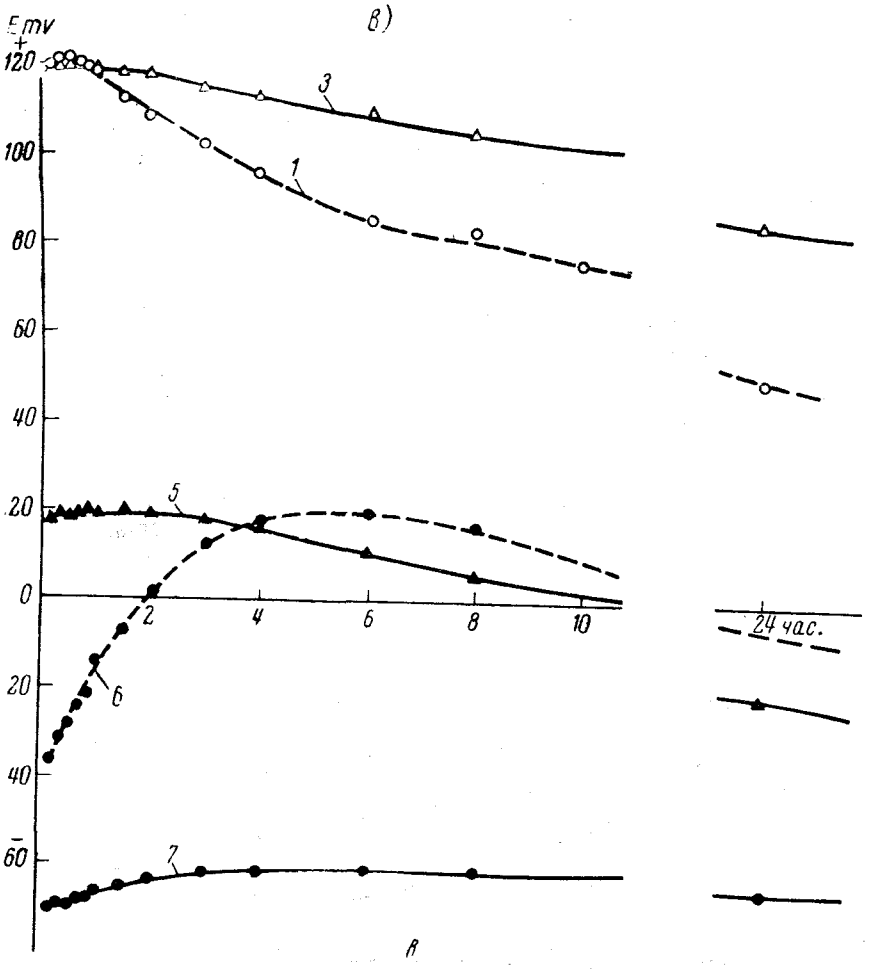
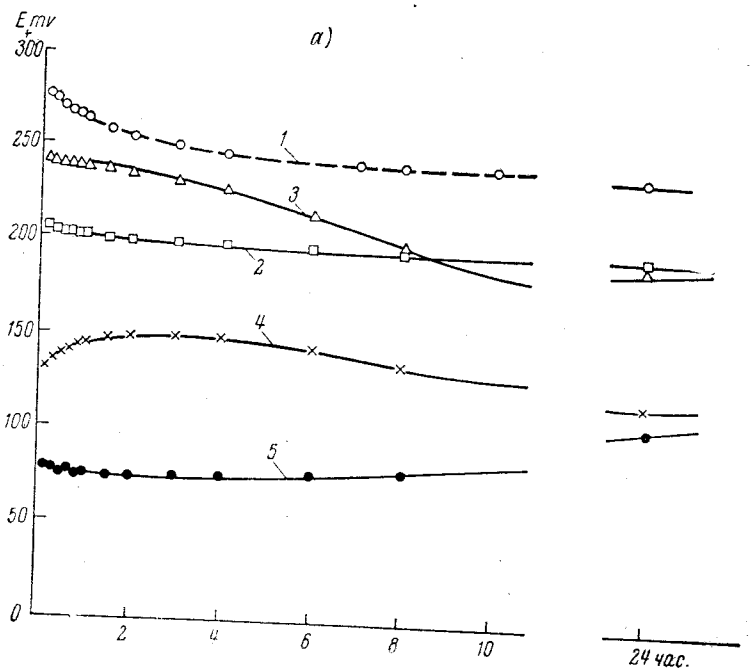
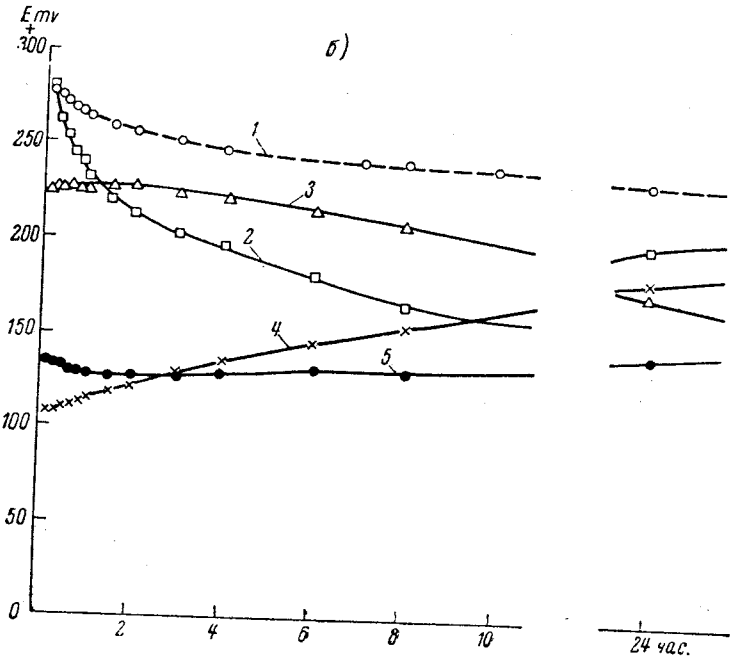


Рис. 8. Влияние предварительного окисления пирротина на взаимодействие его с керосином:

а — торговый керосин; *б* — окисленный керосин; *в* — сульфированный керосин; *1* — без окисления; *2* — $KMnO_4$, pH = 7,0; *3* — $KMnO_4$, pH = 12,0; *4* — $K_2Cr_2O_7$, pH = =6,3; *5* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 12,2; *6* — $Ca(OH)_2$, pH = 12,2; *7* — воздух в растворе $Ca(OH)_2$, pH = 12,2


E, mv
+
300
250
200
150
100
50
0
а)
1
2
3
4
5
2
4
6
8
10
24 час.


E, mv
+
300
250
200
150
100
50
0
б)
1
2
3
4
5
2
4
6
8
10
24 час.

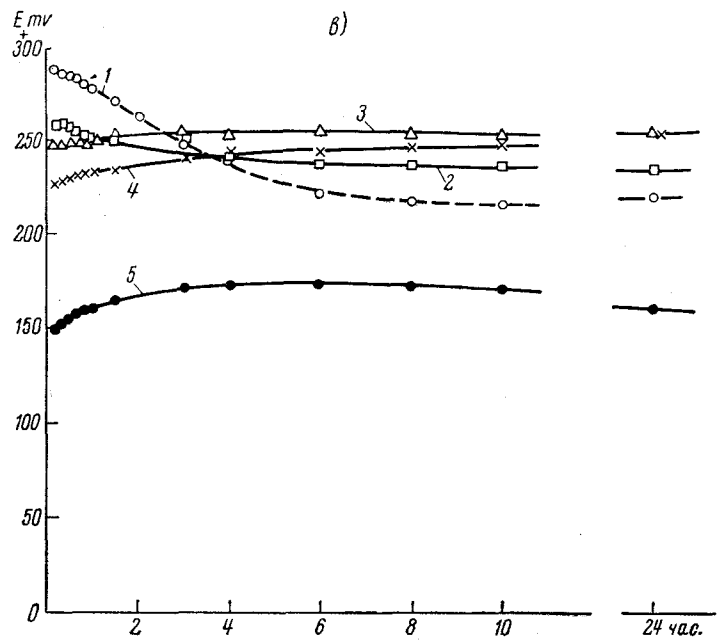


Рис. 9. Влияние предварительного окисления на взаимодействие пирита с керосином:

а — крупнокристаллический пирит, сульфированный керосин; *б* — крупнокристаллический пирит, окисленный керосин; *в* — мелкокристаллический пирит, окисленный керосин; *1* — без окисления; *2* — $KMnO_4$, pH = 12,0; *3* — $K_2Cr_2O_7$, pH = 12,2; *4* — $Ca(OH)_2$, pH = 12,2; *5* — воздух в растворе $Ca(OH)_2$, pH = 12,2

$Ca(OH)_2$ и особенно окисление воздухом в известковой среде приводит к значительно более низким величинам потенциалов при последующем взаимодействии с окисленным и особенно сульфированным керосином (рис. 9), что позволяет ожидать изменения флотируемости этими реагентами. При мелкокристаллическом пирите лишь окисление воздухом в известковой среде обеспечивает более низкие величины потенциала (см. рис. 9) при последующем взаимодействии с окисленным керосином.

Таким образом, потенциометрический метод, по-видимому, может быть применен для определения взаимного влияния реагентов лишь в том случае, если они оказывают различное действие на величину потенциала.

Предварительное окисление может оказать значительное влияние даже на взаимодействие сульфидов с реагентами типа керосинов, вероятно, в результате изменения сорбционной способности поверхности минерала при образовании на ней устойчивой пленки продуктов окисления. Даже и в этом случае поведение разновидностей одного и того же минерала (пирита) может значительно отличаться.

5. Сопоставление данных потенциометрического метода с данными других методов исследования. Количество материала, позволяющего сопоставить данные потенциометрического метода с данными других методов исследования, пока чрезвычайно ограничено, поэтому можно остановиться лишь на некоторых примерах.

1. Прямыми опытами было установлено, что обработка пирротина растворами сульфатов двухвалентных металлов (Ca, Mg) значительно снижает расход KCN при цианизации в щелочной среде, за счет уменьшения количества нерастворимых роданидов и ферроцианидов. Слой продуктов окисления на поверхности пирротина при наличии сульфатов становится значительно менее прочным и легко снимается растворителями.

Предполагалось, что сульфаты разрыхляют слой окисленных соединений на поверхности минерала, вызывая их коагуляцию и механически отрывая от поверхности. Коагуляция окисленных соединений уменьшает возможность их взаимодействия с цианидами, что и приводит к снижению расхода KCN.

Обработка пирротина растворами сульфатов кальция и магния несколько понижает потенциал, хотя растворы имеют слабо кислую или слабо щелочную реакцию (pH $CaSO_4 = 5{,}7$; pH $MgSO_4 = 8{,}2$), и внешних изменений поверхности образцов не обнаруживается. Это изменение потенциала сохраняется в течение 2—3 час.

Присутствие $CaSO_4$ в известковом растворе при окислении пирротина воздухом, почти не изменяя начального потенциала, резко влияет на кинетику его изменения, делая потенциал крайне неустойчивым во времени (рис. 6, *б*). Следовательно, пленка образующихся окисленных соединений в присутствии сульфата кальция оказывается значительно менее прочной или менее плотной.

Таким образом, данные потенциометрического метода подтверждают сделанные ранее наблюдения.

Подобное действие сульфата кальция на характер слоя образующихся продуктов окисления дает основание предполагать, что положительное действие аэрации при депрессии сульфидов железа известью зависит не только от свойств минерала, как указывалось выше, но в значительной степени и от ионного состава пульпы. Наличие в растворе большого количества ионов двухвалентных металлов может полностью уничтожить положительное действие аэрации.

2. Для проверки справедливости выводов, сделанных на основании исследований потенциометрическим методом, были проведены опыты прямой флотации минералов.

Флотацией пирротина того же месторождения крупностью —65 +325 меш была установлена весьма высокая флотационная активность контакта Петрова (за 5 мин. практически полное извлечение минерала) и всех сортов керосина (извлечение за 15 мин. 70—85%) при применении в качестве вспенивателя терпинеола. Это вполне согласуется с данными потенциометрических исследований.

Предварительное окисление $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ в щелочной среде при удалении окисляющего раствора не вызывает депрессии по отношению к ксантату, что, возможно, объясняется снятием образующихся на поверхности продуктов окисления при энергичном перемешивании материала во флотомашине (типа НИГРИЗОЛОТО). Обработка известью вызывает хорошую депрессию при последующей флотации ксантатом (извлечение 17% за 15 мин.), которая усиливается аэрацией (извлечение понижается до 13%), а также некоторую депрессию по отношению к контакту Петрова и сульфированному керосину и совершенно не оказывает депрессирующего действия при последующем применении окисленного керосина.

Таким образом, результаты флотационных опытов в основном согласуются с данными потенциометрического метода. Отсутствие депрессии при применении окисленного керосина, вероятно, объясняется недостаточным окислением (аэрация перед флотацией не производилась).

Опыты флотации пирита были проведены на образцах, выделенных из кварцево-пиритовых руд уральских месторождений (по результатам анализа содержание пирита около 92,5%). Пирит прекрасно флотировался ксантатом, причем как и в случае пирротина окисление $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ не вызывало депрессии, тогда как обработка известью, даже без аэрации, приводит к полной депрессии. Контакт Петрова и окисленный керосин и в этом случае обладают высокой флотационной активностью, хотя и более низкой, чем по отношению к пирротину (извлечение 77—99%). Флотационная активность торгового и особенно сульфированного керосина значительно ниже (извлечение соответственно 37 и 13%).

Обработка $Ca(OH)_2$ еще более снижает извлечение при применении последних двух реагентов и не только не вызывает депрессии при применении контакта Петрова и окисленного керосина, но даже улучшает флотацию. Это не противоречит выводам потенциометрического метода: для мелкокристаллического пирита обработка известью тоже не влияла на взаимодействие с окисленным керосином.

Выводы

1. По изменению величины потенциала на границе минерал-раствор можно установить наличие взаимодействия сульфидов железа с различными реагентами и характер этого взаимодействия.

При отсутствии взаимодействия минерала с растворенным веществом изменение величины потенциала при изменении состава растворенного вещества или концентрации раствора не превышает 10—30 *mv*. При наличии взаимодействия с поверхностью минерала происходит изменение потенциала, достигающее сотен милливольт. Характер изменения потенциала зависит от растворимости продуктов реакции. При образовании сравнительно хорошо растворимых продуктов реакции потенциал значительно возрастает по величине, но уже по истечении

4—6 час. изменение сглаживается. В случае образования малорастворимых веществ потенциал, наоборот, резко уменьшается, изменяясь даже по знаку, причем это изменение сохраняется значительно более долгое время (24—28 час.).

Изменение величины потенциала согласуется с изменением концентрации ионов железа в растворе, которые в данном случае, вероятно, можно считать потенциалообразующими ионами. Потенциал возрастает при увеличении концентрации (или активности) ионов железа и уменьшается при уменьшении.

2. Различные флотационные реагенты как применяющиеся при флотации сульфидов (ксантат), так и флотации угля (обычный торговый, окисленный и сульфированный керосин и контакт Петрова) оказывают значительное влияние на величину потенциала пирротина и пирита, что указывает на наличие взаимодействия этих реагентов с минералами.

Обработка концентрированным раствором бутилового ксантата (1 *г/л*) и эмульсией контакта Петрова в воде (1 *г/л*) вызывает значительное понижение потенциала, что свидетельствует об образовании слоя малорастворимых продуктов взаимодействия. Обработка эмульсиями всех испытанных разновидностей керосина, наоборот, приводит к повышению величины потенциала, причем значительно возрастает его устойчивость во времени. Отсутствие внешних изменений поверхности подтверждает отсутствие малорастворимых продуктов реакции. Взаимодействие двух исследованных разновидностей пирита с флотационными реагентами значительно различается.

Флотационная активность реагентов, применяющихся при флотации угля, выше по отношению к пирротину, чем к пириту.

3. Продукты так называемого «природного» окисления оказывают значительное влияние на величину потенциала пирротина. Удаление их вызывает увеличение потенциала, однако поверхность пирротина очень быстро вновь окисляется кислородом воздуха.

4. Действие различных окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, кислород воздуха) на сульфиды железа изменяется в зависимости от щелочности раствора.

Лишь окисление в сильно щелочной среде обеспечивает создание достаточно плотного и прочно удерживающегося на поверхности минерала слоя продуктов окисления, причем наиболее низкое, устойчивое во времени значение потенциала обеспечивает окисление бихроматом или кислородом воздуха в щелочной, особенно известковой среде. Окисление кислородом воздуха в известковой среде оказывает различное влияние на величину и постоянство потенциала отдельных образцов пирита, даже одного и того же месторождения. Процесс окисления пирротина резко изменяется при наличии в растворе сульфата кальция.

5. Изменение потенциала не позволяет сделать каких-либо определенных выводов об изменении характера взаимодействия окисленного минерала с флотореагентами, когда окисление, так же как и флотореагент, вызывает образование малорастворимых продуктов реакции, что приводит к понижению величины потенциала. Решение этого вопроса, по-видимому, требует дополнительной постановки прямых флотационных опытов.

6. Опыты флотации пирротина и пирита подтверждают справедливость некоторых выводов, сделанных на основании исследования потенциометрическим методом.

Использованная литература

1. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, 1952.
2. Левин А. И., Укше Е. А., Колеватова В. С. О влиянии поверхностно активных веществ на электродный потенциал, ДАН СССР, новая серия, 1952, т. 87, № 1.
3. Фрумкин А. Н. Адсорбционные явления и электрохимическая кинетика. «Успехи химии», 1955, т. 24, вып. 8.
4. Иллювиева Г. В. Испытание химических и электрохимических методов определения состояния поверхности сульфидных минералов. Рукопись, фонды ЛГИ, 1950.
5. Каменский Б. и Помяновский А. Электрические явления, сопровождающие флотацию. Влияние концентрации водородных ионов на потенциал минерального электрода во время флотации. Электрическое действие вещества, подавляющего флотацию. Бюлл. Польской акад. наук, 1954, т. II, вып. 2.
6. Крамер В. А. Электрические свойства поверхностей и их значение для флотации. Влияние Na_2S на потенциал пирита и галенита. Научн. тр. Харьковского горного ин-та, 1956, т. III.
7. Ясюкевич С. М. и Тихонов С. А. О методике измерения потенциалов на минералах. «Цветные металлы», 1957, № 6.
8. Иллювиева Г. В. Исследование окисления сульфидов железа с целью повышения качества угольных концентратов. Ч. II. Рукопись, фонды ЛГИ, 1954.
9. Иллювиева Г. В. Исследование процесса взаимодействия пирротина со щелочными цианистыми растворами. Зап. ЛГИ, 1956, т. XXXII, вып. 3.
10. Kamienski B. Z. phys. Chem., 1932, B. 158, H. 3/4.
11. Kamienski B. Nature, 1932, v. 129, № 3244.
12. Kamienski B. Compt. rend. Congr. International d'Electricité. Paris, 1932, Comm 75, № O — C.
13. Kamienski B., Karczewski K. Roczn. chem., 1934, t. 14, z. 6—8.
14. Kamienski B., Benis L. Roczn. chem., 1936, t. 16, z. 1—2.