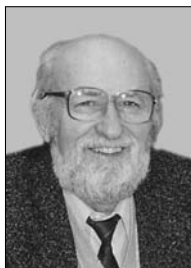


ИЗМЕНЕНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА СУЛЬФИДНЫХ ПУЛЬП В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗВИТИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ*



В. А. БОЧАРОВ,
проф., д-р техн. наук



В. А. ИГНАТКИНА,
доцент, канд. техн. наук

МИСиС

Одними из основных факторов, влияющих на эффективность разделения минералов, являются окислительно-восстановительные процессы, происходящие в сульфидных пульпах, формирующие ионно-молекулярный состав жидкой и твердой фаз. Он зависит от интенсивности реакций окисления сульфидных минералов, других компонентов пульпы, активности их взаимодействия, значений pH среды, концентрации используемых флотореагентов и т. д. Особенно активно окисляются пирит и вторичные сульфиды меди с образованием в жидкой фазе катионов меди и железа.

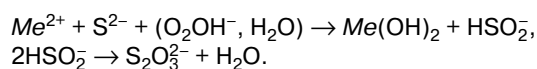
Механизм формирования ионного состава жидкой фазы и малорастворимых тонкодисперсных осадков на поверхности минералов и в объеме раствора изучен в работах [1–5].

Многие образующиеся компоненты пульпы изменяют естественную флотированность сульфидных минералов. Осадки железа (II и III) усиливают подавление флотации пирита, сфалерита, галенита, изменяют сорбцию ксантогената на сульфидных минералах. При этом в зависимости от значений pH среды на поверхности минералов образуются различные соединения — от катионных комплексных соединений меди и железа переменной валентности до их гидроксидов.

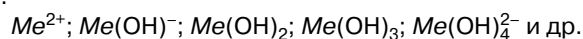
Оксидные и гидроксидные соединения железа (на пирите), цинка (на сфалерите), меди (на ее сульфидах) пассивируют поверхность минералов, при этом происходит диффузия катионов металлов к внешней поверхности минерала.

Наличие на поверхности минералов примесных компонентов способствует образованию множества гальванических микроэлементов. Электрохимические процессы особенно активно развиваются в местах

контакта сростков сульфидных минералов и сульфидов с металлическим железом измельчающей среды. Механизм электрохимического взаимодействия правомерен по отношению к микрогальваническим парам с достаточно высокой электропроводностью. В случае с сульфидными микропарами их поверхность в присутствии кислорода в водном растворе покрывается окисленными пленками сложного состава, затрудняющими переход электронов от анодного участка к катодному. Не отрицая роли электрохимического механизма окисления сульфидов, И. А. Каковский отмечал, что наиболее реальным и важным в механизме окисления является взаимодействие сульфидных минералов «через раствор», а контакт между сульфидными частицами ускоряет массоперенос элементов в раствор [2]. Оба механизма реализуются в процессах измельчения, классификации, пульпоподготовки перед флотацией, где окисленные пленки на сульфидах и металлическом железе постоянно разрушаются, в результате чего поверхность минерала и частиц железа обновляется для последующего действия кислорода. В механизме окисления сульфидных минералов важное значение имеют сульфидные ионы, которые в растворах неустойчивы и окисляются с образованием прочных тиосульфатных ионов или их комплексных анионов:



Образующиеся на поверхности минерала пленки могут быть представлены следующим рядом соединений:



В работе [6] показано, что в кислых средах, в пиритных и пирротинных золотосодержащих пульпах воз-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-05-65228).

Таблица 1. Ионный состав жидкой фазы при кондиционировании сульфидных минералов в 1 н. растворе NaOH

Концентрация модификатора, 10 ⁻² г-экв/л	Исследуемые минералы	Значение pH в конце опыта	Концентрация ионов, 10 ⁻² г-экв/дм ³	
			HS ⁻ + S ²⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻ + SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Без модификатора	Пирит	11,96	2,10	0,544
	Борнит	11,94	0,196	0
	Халькопирит	11,8	0,97	0,272
	Теннантит	11,75	0,94	0,206
KCN	Пирит	11,1	0,718	0,187
	Борнит	11,05	0,248	0
	Халькопирит	11,1	1,013	0,243
	Теннантит	11,0	0,915	0,187

можно также образование комплексного гидроксидного аниона золота [Au(OH)₂]. В качестве окислителя может быть катион Fe(III). Золото, как и медь, из комплексных ионов может быть восстановлено при взаимодействии с металлическим железом или с катионами Fe (II).

В сульфидных пульпах при измельчении часть тонкого расплющенного самородного золота спрессовывается с мелкими частицами оттертого железа измельчающей среды, образуя золотосодержащий металлический скрап.

Существуют различные формы нахождения золота: самородное — Au⁰; ионная форма — Au⁺, Au³⁺; комплексные соединения — H₃AuO₃⁻, H₂AuO₃⁻, AuS⁻, Au(SO₄)₂⁻, AuCl₂⁻, AuCl₄⁻, AuCl(OH)₃⁻, AuCl₃(OH)⁻, AuCl₂(OH)₂⁻ и др. [6].

Золото из ионных форм может восстановиться или быть сорбированным катионами Fe²⁺, Mn²⁺, Cu⁺, углекислотой, выделяющейся при разложении карбонатов, сульфидами и породными минералами.

При наличии в сульфидной пульпе микрогальванических пар и малой разности потенциалов в граничном слое двух минеральных электродов может протекать реакция Fe²⁺ + Au⁺ = Fe³⁺ + Au⁰, равновесие которой смещается в зависимости от pH среды, концентрации кислорода, ионного состава жидкой фазы и т. д.

Исследовано поглощение кислорода из раствора в процессе подготовки сульфидных материалов к флотации с помощью установки, принцип работы которой основан на постоянном автоматическом дозировании кислорода по мере его расхода. Полученные результаты позволяют дополнить механизм окисления сульфидных минералов.

Исследованиями [3, 4] показано, что существует зависимость окисления сульфидов в щелочных средах от значений pH среды, концентрации кислорода и используемых модификаторов. Предложен механизм окисления пирита; отмечена роль модификаторов в электрохимических процессах; установлен ряд окисления сульфидов. Показано, что основной рудообразующий минерал сульфидных руд — пирит окисляется в несколько стадий с образованием элементарной серы, сернистого железа и продуктов окисления серы элементарной и серы сульфидной. Сернистое железо определялось по методике С. Ю. Файнберга. Окисленные формы серы в рас-

творе определяли по методике [7] и контролировали потенциометрическим титрованием. Изучено влияние основных модификаторов-депрессоров на кинетику поглощения кислорода пиритом в 1 н. щелочном (NaOH) растворе (значение pH в конце опыта равно 11–12).

Исследованы сульфид и тиосульфат натрия, цианид калия при концентрациях 10⁻³–10⁻¹ г-экв/л. С повышением концентрации модификатора в щелочной области поглощение кислорода пиритом уменьшается. В растворе KCN поглощение кислорода наименьшее. В щелочном растворе без модификаторов количество поглощенного кислорода при продолжительности кондиционирования 30 мин в 6–8 раз больше, чем с цианидом. Концентрация образующихся продуктов окисления серы в присутствии модификаторов при окислении пирита в растворе цианида уменьшается в 3 раза. У других сульфидов снижение значительно меньше (табл. 1).

Приведенные результаты получены при постоянных условиях: навеска минерала 50 г; объем 1 н. раствора NaOH 100 мл; продолжительность кондиционирования 1 ч.

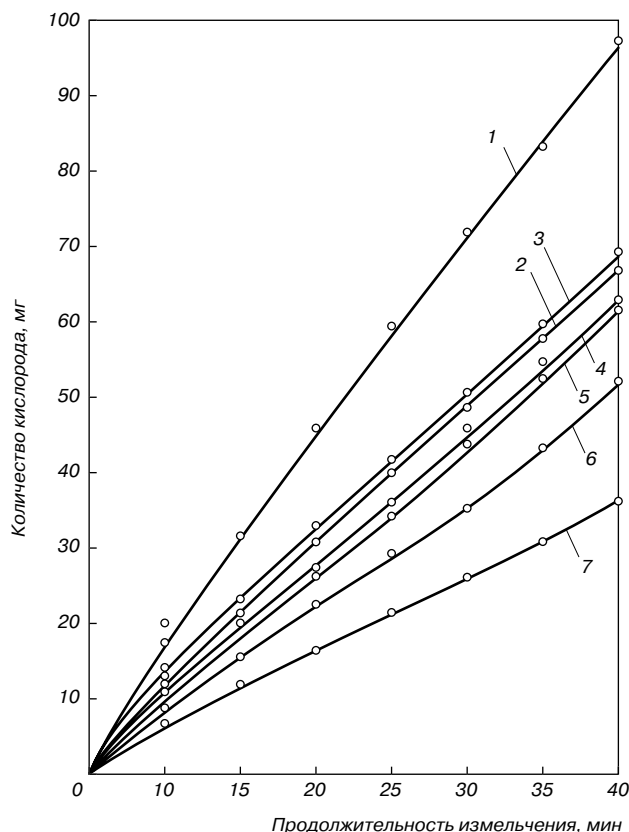


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода пиритом при кондиционировании в 1 н. растворе NaOH в присутствии модификаторов:

- 1 — без введения модификаторов;
- 2 — 5·10⁻³ г-экв/л Na₂S;
- 3 — 5·10⁻⁴ г-экв/л Na₂S + 5·10⁻³ г-экв/л Na₂SO₃;
- 4 — 5·10⁻⁴ г-экв/л Na₂S + 5·10⁻² г-экв/л Na₂SO₃;
- 5 — 5·10⁻⁴ г-экв/л Na₂S + 5·10⁻¹ г-экв/л Na₂SO₃;
- 6 — 5·10⁻⁴ г-экв/л Na₂S + 1 н. р-р Na₂SO₃;
- 7 — 3,74·10⁻⁴ г-экв/л KCN

На рис. 1 показано влияние сульфита и цианида на кинетику поглощения кислорода пиритом в 1 н. растворе NaOH при концентрации раствора сернистого натрия $5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л. Концентрацию сульфита натрия изменяли от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1 г-экв/л. Установлено, что сульфит натрия снижает поглощение кислорода, с повышением концентрации сульфита натрия устойчивость сульфидных, гидросернистых, тиосульфатных и сульфитных ионов возрастает (табл. 2).

При расходе Na_2SO_3 2 кг/т и более остаточная концентрация гидросернистых и сульфидных ионов в растворе сохраняется достаточно высокой.

Изучено влияние модификаторов на изменение остаточной концентрации сульфидных и гидросульфидных ионов. При продолжительности кондиционирования 60 мин с пиритом в 1 н. растворе NaOH (концентрация Na_2S $5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л) бисульфит и сульфит натрия в наибольшей степени сохраняют остаточную концентрацию сульфидных и гидросернистых ионов по сравнению с другими модификаторами.

В табл. 3 приведен ионный состав жидкой фазы пульпы (при расходе 800 г/т Na_2S и 1000 г/т ZnSO_4) в первой и последней камерах медной флотации, из которой следует, что при одном и том же расходе сульфита и бисульфита натрия последний обеспечивает более высокую остаточную концентрацию сульфидных и гидросульфидных ионов. Установлено, что по устойчивости к окислению модификаторы образуют ряд: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{NaHSO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{Na}_2\text{S}$.

Исследован состав серосодержащих ионов, образующихся при окислении растворов различных модификаторов, использованных в качестве подавителей флотации сульфидных минералов.

При кондиционировании раствора сернистого натрия концентрация сульфидных и гидросернистых ионов при увеличении pH с 7 до 10 со временем снижается в 1,5–2 раза, а при дальнейшем повышении pH — незначительно уменьшается (рис. 2).

При кондиционировании раствора сульфита натрия (pH = 7) образуются бисульфит-ионы (HSO_3^-), кон-

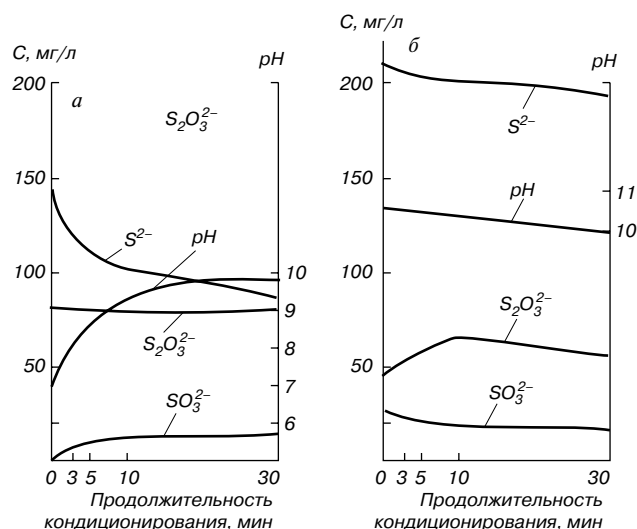


Рис. 2. Влияние продолжительности кондиционирования на концентрацию ионов в растворе сернистого натрия при pH = 7 (а) и pH = 10 (б)

Таблица 2. Изменение ионного состава при кондиционировании пирита в растворах 1 н. NaOH и Na_2S ($5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л) в присутствии Na_2SO_3

Концентрация Na_2SO_3 , г-экв/л	Концентрация ионов, 10^{-2} г-экв/л			
	$\text{HS}^- + \text{S}^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$	$\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3^{2-}
Без модификатора	1,7	0,2	0,286	1,214
$5 \cdot 10^{-3}$	2,39	0,2	0,477	1,71
$5 \cdot 10^{-2}$	5,3	0,35	0,64	4,31
$5 \cdot 10^{-1}$	35,5	1,0	0,76	33,74
1 н. раствор	67,8	4,1	0,67	63,03

Таблица 3. Ионный состав пульпы в первой и последней камерах флотомашины медного цикла при разделении коллективных концентратов

Реагентный режим	Концентрация ионов, 10^{-3} г-экв/л							
	$\text{HS}^- + \text{S}^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$		$\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		SO_3^{2-}	
	Начальная	Остаточная	Начальная	Остаточная	Начальная	Остаточная	Начальная	Остаточная
Расход Na_2SO_3 , г/т:								
0	1,73	1,73	0	0	1,73	1,73	0	0
300	2,67	1,95	0	0	2,25	1,95	0	0
700	3,16	2,67	0,49	0	2,67	2,67	0	0
1000	16,5	4,93	0	0	4,10	4,40	0,42	0
Расход NaHSO_3 , г/т:								
0	1,65	2,14	0	0	1,39	1,16	0,26	0,08
300	8,32	5,47	2,38	1,44	2,09	2,56	0,29	1,49
600	12,37	8,55	5,26	2,87	2,33	2,79	4,70	2,89
900	15,21	9,97	6,19	4,75	2,09	2,33	6,93	2,89

центрация которых меняется постепенно; при pH = 10 в растворе обнаружены только сульфит-ионы, концентрация которых с увеличением продолжительности кондиционирования значительно снижается при всех исследуемых значениях pH.

В растворе диоксида серы (10^{-3} г-экв/л) в кислых средах его концентрация снижается в 5 раз, при pH > 3 присутствуют сульфит-ионы. При pH = 7 образуются сульфит- и биосульфит-ионы; в щелочной среде их концентрация в ходе кондиционирования значительно убывает.

Таким образом, в зависимости от значения pH в растворах модификаторов существуют различные серосодержащие ионы.

Для селективной флотации сульфидных минералов важно по ряду технологических причин поддерживать концентрацию депрессирующих ионов. Сульфидные и сульфоксидные ионы вытесняют собиратель с поверхности депрессируемых сульфидных минералов, образуют на их поверхности гидрофильные пленки, сульфидизируют окисленные пленки на минералах, способствуют восстановлению молекулярной формы ксантогената до ионной, переводят катионы тяжелых металлов в тонкодисперсные осадки в виде сернистых и других соединений. В стабилизации состава пульпы определенное значение имеет выбор точек дозирования модификаторов, собирателей, регуляторов, которые уменьшают окисление сульфидов, предотвращая образование на поверхности минералов гидроксидных соединений или уменьшают вредное влияние об-

разующихся продуктов окисления, связывая катионы и анионы серы в малорастворимые соединения.

В реальных сульфидных пульпах процессы окисления наиболее развиты. Об этом свидетельствует низкая концентрация кислорода в разгрузке мельниц. В контрольной и перечистных операциях флотаций в результате разбавления пульпы технологической водой, обогащенной кислородом, концентрация последнего повышается, что способствует развитию окислительных процессов. В реальных сульфидных пульпах концентрация сульфидных и сульфоксидных ионов в зависимости от pH среды, точек дозирования модификаторов, собирателей и регуляторов сопоставима с концентрациями при окислении мономинеральных фракций сульфидных минералов и их смесей. Учитывая интенсивность процессов окисления в операциях обогащения, рекомендовано и реализовано дробное дозирование модификаторов, регуляторов и собирателей. Это позволяет наиболее оперативно контролировать и поддерживать на оптимальном уровне концентрацию ионов, уменьшать образование окисленных пленок на поверхности минералов и тонкодисперсных осадков в объеме сульфидных пульп.

Тонкодисперсные осадки, образующиеся при взаимодействии катионов поливалентных металлов с компонентами щелочной сульфидной пульпы, являются или гидрофильными (гидроксиды) и тогда они способствуют подавлению флотации сульфидных минералов, или гидрофобными (сульфидо-сульфаты) и в этом случае возможно улучшение флотиремости минералов.

Катионы меди, являющиеся активаторами сфалерита, могут быть восстановлены до металлической фазы металлическим и двухвалентным железом, а также серосодержащими восстановителями с образованием металла или сульфида меди. Катионы меди и железа могут быть связаны с сульфгидрильными собирателями в труднорастворимые соединения [5]. В зависимости от времени образования осадка собиратели образуют ряд — бутиловый ксантогенат, диэтилдитиокарбамат, изобутиловый дитиофосфат. По перепаду потенциала медного электрода наибольшая полнота осаждения наблюдается у диэтилдитиокарбамата, он же обладает и наибольшей собирательной способностью по отношению к вторичным и окисленным медным минералам. Выявленные закономерности позволили определить оптимальную схему дозирования слабого и сильного собирателей, «мягкого» и «жесткого» подавителей по точкам технологического процесса.

Флотационными исследованиями показано [8], что модифицированные дитиофосфаты, дитиокарбаматы и их модифицированные аналоги по отношению к пириту по сравнению с ксантогенатом проявляют более слабые со-

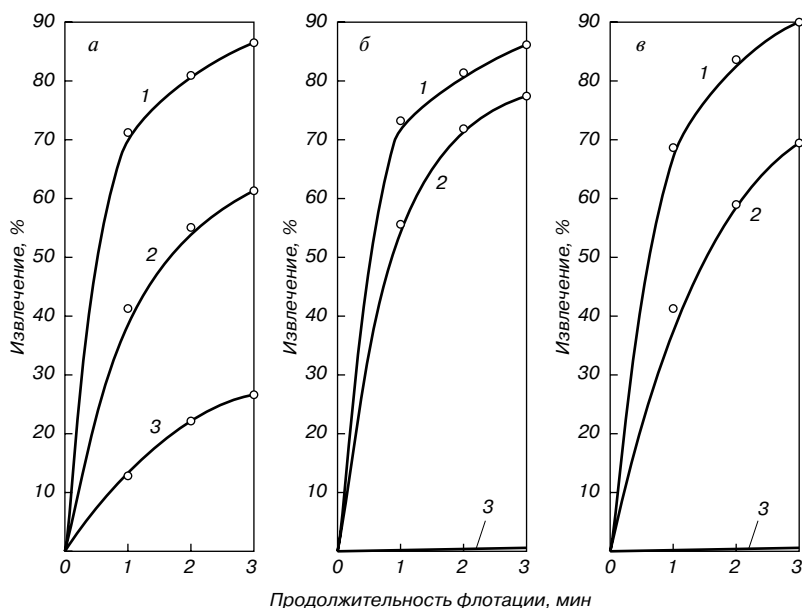


Рис. 3. Флотиримость пирита с модификаторами при различных значениях pH, создаваемых щелочью:

a — сульфит натрия; начальные (конечные) значения pH:

1 — 5,25 (4,35); 2 — 7,05 (4,75); 3 — 8,10 (7,65);

б — тиосульфат натрия; соответственно:

1 — 5,15 (4,85); 2 — 4,15 (6,70); 3 — 9,40 (8,05);

в — гидросульфит натрия; соответственно:

1 — 5,40 (5,30); 2 — 7,15 (7,15); 3 — 8,65 (8,15)

бирательные свойства, чем к минералам меди, сфалериту и золоту.

На рис. 3 приведена кинетика флотации пирита с модификаторами при значениях pH, равных 4–7, когда потребление кислорода, а следовательно, и окисление пирита незначительно. Пирит в этих условиях хорошо флотируется (кривые 1–2). При pH > 8, когда потребление кислорода более высокое, и гидроксильные пленки трехвалентного железа образуются в значительном количестве, они препятствуют закреплению собирателя, и пирит в щелочных известковых средах легко подавляется (кривая 3).

Таким образом, регулируя значения pH среды, ионные составы жидкой и твердой фаз пульпы расходом модификаторов и собирателей, реализуя оптимальную схему дозирования реагентов по точкам технологической схемы (измельчение, классификация, флотация), можно создать условия для эффективного разделения сульфидных минералов.

Выводы

1. Проанализированы результаты исследований механизма окисления сульфидных минералов и условия формирования ионно-молекулярного состава флотационной пульпы.

2. Исследована устойчивость сульфидных и сульфоксидных ионов, образующихся при окислении пирита, а также растворов сернистого натрия и других модификаторов флотации минералов.

3. Выявлено разнообразное влияние тонкодисперсных осадков, образующихся во флотируемой пульпе, на селективность флотационного процесса.

4. Показано, что модифицированные дитиофосфаты проявляют по отношению к пириту более слабые собирательные свойства, чем к сульфидам меди, золоту и сфалериту.

Список литературы

1. Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2008 г.

2. Каковский И. А. К вопросу о кинетике окисления смесей сульфидных минералов кислородом в водных растворах // Обогащение руд. — 1980. — № 3.
3. Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Видуецкий М. Г. Факторы, определяющие формирование ионного состава жидкой фазы пульпы и технологической воды при флотации сульфидных руд // ГИАБ / МГГУ. — 2006. — № 8.
4. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. О закономерностях формирования состава жидкой фазы флотационной сульфидной пульпы. // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. — 2007. — № 1.
5. Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Самыгин В. Д. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия ионов меди с сульфгидрильными собирателями // ГИАБ / МГГУ. — 2007. — № 6.
6. Хабиров А. О., Забельский В. К., Воробьев А. Е. Прогрессивные технологии добычи и переработки золото-содержащего сырья. — М.: Недра, 1994.
7. Кольгоф Н. М., Бельчер Р. Объемный анализ. Т. 3. — М.: Госхимиздат, 1961.
8. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Исследование модифицированных дитиофосфатов для флотации сульфидных минералов меди, железа, цинка и золота // Обогащение руд. — 2005. — № 6. **Ж**

Контактный телефон: (495) 236-50-57

CHANGE OF ION-MOLECULAR COMPOSITION OF SULPHIDE PULPS DEPENDING ON DEVELOPMENT OF OXIDATION/REDUCTION PROCESSES

Bocharov V. A., Ignatkina V. A.

The results of investigations of oxidation mechanism for sulphide minerals and formation conditions for ion-molecular composition of flotation pulp are analyzed.

Key words: flotation, flotating reactants, sulphide minerals, oxidation/reduction potential, flotation modifiers.

РАСШИРЕННОЕ ЗАСЕДАНИЕ ВЫСШЕГО ГОРНОГО СОВЕТА

1 апреля 2008 г. в Торгово-промышленной палате РФ состоялось расширенное заседание Высшего горного совета с участием профильных комитетов ТПП РФ и РСПП.

В работе Высшего горного совета приняли участие президент Торгово-промышленной палаты РФ, академик РАН Е. М. Примаков, представители Министерства природных ресурсов РФ, Министерства промышленности и энергетики РФ, Российской академии наук, Академии горных наук, руководители органов власти промышленных регионов, ведущие промышленники и предприниматели.

Заслушав и обсудив вопросы повестки дня, Высший горный совет, в частности, постановил: председателю совета Ю. К. Шафранику и президенту НП «Горнопромышленники России» Ю. Н. Малышеву обобщить и внести предложения горного сообщества, высказанные на заседании, в соответствующие федеральные органы государственной власти.