Записки Ленинградского горного института, т. X, вып. 3, 1937
Annales de l'Institut des Mines à Léningrad, vol. X, livr. 3, 1937

Гипотеза о причинах легкой флотируемости сульфидных минералов и трудной флотируемости окисленных

Проф. Д. А. Шведов

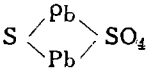
Hypothese von den Ursachen der leichten Flotationsfähigkeit der Sulfid-mineralien und der schweren Flotationsfähigkeit der Oxydmineralien

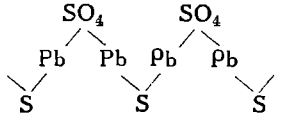
Von Prof. D. A. Schwedow

На основании накопившегося за последние годы в литературе опытного материала по теории флотации рудных минералов, а также личных наблюдений и анализа их, автор этой статьи позволяет себе высказать свои соображения по этому вопросу и суммировать напрашивающиеся выводы в виде излагаемой здесь гипотезы.

Общие положения гипотезы. Основным положением гипотезы является то, что при флотации ксантатами (и другими флотационными реагентами-коллекторами) сульфидных минералов необходимая для образования устойчивой пленки на минерале реакция протекает не между полными продуктами окисления поверхности (например $PbSO_4$, PbSmOn) и ксантатами, как это принимается между продуктами полуокисления ее и ксантатами. На поверхности сульфидных минералов должно иметь место образование полусульфидов—полусульфатов [1] сульфидосульфатов тяжелых металлов различных типов, [2] которые являются ответственными за флотационное поведение этих минералов. Наличие в этих соединениях решеточного сульфидного аниона определяет непосредственную связь катиона (катиона минерала) с кристаллической решеткой, их ориентированность на поверхности, их трудную растворимость в воде, в особенности по сравнению с полными продуктами окисления; наличие в сульфидосульфатах сульфатного аниона обусловливает их реакционную способность по отношению к ионам раствора. Сочетание этих обоих анионов при катионе минерала обеспечивает образование устойчивой пленки, поскольку замещение сульфатного аниона ксантатным (образо-

[1] Или полусульфидов, вторыми анионами которых, вместо сульфатных, будут серокислородосодержащие ионы-восстановители; эти соединения будут еще труднее растворимы, чем сульфидосульфаты.

[2] Например 



или других возможных структур.

вание сульфидоксантата металла) не нарушает связи катиона сульфидосульфатов с кристаллической решеткой, что должно иметь место, когда образуется полный ксантат металла; с другой стороны, реакция получения сульфидоксантата гарантирована тем, что последнее соединение труднее растворимо, чем сульфидосульфат, и даже труднее, чем полный ксантат металла. [1]

Обоснование гипотезы. Таггарт в своей последней работе, [2] говоря об окислении минеральных поверхностей, приводит весьма интересный факт, подтверждающий развиваемые здесь положения. Цитирую это место: „Каким образом ионы меди от молекул сильно растворимой сернокислой меди прикрепляются к частице активированного сфалерита, на которой она образуется при окислении, довольно трудно себе представить. Очевидно, что недостаточно быстрое вытеснение водой сернокислой меди с поверхности, хотя эта медь и легко растворима, явление того же порядка, что и в случае сернокислого свинца на галените, но еще более поражающее; водная вытяжка из окисленной поверхности сульфида меди (измельченного на воздухе халькозина) содержит сравнительно небольшое количество сульфатных ионов; этот же самый материал, обработанный раствором ксантата, в течение того же промежутка времени отдает в раствор чрезвычайно большое количество (a tremendously increased quantity) сульфатных ионов, которые, несомненно, являются анионами сернокислой меди, прикрепленной к поверхности".

Тэйлор и Кнолл [3] подтверждают это также в случае окисленного галенита.

С точки зрения образования труднорастворимых, связанных с кристаллической решеткой и легко реагирующих с ксантатом сульфидосульфатов металлов, явления, наблюдавшиеся Таггартом, Тэйлором и Кноллом, вполне понятны. Вообще трудно себе представить получение устойчивой пленки на сульфидных минералах без образования сульфидосульфатов, так как полные продукты окисления, благодаря легкой их растворимости в воде (например $CuSO_4$ или $PbSO_4$—при флотационном разбавлении), отсутствию химической связи между ними и поверхностью, не должны держаться на последней.

В свете этой гипотезы становится понятным, почему у Портера и Равича [4] галенит великолепно флотировался ксантатом несмотря на весьма тщательное удаление продуктов окисления уксуснокислым аммонием. Последний является растворителем только для полных продуктов окисления галенита, которые имели в виду эти авторы.

Правильность гипотезы подтверждается также предпоследней работой Годэна и его сотрудников. [5] При помощи подобранных растворителей ему удалось с поверхности халькозина, обработанного ксантатом, выделить соединения типов: xCu_2S yCu_2x_2 и $xCuS$ yCu_2x_2 (где x — остаток ксантата), которые по формулам представляют не что иное, как сульфидоксантаты. Но Годэн, по моему мнению, дал неправильное освещение полученным им экспериментальным данным. Он принимает, что полученные им соединения являются продуктами разложения полных ксантатов, образовавшихся вначале на поверхности минерала. Он считает, что пленка полных ксантатов на поверхности, под влиянием предполагаемых им факторов, подвергается изменению вплоть до образования сульфидов меди. Вероятно, выделенные им соединения были продуктами первоначального происхождения, образовавшимися из сульфидо-

---

[1] Поскольку сульфиды тяжелых металлов (а стало быть, и сульфидоксантаты) обычно труднее растворимы, чем полные ксантаты.

[2] A. P. Taggart, G. R. del Guidice and O. A. Ziel, The Case for the Chemical Theory of Flotation „A.I.M.E. Transact.", Vol. 112, p. 359.

[3] T. C. Taylor and A. F. Knoll Action of Alkali Xanthates on Galena. „AIME. Trans.," Vol. 112, p. 391—393.

[4] Ravitz and Porter, „AIME. Techn. Publ.", 513.

[5] A. M. Gaudin, F. Dewey, W. E. Duncan, E. A. Jehnson and O. F Tangel, Reactions of Xanthates with of Sulfide Minerals, „AIME. Trans.", Vol. 112, p. 340 a. o.

сульфатов при обработке их щелочными ксантатами. Скорее можно ожидать превращения в обратном направлении, поскольку вообще промежуточные продукты (смешанного состава) стремятся перейти в окончательные (однородного состава). Скорее, под влиянием тех или иных факторов, сульфидоксантаты превратятся в полные ксантаты с выделением сульфида, чем наоборот (по типу: $Met\begin{matrix}x\\y\end{matrix} + Met\begin{matrix}x\\y\end{matrix} = Met\,x_2 + Met\,y_2$), или, перенося это обобщение на конкретный случай, хотя бы сульфидоксантата свинца, получаем:

$$\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\begin{matrix}x\\x\end{matrix} \qquad S = PbS + Pb\,x_2,$$

что соответствует $PbS\ \ Pbx_2 = PbS + Pbx_2$, где x — ксантатный остаток. Этим, возможно и объясняется, что Годэн при извлечении растворителями наравне с сульфидоксантатами меди получил и полные ксантаты меди.[1]

Конечно, подобное превращение будет вредно для флотации, если только оно будет иметь место там, например, под влиянием кислорода воздуха (так как полные ксантаты должны отслоиться от поверхности, как потерявшие с нею связь) катионы минерала будут находиться во власти только анионов, полученных от раствора ксантатных,—и потеряют связь с кристаллической решеткой, в результате окисления второй серы, связующей

$$PbS\ \ Pbx_2 + 2O_2 = PbSO_4 + Pbx_2.$$

В последней своей работе Годэн [2] изменил свои воззрения на явления происходящие на поверхности халькозина во время коллектирования, и формально приблизился к положениям развиваемой здесь гипотезы, приписывая тот же самый ионный состав образующимся поверхностным соединениям, что и у сульфидосульфатов и сульфидоксантатов. Он, вовлекая в действие механизм адсорбции, изображает процессы, могущие иметь место на поверхности этого минерала, таким образом:

$$\begin{matrix}A\\\boxed{Cu_2S}\\A\end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix}X\\\boxed{Cu_2S}\\X\end{matrix}$$

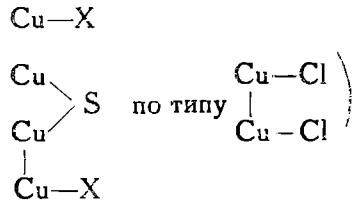
где, A — ионы SO_4 или ионы SmOn; X — ксантатные ионы.

По моему мнению, нет надобности адсорбционно обособлять вещество халькозина от сульфатных и ксантатных ионов, так как то, что Годэном выражено в виде продуктов адсорбционного взаимодействия, легко укладывается в обычные химические формулы сульфидосульфатов и сульфидоксантатов; например, для сульфидоксантата закисной меди

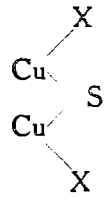
---

[1] К тому же должна быть принята во внимание большая химическая устойчивость ксантата меди; Годэн и Вилькинсон пытаются объяснить неустойчивость ксантатов тяжелых металлов, в виде пленки, и образование соединений указанного типа катализаторным действием подстилающей поверхности минерала.

[2] A. M. Gaudin and Schumann, The action of potasium n-amyl xanthate on chalcocite. „J. Phys. Chem.", 1936, p. 257.



и окисной меди



и так как, на основании приводимых здесь доводов, химическая реакция образования сульфидосульфатов (ксантатов) кажется более реальной, чем адсорбция ионов.

В связи с этим, небезынтересно привести здесь взгляды Таггарта [1] относительно ионной адсорбции по поводу вызказанного Годэном, в одной из его работ, мнения, что адсорбция при флотации может протекать без дальнейшей химической реакции.

„В основе понятия об ионах лежит то, что они полностью растворяются и смешиваются со средой, в которой происходит ионизация. Мы мысленно представляем себе ионизирующую жидкость в виде вещества, разрывающего молекулы на ионы, благодаря сродству этой жидкости к ионам, составляющим молекулы. Гидратация ионов в водных растворах, видимо, указывает на большее сродство между водой и ионами, чем между противоположно заряженными ионами одной и той же молекулы. Отсюда следует, что если только ионы не будут совершенно изменены при адсорбции их, то они и после адсорбции должны сохранить свой гидрофильный характер. При наличии этих условий весьма трудно представить, каким образом ионы могут сообщать гидрофобные свойства поверхности сульфида, на которой предполагается адсорбция их „без дальнейшей реакции".

Сульфидосоли известны в неорганической химии, например $nPbS_4$ Pbx_2, (где x—неорганический анион), получающиеся при неполном осаждении сероводородом солей свинца, или $nHgS$ Hgx_2, [2] получающиеся также и при окислении сернистой ртути в присутствии кислот и др., т. е. эти соединения могут быть получены или частичной сульфидизацией солей тяжелых металлов или частичным окислением сульфидов их—вполне естественные промежуточные продукты перед образованием окончательных. Необходимо также иметь в виду, что в твердой кристаллической решетке (на поверхности) молекулярные перегруппировки должны быть затруднены.

Тэйлор и Кнолл [3] считают, что при окислении галенита образуются два вида сернокислого свинца: один—ромбический, с нормальной растворимостью; другой—кубический, значительно труднее растворимый; по их мнению, этот кубический сернокислый свинец образует отдельный слой на поверхности галенита; его они считают ответственным за флотационные свойства поверхности минерала. Представление Тэйлора и Кнолла сходится с нашим в том отношении, что они различают два рода продуктов окисления, с большой или меньшей растворимостью, приурочивая флотационные свойства

[1] A. F. Taggart, вышеуказанная статья, стр. 359.
Соединения, очень стойкие по отношению к окислению.
[3] T. C. Taylor and A. T. Knoll, вышеуказанная статья, стр. 391—393.

к последним. Но нельзя согласиться, что кубический сернокислый свинец, как таковой, обусловливает флотационную активность галенита; таким является сернокислый свинец, химически связанный с галенитом, т. е. сульфидосульфат свинца, [2] так как даже очень трудно растворимый, но не связанный указанным образом с поверхностью $PbSO_4$ вряд ли может обеспечить устойчивую пленку при последующем взаимодействии с ксантатом.

Из вышеизложенного, естественно, вытекает переход к объяснению трудной флотируемости окисленных (карбонатных) минералов. Так как без частичной сульфидизации на поверхности их невозможно образование продуктов полуокисления (полусульфидов), то становится понятным, почему протекает неудовлетворительно флотация этих минералов при применении одного ксантата. Частичная сульфидизация сводится к образованию сульфидокарбонатов (сульфидогидроксидов) тяжелых металлов, которые при последующей обработке щелочными ксантатами перейдут в соответствующие полуксантаты; полная сульфидизация должна привести к отщеплению от поверхности сернистой меди или к образованию неустойчивой пленки ее, неспособной без полуокисления к реакции с раствором ксантата.

Но ведь все же не исключена возможность непосредственного образования на поверхности полуксантатов (карбонато- или гидроксидоксантатов металлов, молекула которых одной ногой—карбонатной или гидроксидной—будет находиться в решетке, другой—ксантатной—в растворе).

Что удовлетворительная флотация карбонатных минералов, без сульфидизации, трудно осуществима, это вытекает из следующих соображений.

Чтобы связующий ион (например S в сульфидосульфатах) в поверхностных соединениях минерала мог оставаться таковым, он не должен быть способным замещаться ионом раствора (ксантатным), так как иначе произойдет отщепление катионов поверхностного соединения в виде продукта полного взаимодействия с ионами раствора (отщепление полного ксантата). В карбонатных минералах связующими ионами могут быть карбонатные (гидроксидные) ионы. Но они, при достаточном количестве ксантата, полностью заместятся ксантатными ионами, т. е. произойдет отщепление от поверхности полного ксантата. Замещение карбонатных ионов ксантатными обеспечено тем, что карбонаты (гидроксиды), например малахит, более растворимы, чем полные ксантаты меди. При недостатке ксантата в растворе, конечно, должно произойти частичное замещение карбонатных ионов ксататными, т. е. должно произойти образование карбонатоксантатов с карбонатным ионом в качестве связующего иона. Но это соединение не должно быть стойким, так как карбонатоксантат все же более растворим, чем полный ксантат, и поэтому произойдет перегруппировка, с разложением этого соединения на карбонат и полный ксантат по схеме:

$$\begin{matrix} X-Cu \\ X-Cu \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CO_3 \rightarrow CuCO_3 + CuX_2; \qquad 2CuX_2 \rightarrow Cu_2X_2 + X-X.$$

Подтверждением этого предположения служит следующее. Если смешать раствор щелочного ксантата с раствором какой-нибудь окисной медной соли, например $CuSO_4$, при любом избытке последней, то всегда будет выпадать полный ксантат меди, хотя в этих условиях, казалось бы, должен образоваться сульфатоксантат. Это заставляет считать, что вначале образующийся

---

[1] В связи с этим интересно будет привести предположение Портера и Равича, которые считают, что ксантаты очищают поверхность галенита от продуктов окисления, удаляя их в виде ксантата свинца. Если галенит окислился до сернокислого свинца (или с ионами Sm On), то их предположение вполне правильно, так как эти соединения уже не будут принадлежать к кристаллической решетке и только будут мешать реакции между ксантатом и активным слоем сульфидосульфата, вызывая излишний расход реагента.

[2] $PbS \cdot PbSO_4$, как продукт полуокисления, не предрешая пока вопроса о возможности образования этого соединения из PbS другим путем.

в качестве промежуточного продукта сульфатоксантат быстро распадается с выделением полного ксантата меди:

$$X-Cu\diagdown\!\diagup SO_4 \rightarrow CuSO_4 + CuX_2; \quad 2CuX_2 \rightarrow Cu_2X_2 + X-X \text{ диксантоген.}$$
$$X-Cu\diagup\!\diagdown$$

Но в жидкости, ввиду того, что молекулы выпавшего из раствора сульфатоксантата не связаны между собой, этот распад происходит очень быстро, в твердой же кристаллической решетке, где перегруппировки затруднены, он протекает, видимо, значительно медленнее и только частично, и сохранившиеся на поверхности от распада карбонато-ксантаты все же позволяют отфлотировать минерал, хотя и с большим расходом реагента.

Вероятно, этому распаду способствует также вышеотмеченная закономерность, стремление соединений смешанного состава к превращению в вещества однородного состава, при неблагоприятном сочетании анионов при данном катионе минерала (неустойчивость карбонато-, сульфатоксантатов или др. по сравнению с сульфидоксантатами).

В свете этой теории хорошо объяснимо различное влияние сульфидизаторов на сульфидные минералы при флотации. Благоприятное их действие (в смысле расхода коллектора) будет проявляться до тех пор, пока не будут переведены в сернистые соединения все полные продукты окисления (отслоившиеся или перешедшие в раствор), и депрессирующее, если сульфидизацией будет затронут поверхностный активный слой этих минералов.

Все существующие в настоящее время теории относительно образования пленки на поверхностях сульфидных минералов можно, в общем, свести, к двум основным: одна из них предполагает образование ее путем взаимодействия флотационных реагентов непосредственно с самой поверхностью (адсорбционные теории разного рода), другая—путем взаимодействия их с тем, что образовалось над поверхностью [1] (химическая гипотеза, имеющая в виду полные продукты окисления). Таким образом одна может названа сокращенно гипотезой „неизмененной поверхности", другая—гипотезой „окисленной поверхности" Тогда предлагаемой здесь теории можно присвоить название гипотезы „полуокисленной поверхности", так как она предусматривает, перед реакцией с флотореагентами, образование поверхностных соединений, содержащих элементы как неизмененной, так и окисленной поверхности, объединяя, таким образом, химически обе основные теории.

Механизм прикрепления полных продуктов окисления к поверхности сульфидных минералов является совершенно неясным для сторонников химической гипотезы, что видно из слов самого творца ее, Таггарта (см. стр. 72), ярого противника адсорбционной гипотезы. Для объяснения этого прикрепления волей-неволей приходится или прибегнуть к адсорбции, что обесценивает химическую теорию Таггарта, или признать правильной гипотезу сульфидосульфатов-ксантатов. Но „ксантат не вызывает контакта пузырька воздуха на поверхности сфалерита, покрытого сульфидом меди, если испы-

[1] На поверхности, согласно высказанным здесь положениям, могут существовать только продукты полуокисления; полные продукты окисления растворяются или отслаиваются, переходя в водную фазу, как потерявшие с поверхностью связь (отсутствие связующего сульфидного иона в них); они могут существовать на ней разве только в виде неустойчивой, неуспевшей отслоиться пленки. Основываясь на наблюдении Таггарта (см. стр. 72), можно с уверенностью предположить, что поверхности сульфидных минералов способны в чрезвычайно сильной степени к полуокислению во флотационных условиях (чрезвычайно большое количество сульфатных ионов, переходящих в раствор при обработке ксантатов), отсюда и легкая флотируемость их—и только в слабой степени к полному окислению (незначительное количество сульфатных ионов в водной вытяжке). Количество сульфатных ионов (или ионов SmOn), переходящих в раствор при обработке ксантатов сульфидных минералов (окисленных в стандартных условиях), может служить мерилом их сравнительной полуокисляемости и флотируемости. Не потому ли цинковая обманка (неактивированная) плохо флотируется, что она сильно окисляется и слабо полуокисляется?

тание производится в растворе, содержащем избыток сероводорода. В этих условиях сфалерит ведет себя как галенит и сульфидизированный церуссит. Поэтому сторонникам молекулярной и ионной адсорбции остается единственный выход, это предположить, что адсорбция происходит на окисленных медных поверхностях, если иметь в виду весьма растворимую поверхность сернокислой меди, что определенно противоречит всем опытным данным коллоидной химии" (Таггарт, та же статья, стр. 377).

Отсюда, принимая во внимание явления, наблюдавшиеся Таггартом, Тэйлором и Кноллом, установленное Годэном присутствие соединений типа сульфидоксантатов на поверхности сульфидного минерала, а также то, что выдвигаемая здесь гипотеза хорошо объясняет, на основании общих законов химии, образование неразрывно связанного с поверхностью активного слоя и устойчивой пленки на минералах, кажется, что эта гипотеза является более правдоподобной, чем остальные.

Zusammenfassung

In dieser Abhandlung wird die begründete Hypothese von der Ursachen der Flotation von Mineralien dargelegt.

Ihre Grundprinzipien sind folgende:

1. Die leichte Flotation von „Sulfid"-Mineralien ist bedingt durch Bildung auf ihrer Oberfläche, von Halboxydationsprodukten, die bei der Reaktion mit Kollektoren stabile orientierte Haütchen (Filme) der entsprechenden Sulfidorganischen Verbindungen von schweren Metallen, welche unzertrennlich mit dem Stoff eines Minerals verbunden sind, erzeugen. Die Abspaltung von der Oberfläche der vollständigen Kollektierungsprodukte ist möglich unter dem Einfluss der Oxydation oder als Resultat von intramolekularen Umgruppierungen, besonders in Anwesenheit eines Überfusses des Kollektors.

2. Die Ursache der schweren Flototicn von „Oxyd"-Mineralien ist die Bildung, auf ihrer Oberfläche, von labilen Halbprodukten der Reaktion zwischen dem Stoffe des Minerals und dem Kollektor.

3. Die Sulfidisations effektivität der oxydierten Mineralien ist bedingt durch die Umwandlung ihrer Oberfläche in entsprechende Halbsulfide, die mit Kollektoren zu reagieren fähig sind.

In der Abhandlung werden die jetzigen Theorien der Flotationsfähigkeit von Mineralien verglichen und einer Diskussion unterworfen.