Записки Ленинградского Горного Института, том XIII, вып. 2, 1940
Annales de l'Institut des Mines à Leningrad, vol. XIII, liv. 2, 1940

К вопросу о флотации касситерита

Аспирант *Г. А. Осолодков*

Cassiterite Flotation

Aspir. *G. A. Osolodkov*

Извлечение касситерита из руд методом флотации, несмотря на многочисленные попытки, остается неразрешенной на практике задачей.

Жирные кислоты и мыла проявляют тенденцию флотировать касситерит преимущественно перед минералами породы, но до сих пор этим путем не удалось достигнуть удовлетворительного отделения касситерита от сопутствующих минералов (*1*). Д. Деринтер и И. Пайн (D. Deringer a. I. Payne) (2) предполагают, что между окислами железа и окрашенными железом минералами породы, с одной стороны, и касситеритом, с другой, различие флотационных свойств очень мало, это, по их мнению, и определяет низкое содержание олова в касситеритовых концентратах, получаемых флотацией.

В некоторых случаях, однако, флотацией с мылами удается получить высокие результаты. Так, М. Винклер (M. Winkler) (*3*), например, приводит следующие данные, полученные им при флотации оловянной руды юго-западной Африки. Минеральный состав: касситерит, кварц, мусковит и в очень незначительных количествах вольфрамит. Руда измельчалась в сухую с отсевом готового продукта до крупности минус 0,12 *мм*. Флотация в M. S. субаэрационного типа, при Т : Ж = 1 : 4; навеска руды 1,0 *кг*; реагенты: олеиновая кислота 200 *г/т*, сосновое масло 50 *г/т*; растворимое стекло 600 *г/т*. Продолжительность флотации 15 мин. Хвосты флотации, содержащие зерна касситерита, крупнее 0,1 *мм*, обработаны на концентрационном столе.

	Выход %	Содерж. Sn %	Извлечение %
Руда	100	0,7	—
Флотационный концентрат	1,14	52,2	85,01
Концентрат стола . . .	0,27	30,6	11,93
Хвосты и потери . . .	98,59	0,02	3 06

Такие результаты возможны, повидимому, лишь для очень простых по составу руд.

Основными трудностями, которые препятствуют применению метода прямой флотации на практике, О'Маллей (O'Malley) (*4*) считает: помимо флотационной инертности касситерита — низкое содержание олова в рудах и хвостах, подлежащих обработке, и высокие требования к содержанию металла в концентрате.

Причины низкой флотационной активности касситерита объясняют различно.

Д. Деринтер и И. Пайн (*2*) считают, что касситерит не способен ионизироваться, поэтому не реагирует с принятыми в практике флотационными реагентами.

А. Вивиан (A. Vivian) (*5*) полагает, что касситерит, несмотря на свою кажущуюся стойкость, в очень незначительных количествах все же растворяется в воде, образуя на поверхности подобно кварцу пленку студнистого гидрата. Смачиваемость (гидрофильность) минерала является следствием этой гидратации. С этим мнением соглашаются В. Люйкен и Е. Бирбрауэр (W. Luyken u. E. Bierbrauer) (*6*), предполагая, что поверхность касситерита в воде покрывается пленкой гидрата неопределенного состава — $SnO_2 \cdot aq$.

Исследовательские работы по разрешению проблемы флотации касситерита можно разбить на три направления:

а) подбор депрессоров для пустой породы,

б) подбор специфичных коллекторов для касситерита,

в) поиски методов активации касситерита.

Вопросам депрессии пустой породы при флотации оловянных руд посвящены работы Г. Герта (G. Gerth) (*7*) и И. Патека (I. Patek) (*8*).

Герт испытал действие растворимых силикатов с добавкой кислоты или кислой соли. При этом, как полагает автор, на поверхности депрессируемых минералов образуется плотно пристающая пленка геля.

Опыты проводились с синтетическими смесями и оловянными рудами Цинвальда и Альтенберга.

Состав руды Цинвальда: кварц 50—55%, слюда 40—45%, касситерит 6,5%; руды Альтенберга: кварц 50%, слюда 37%, топаз 12%, касситерит 0,4%.

Измельчение руды сухое, до крупности минус 88 μ. Из пробы руды Альтенберга предварительно отделялись шламмы (шламмы не содержали олова) после первого приема измельчения с водой.

Условия и результаты лучших по извлечению олова опытов приводим в таблице. Сравнительных данных, полученных в отсутствии депрессоров, автор не дает.

Продукт	Выход %	Содерж. Sn %	Извлечение %	Степень концентрации	Условия опыта
		Руда Цинвальда [1]			
Руда	100	0,46			Т : Ж = 1 : 8
Концентрат .	2,5	18,00	96,2	39,1	Жидк. ст. 30% — 4 *кг/т*
Хвосты . . .	97,5	0,017			Агитация 10 мин. Олеат натрия — 5 *кг/т*
		Руда Альтенберга			
Руда	100	0,37			Т : Ж = 1 : 8
Концентрат .	1,5	22,2	90,5	60,0	Жидк. ст 30% — 4 *кг/т*
Хвосты . . .	98 5	0,037			Агитация 10 мин. Олеат натрия — 5 *кг/т* Флотация 25 мин.

Результаты опытов при депрессировании породы высушиванием рудной пульпы в присутствии растворимого стекла не приводим, так как такой метод едва ли может быть удобным при практическом осуществлении.

Патек для депрессирования породы также применяет добавки растворимых силикатов и кислых солей.

Он устанавливает, что для получения хороших результатов количество кислых солей должно быть значительно меньше эквивалентного введенному силикату. Обязателен тщательный контроль pH пульпы при флотации. Изменение щелоч-

[1] При предварительном удалении из руды вольфрама магнитной сепарацией содержание олова во флотационном концентрате подымается до 24,6% при ε—96,3%.

ности достигалось применением серной кислоты. Механизм депрессирования Патек представляет себе в следующем виде: адсорбированные породой ионы металлов способны образовать с силикатом натрия водные гели, которые и действуют в качестве депрессоров. Желаемого эффекта можно достичь или путем добавки растворимых солей металлов и жидкого стекла, или добавками уже приготовленного силикагеля металла.

Результаты крайних по извлечению опытов:

pH	Депрессор породы	Извлечение касситерита %	Степень удаления породы (кварца) %	Индекс селективности
а) Касситерито-кварцевая руда (свободная от сульфидов и очищенная обработкой HCl)				
7,2	Силикат натрия	92,5	74	6,0
7,2	Гель $Sb \cdot OH \cdot SiO_2$	98,6	76	7,9
б) Та же руда, но с добавкой 40% граната				
7,2	Гель $Ba \cdot OH \cdot SiO_2$	80,2	59	2,4
7,0	Гель $Ca \cdot OH \cdot SiO_2$	95	49	4,3

Расходы реагентов: терпинеол 0,1 *кг/т*; олеиновая кислота 0,25—0,5 *кг/т*. Расход депрессоров не указан.

Результаты опытов с гелями других металлов лежат между этими крайними результатами.

Использование предлагаемых депрессоров по этим данным дает хорошие результаты (см. опыты Герта), однако, повидимому, применения на практике они не нашли. Причины остаются неясными.

б) Второе направление исследований, поддерживаемое Годэном, было начато работами А. Вивиана (*5*), предложившего для селективной флотации касситерита купферрон. Минимально возможный расход этого реагента автор устанавливает в 0,05 *кг/т*. Лучшие результаты, полученные над рудой рудника Giew (Cornwall), следующие: α—1,86% Sn; β—7,70% Sn и ε—91%. Степень концентрации 4.

В качестве пенообразователя применялась смесь каменноугольной смолы и креозота. Точных условий опыта и минерального состава руды автор не приводит.

Аналогичными работами были также рекомендованы таурохолевая кислота (*1*) и другие столь же дорогие реагенты.

Из наших исследователей работу в этом направлении недавно провели С. Полькин и А. Болдырев (*9*), не опубликовавшие, к сожалению, полных результатов испытаний различных коллекторов при флотации касситеритового концентрата. Хорошие результаты кроме олеиновой кислоты получены авторами и при асидоле (техническая нафтеновая кислота).

Принимая во внимание бедность коренных оловянных руд, можно сомневаться в реализуемости предложений использования коллекторов повышенной стоимости, так как даже применение олеиновой кислоты должно ограничиваться возможно низкими расходами, чтобы обеспечит экономичность процесса.

в) Попытки использовать процессы активации касситерита ограничиваются: 1) патентом Ханди и Бирда, 2) работой Люйкена и Бирбраузра, 3) работой Барнитцке. Первые предложили применять сульфат меди. Они [цитируем по Годену (*1*)] не производили сравнительных опытов флотации в присутствии и отсутствии медного

купороса, но в своем патенте приводят хорошие результаты. Боливийская руда, предварительно обесшламмленная, дала у них при флотации результаты, приведенные здесь в табличке.

При этом опыте применялось 1,0 *кг/т* студнеобразной смеси олеиновой кислоты, крезола, соды и силиката натрия. Расход сульфата меди не указан. Содержание олова в концентрате после обработки на столах и магнитной сепарации удается поднять до 76,0% при извлечени 95,6%.

Продукт	Выход %	Содерж. Sn %	Извлечение %
Флотационный концентрат	25,4	3),7	97,1
Пром. продукт	7,2	2,38	2,3
Хвосты флотации	67,4	0.07	0,6

Люйкен и Бирбрауэр (*6*) применяли предварительную обработку касситерита известью с последующей флотацией пальмитатом натрия. По предположению авторов, при этом на поверхности касситерита образуется станнат кальция. Благодаря сильно выраженному сродству кальция с пальмитатом натрия последний адсорбируется сильнее, чем на неизменном минерале. Активирующее действие рекомендуемой обработки авторы подтверждают измерениями краевых углов и определением числа приемов последовательной флотации касситерита, необходимых для полного извлечения взятой навески минерала. Флотация оловянной руды не проводилась.

И. Барнитцке (I. Barnitzke) (*10*) предложил применение водорода in statu nascendi или подаваемого извне для образования на поверхности касситерита металлического олова. При флотации рекомендуется применять водород вместо воздуха, с целью защиты частиц от окисления. При лабораторных опытах в этих условиях с оловянной рудой, измельченной до минус 80 меш, получены следующие результаты: α—0,83% Sn; β—20,4% Sn; ε—44,2%; степень концентрации 24,6. Коллектор — натровый ксантат.

Более поздние опыты дали: β—65,5% Sn и ε—58,2%.

Ни одно из перечисленных предложений активации касситерита не нашло применения на практике.

Новый метод подготовки касситерита к флотации предлагает проф. К. Ф. Белоглазов. По этому методу для активации касситерита используется резко проявляющаяся склонность двуокиси олова к реакции восстановления при обычных температурах.

Испытание метода проведено над чистым касситеритом и синтетическими смесями его с кварцем.

Несмотря на то, что полученные данные являются только предварительными и требуют дальнейшей экспериментальной работы, главным образом над пробами оловянных руд, опубликование их оправдывается актуальностью проблемы прямой флотации касситерита и обнадеживающими результатами испытаний.

При опытах флотации чистого кассиретита в качеестве коллекторов применялись: изоамил ксантат, бензиловый меркойтон ундециленовая кислота, олеиновая кислота и асидол.

Первые три коллектора, несмотря на широкие изменения условий предварительной обработки минерала и вариации в расходах реагентов, не дали высоких результатов флотации. Поэтому ниже ограничиваемся лишь данными опытов с асидолом и олеиновой кислотой.

Флотация чистого касситерита крупностью 150—200 меш олеиновой кислотой показала, что выход (извлечение) концентрата при расходе коллектора 0,15 *кг*/3 *т* воды составляет:

В опытах с неизменным минералом 26,5%
В опытах с активированным минералом . . . . . 92,5—95%

Такие же четкие результаты дали опыты флотации асидолом синтетических смесей касситерит-кварц.

Крупность минералов: касситерит —(150—200) меш; кварц минус 200 меш; расход коллектора —1 *кг*/3 *т* воды.

Наименование продукта	Продолжительн. флотации *мин*	Выход %	Содерж. SnO в условн. един.	Извлечение %
а) Неизменный касситерит				
Концентрат	10	22,8	1,0	41,8
б) Активированный касситерит				
1 концентрат	4	18,6	2,8	92,4
1+2 концентрат . . .	8	40,9	1,5	~ 100

Флотация более тонкого материала (оба минерала минус 200 меш) при активации и том же расходе асидола дала следующие результаты:

Наименование продуктов	Продолж. флотации *мин*	Выход %	Содерж. SnO в условн. един.	Извлечение %
1-й концентрат	4	8,4	3,4	47,4
1+2 концентраты . . .	10	20,7	2,1	74,4

Приведенные результаты с убедительностью показывают следующее.

1. Активация касситерита гидросульфитами в значительной мере повышает флотационную активность минерала. Высокое извлечение олова в концентрат достигается при пониженных против обычных условий флотации расходах коллектора.

2. Скорость флотации активированного касситерита не отличается от скорости флотации сульфидов при оптимальных рецептурах.

Применение активации при синтетических смесях более сложного состава, содержащих кроме касситерита и кварца лимонит, магнетит, вольфрамит, показало, что несмотря на малые количества коллектора, введенного в пульпу, в первые моменты флотации (в этих опытах применялась дробная подача реагентов) как в случае олеиновой кислоты (целлулоидный аппарат), так и в случае асидола (цинковый аппарат) пена сразу же оказывалась минерализованной обоими рудными минералами, входящими в смесь. Несколько затрудненно протекала лишь флотация лимонита (в обоих случаях).

Ввиду отрицательных результатов селективного выделения касситерита данных этих опытов не приводим. Причиной получения низких результатов флотации следует считать слабую избирательность выбранных коллекторов.

Одной из задач последующих исследований должен быть подбор коллектора, более действенного в отношении активированного касситерита. В этом отношении заслуживает внимания разработка условий применения в качестве коллектора при флотации оловянного камня меркаптанов, так как, по данным Р. Кларка (R. Clark) (*11*), растворимость некоторых димеркаптидов олова почти в сто раз ниже растворимости сульфидов этого металла.

В заключение считаем своим долгом выразить признательность проф. К. Ф. Белоглазову за неизменный интерес к работе и ценные указания.

Заключение

1. Извлечение касситерита из руд методом фтотации остается не разрешенной на практике задачей. Многочисленные предложения по флотации оловянного камня, описанные в литературе (1936), не нашли применения в промышленности вследствие затруднений технологического и экономического характера.

2. Испытания предложенного проф. К. Ф. Белоглазовым метода предварительной активации касситерита показали, что применение активации в значительной мере повышает флотационную способность касситерита. Флотация активированного минерала из синтетических смесей с кварцем протекает даже при пониженных против обычных расходах коллектора с нормальной скоростью флотации сульфидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проф. А. Годэн. Флотация, 1934.
2. D. Deringer a. I. Payne. Eng. a. Min. J., 6, 301 (1937).
3. M. Winkler, Met. u. Erz. 32 H. g. (1935).
4. G. O. Malley. Chem. Eng. Min. Rev. 333, 309 (1936).
5. A. Vivian. Min. Mag. 6, 348 (1927).
6. W. Luyken u. E. Bierbrauer. Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf. N. c. 37 (1929).
7. G. Gerth. Arch. Erz. Met., Bd. 2, № 1 (1932).
8. J. Patek. Eng. a. Min J. 135, 125 (1934).
9. С. Полькин и А. Болдырев. Горн. Обог. Ж. 6, 38 (1936).
10. J. Barnitzke. Met. u. Erz. 25, 621 (1928).
11. R. Clark. Analyst, 721, 242 (1936).

Summary

The problem of cassiterite extraction from ores by means of flotation has not yet been practically solved. The many ways of cassiterite flotation described in literature have found no application in industry because of the technological and economical difficulties encountered.

Tests performed after Prof. K. F. Beloglasov's method of the preliminary activation of cassiterite have shown that activation adds considerably to the flotability of cassiterite. Extraction by means of flotation of the activated mineral from synthetic mixtures with quartz is effected even with a reduced—as compared with the usual—expense of the collector, with a normal flotation rate of sulphides.