

Antoaneta BOTEVA *

Kiriak KOVACEV *

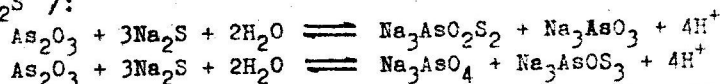
**BADANIA DEPRESUJĄCEGO DZIAŁANIA
PEWNYCH ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH
ZAWIERAJĄCYCH SIARKĘ
NA MINERAŁY SIARCZKOWE**

Wykonane badania wykazały, że depresory we flotacji siarczkowych minerałów miedzi zawierające arsen, antymon, fosfor i siarkę zmieniają swój skład z czasem. Na powierzchni minerałów adsorbują się produkty utlenienia się tych związków. Badane odczynniki wykazują selektywność w stosunku do siarczkowych minerałów miedzi. Mechanizm selektywności nie jest wyjaśniony.

В настоящий момент 70% от количества молибдена в мире получают в качестве попутного концентрата при разработке медно-молибденовых руд. В цикле медно-молибденовой селекции чаще всего используются сульфид или гидросульфид натрия или аммония. Механизм этого процесса, в общем, можно считать выясненным /1/. При определении концентрации S^{2-} и HS^- ионов в пульпе /свыше 0,2 г/л / ксантогенат десорбируется от поверхности почти всех сульфидных минералов, что позволяет реализовать процесс медно-молибденовой селекции. Расход сульфида зависит от различных факторов, как например: содержание молибденита в концентрате, флотуемость молибденового минерала, критическое pH среды. Этот расход может варьировать в пределах от 1 кг/т коллективного концентрата до 10 кг/т в зависимости от общего количества сульфидов в концентрате. Использование соединений, содержащих мышьяк, сурьму, фосфор и серу /2/, дает возможность в значительной степени уменьшить расход сульфида и в определенных

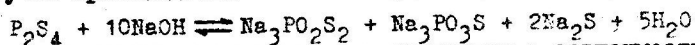
*Висш Минно-Геоложки институт, София, България.

случаях решить технологические задачи, которые невозможно решить только с помощью сульфида. Указанные соединения получаются на базе взаимодействия наиболее разнообразных продуктов, в результате чего они известны под различными торговыми названиями: Anomal D, Poly-S, Moly-L LR - 744, UMD - 10 и пр. Так они представляют собой продукты взаимодействия хлоридов фосфора, сульфидов фосфора, сульфида мышьяка, окиси мышьяка с сульфидом натрия, щелочью натрия или известью. Возможно протекание необходимой реакции также в присутствии фосфата натрия, фосфата аммония и др. Протекающие в большинстве случаев химические реакции описаны не точно. Во всех случаях они весьма разнообразны. Так, в /2/ указан следующий механизм реакции между As_2O_3 и Na_2S , протекающей с целью получения Anomal - D /1 гр. моль As_2O_3 и 11 гр. молей Na_2S /:

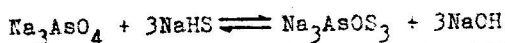


Авторы подчеркивают, что эта реакция может произойти при 30% избытка Na_2S от вышеуказанного соотношения.

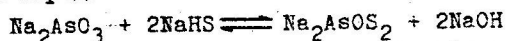
В случае производства LR - 744 предлагается следующая реакция:



Исходя из данных, которыми мы располагаем о зависимости депрессирующего эффекта Poly-S от соотношения между Na_3AsO_4 и Na_2AsO_3 , с одной стороны, и гидросульфата натрия, используемого в качестве сульфидизирующего агента, с другой стороны, можно ожидать, что произойдет следующая реакция:

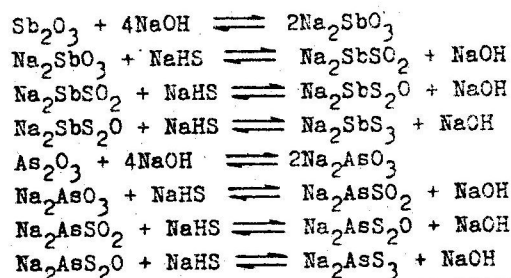


которая находится в определенном соотношении со следующей реакцией:



Свойства реагента стабилизируются также при работе с избытком гидросульфида натрия.

Характер получения продукта, однако, дает возможность предположить, что протекают следующие реакции:



Характерным для всех случаев является наличие тиоарсенатов /арсенитов/, тиоантимонатов /антимонитов/ и тиофосфатов /фосфитов/ натрия. Основным преимуществом всех этих методов селекции является то, что

уменьшается расход сульфидов и удешевляется производство. Основным их недостатком является токсичность. Независимо от всего этого, механизм действия на флотуемость сульфидных минералов всех этих веществ является близким, что, по мнению авторов /3/, основывается на адсорбции тиоарсенатов и тиоантимонитов на поверхности минералов, что приводит к дополнительному гидрофилизационному эффекту поверхности. В то время как сульфиды действуют в основном по механизму десорбции собирателя при определенной критической концентрации, эти соединения, по-видимому, осуществляют дополнительную гидрофилизацию минеральной поверхности. В литературе существуют данные /4/, которые показывают, что тиоарсенаты и тиоарсениты особенно эффективно депрессируют вторичные сульфиды меди при одинаковом действии на все сульфиды.

Предлагаемые реагенты, при взаимодействии различных соединений являются разнообразными. Общим для них всех является то, что активные соединения кроме мышьяка, сурьмы или фосфора содержат также серу и кислород, представляя различную степень замещения серы кислородом в составе соединений. Это ставит перед нами задачу попытаться использовать методы инфракрасной спектроскопии для установления формы при которой все эти соединения адсорбируются на поверхности минералов: сульфиды, тиосульфиды или фосфаты, арсенаты и антимонаты.

При смешивании P_2S_5 с водным раствором $NaOH$ возможно получение трех видов тиофосфатов натрия: монотиофосфат натрия - Na_3PO_3S , дитиофосфат натрия - $Na_3PO_2S_2$, тритиофосфат натрия - Na_3POS_3 . Для получения каждого из этих трех видов солей необходимо соблюдать конкретные требования, при которых происходит выделение остальных солей из раствора. Так, фактически, при смешении P_2S_5 и $NaOH$ получаются все виды солей, которые гидролизуются с выделением H_2S , переходя из одного соединения в другое, т.е. система является неравновесной. Конечным продуктом гидролиза являются: Na_3PO_4 и H_2S .

Для получения исходного раствора для выделения Na_3PO_3S и $Na_3PO_2S_2$ необходимо смешать сухой вес в соотношении 1:1 $NaOH$ и P_2S_5 . Щелочь натрия приготавливается в виде 20%-ого раствора. При смешении система находится в термостате при температуре до $50^\circ C$. Для получения раствора, обогащенного соединением Na_3POS_3 , щелочь натрия /16%-ный раствор/ насыщается H_2S , после чего к ней при соотношении 1:1,6 сухого веса P_2S_5 и $NaOH$ добавляется P_2S_5 при термостатировании до $20^\circ C$. Повышенная температура чувствительно ускоряет гидролиз солей.

Исходя из химизма смешения P_2S_5 и $NaOH$, при экспериментах с целью выяснения оптимального соотношения компонентов, мы придерживались вышеуказанных границ. В качестве основного раствора использовался раствор $NaOH$ и P_2S_5 1:1 при температуре реакции до $50^\circ C$.

Раствор был исследован спектрофотометрически в видимой, ультрафио-

левой и инфракрасной областях светового спектра. Инфракрасный спектр показан на рис.1. Ясно видно наличие всех форм тиофосфатов, в том числе и фосфата натрия.

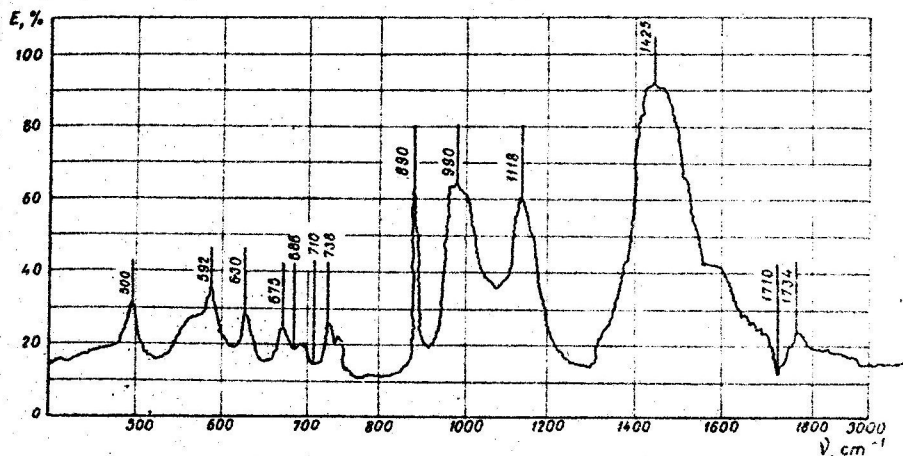


Рис.1. Инфракрасный спектр щелочного раствора P_2S_5

Кинетика старения раствора в видимой области показана на рис.2. Изменение экстинкции доказывает, что система является неравновесной, вероятно из-за гидролиза солей. Ультрафиолетовая спектроскопия всех растворов при различных концентрациях и соотношениях P_2S_5 и NaOH показывает, что изменение системы не является дискретным, а непрерывным, при котором происходит непрерывное изменение форм соединения.

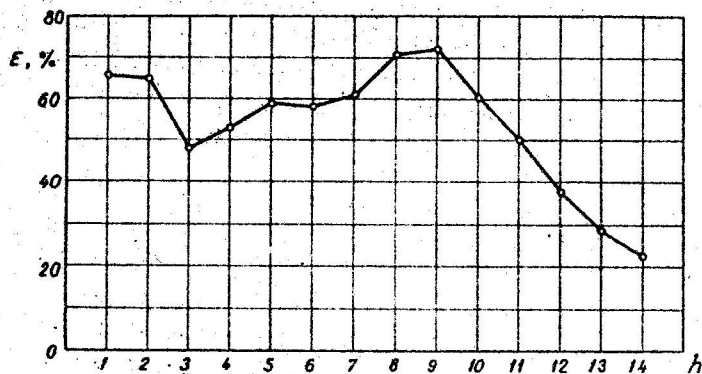


Рис.2. Кинетика старения щелочного раствора P_2S_5
Область спектрофотометрирования 320nm

Исследование депрессирующего эффекта щелочного раствора P_2S_5 было проведено опытами на мономинеральных пробах халькопирита.

Чистота халькопирита предварительно контролировалась минералогическими и химическими анализами. Для уменьшения влияния фактора окисле-

ния халькопирита, подготовка проб производилась непосредственно перед опытами. В качестве реагентов использованы реактивы марки "чистые для анализа". Опыты проводились по схеме, данной на рис.3. Было исследовано влияние следующих факторов:

I, Расход этилового ксантогената для флотации халькопирита до его депрессирования /рис.4/.

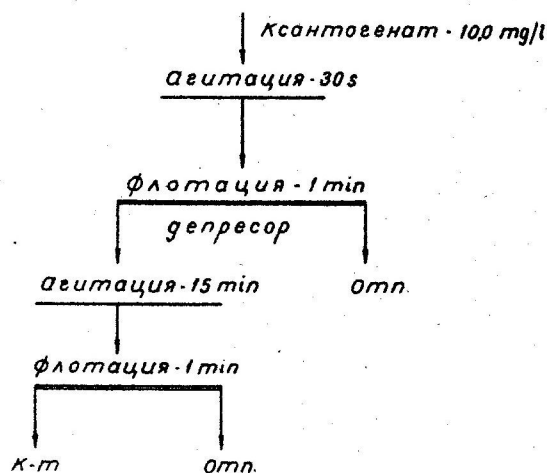


Рис.3. Схема проведения опытов на чистых минералах.

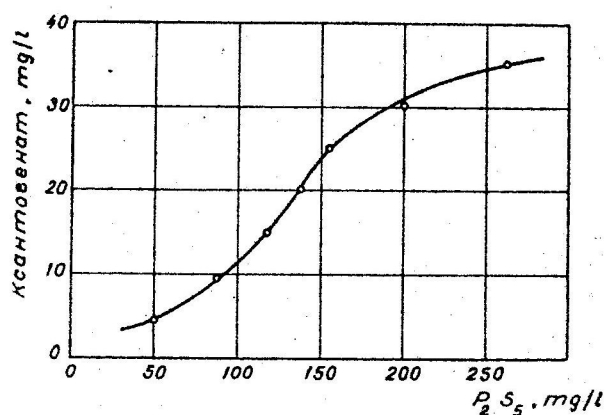


Рис.4. Влияние расхода ксантогената на расход P_2S_5 для депрессии халькопирита / = 98% /.

Необходимый расход P_2S_5 для достижения определенного эффекта при депрессировании халькопирита находится в тесной зависимости от расхода ксантогената для его флотации. Корреляция имеет насыщение, после чего зависимость перестает быть ясно выраженной. Это показывает, что остаточная концентрация ксантогената влияет на показатели депрессии халькопирита, в то время как количество адсорбированного на халькопирите ксантогената определяет необходимый расход депрессора — щелочного раствора P_2S_5 . pH среды при всех опытах поддерживалось II /путем дополнительной подачи щелочи натрия/.

2. Соотношение P_2S_5 : NaOH в процессе растворения.

Исследовалось изменение соотношения в границах от 0,5 до 2,0/рис.5/. При опытах сохранялся постоянный расход ксантогената и P_2S_5 . pH среды поддерживалось II путем дополнительной подачи щелочи натрия во флотационную камеру. Опыты показали, что соотношение определяет в значительной степени депрессирующее действие P_2S_5 , вероятно из-за влияния на степень гидролиза смеси тиофосфатов натрия. Минимальное соотношение, которое позволило депрессию халькопирита, 1:1 /соотношение по сухому весу, раствор NaOH 20%/. Известное улучшение депрессирующих свойств наблюдается до соотношения 1:1,5, после чего до соотношения 1:2 результаты сохраняются почти постоянными.

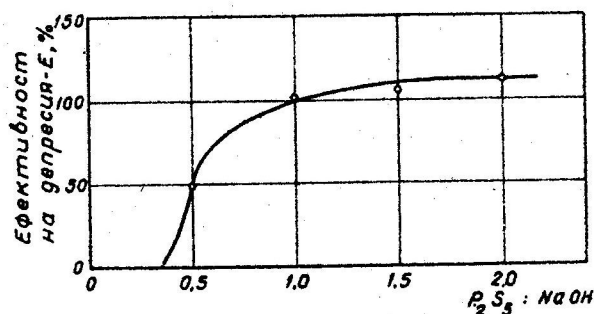


Рис.5. Влияние соотношения между P_2S_5 и NaOH при растворении на эффективность депрессии халькопирита.

3. Влияние расхода реагентов на депрессию халькопирита.

Зависимость была проверена при постоянном расходе ксантогената, в соотношении P_2S_5 : NaOH = 1:1 и pH среды — II. Концентрация вычислялась условно как концентрация P_2S_5 . Диапазон проверки был 50 + 500mg/l. Результаты, данные на рис.6, показывают, что повышение концентрации P_2S_5 приводит к улучшению депрессии. При этом отмечалось насыщение, но не

была установлена полная депрессия в рамках вышеуказанных концентраций, хотя депрессия при 99% практически может считаться полной.

Проведение опытов при высокой концентрации ксантогената /60 мг/л / дало возможность установить, что тиофосфаты натрия действуют активно как депрессоры халькопирита, независимо от высокой концентрации ксантогената.

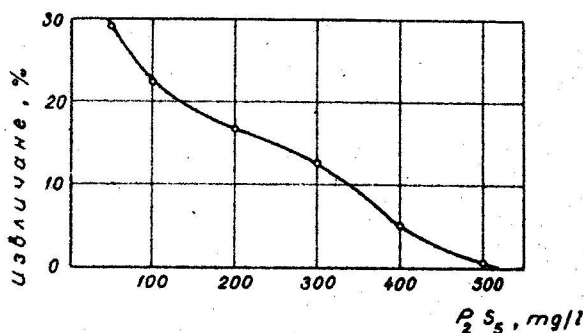


Рис. 6. Влияние расхода P_2S_5 на эффективность депрессии халькопирита.

4. Влияние скорости и времени агитации халькопирита с депрессором.

При опытах сохранялись постоянными концентрации ксантогената, расход P_2S_5 и соотношение между P_2S_5 и NaOH при растворении и pH среды поддерживалось постоянным — II. Результаты /рис. 7/ показали, что оба фактора оказывают чувствительное влияние на депрессию. Интересным был факт, что при скорости вращения 2000 об/мин увеличение времени агитации привело к понижению показателей депрессии. Опыты по определению скорости агитации показали, что перемешивание должно быть интенсивным, но нельзя допускать попадания воздуха в пульпу и его диспергирования. Наиболее высокие результаты были получены при скорости 300 об/мин. Проведенные опыты с различным временем агитации при скорости вращения 300 об/мин /периферийной скорости 1 м/сек показали нормальное улучшение депрессии с увеличением времени агитации до 15 мин, после чего следует область насыщения.

5. Дешламирование материала до его депрессии щелочным раствором P_2S_5

Все изложенные до сих пор опыты были проведены в двух вариантах с предварительной дешламацией полученного халькопиритового концентрата, последующей репульпацией с дистиллированной водой и депрессией халькопирита с помощью тиофосфата натрия и без дешламации. Все проведенные опыты показали, что хотя и не наблюдалось резкого улучшения депрессии пос-

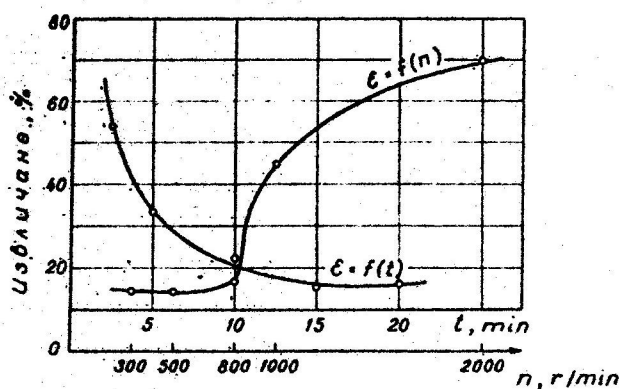


рис. 7

Рис. 7. Влияние времени и скорости агитации на эффективность депрессии халькопирита щелочным раствором:

P_2S_5 1 - $= f(t)$
2 - $= f(n)$

де деплакации материала, во всех случаях улучшалась эффективность и надежность процесса. Опыты, проведенные с деплакацией материала, отличались повышенной повторимостью и во всех случаях депрессия халькопирита была более эффективной. Это показывает, что деплакация хотя и не является необходимой операцией при использовании щелочного раствора P_2S_5 как депрессора, но является полезной операцией и во всех случаях, когда это возможно, деплакацию необходимо использовать.

6. Депрессирующие свойства щелочного раствора P_2S_5 в зависимости от времени старения раствора.

Этот вопрос необходимо было проверить из-за того, что щелочной раствор P_2S_5 является неравновесной системой, смесью различных щелочных тиофосфатов, которые непрерывно меняются при гидролизе, переходят из одного вида в другой, изменяют таким образом состав раствора.

Старение раствора было проверено опытами путем использования растворов, простоявших различное время с максимальным временем старения 24 ч /рис.8/.

При опытах были сохранены постоянными все проверенные до этого факторы, а изменилось только время сохранения приготовленного раствора.

Результаты показали, что в пределах 8 ч растворы заметно не меняют своих депрессирующих свойств. После 8-го часа начинается процесс медленного спада, и после сохранения раствора в течение 72 часов, вероятно из-за полного перехода тиофосфатов в вид Na_2PO_4 , депрессирующие свойства раствора прекращаются. Na_2PO_4 , хотя и является активным депрессором галенита, халькопирит и сфалерит не депрессирует.

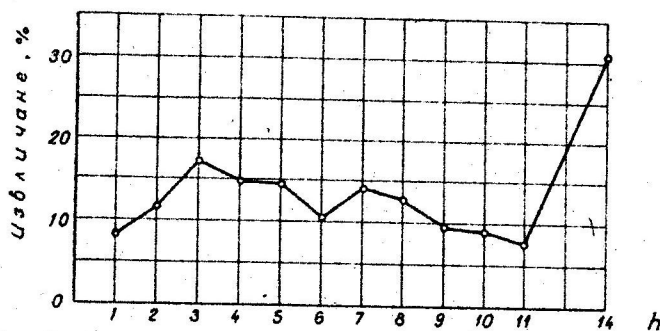


Рис.8. Влияние старения растворов тиофосфатов натрия на эффективность депрессии халькопирита.

Anamol - A

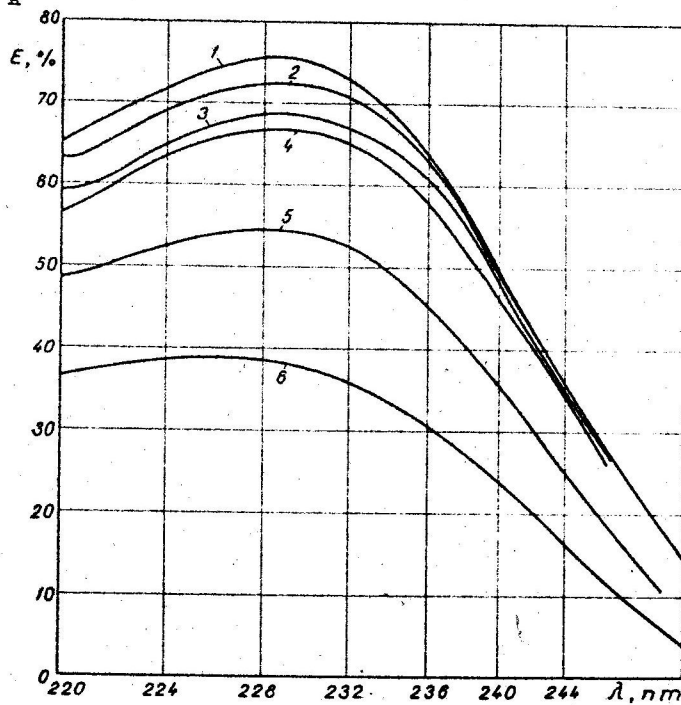


Рис.9. Кинетика старения раствора реагента Anamol -D
I - свежий раствор, 2 - после одного часа, 3 -
после пяти часов, 4 - после шести часов, 5 -
после 23 часов, 6 - после 64 часов.

Реагент приготовлен на основе литературных данных путем реакции в водной среде I гр.моля As_2O_3 /чистого для анализа/ и II гр.молей

На₂8. Предварительно было изучено старение раствора путем исследования симметрофотометрирования в ультрафиолетовой области при длине волны 320 нм /рис.9/, после чего использованием стандартной методики /6/ для адсорбции реагента на поверхности минералов, была исследована адсорбция реагента на халькопирите, пирите, галените, сфалерите и молибдените. Мономинеральные пробы были предварительно флотированы изобутиловым ксантогенатом, затем промыты в фильтре шестикратно дистиллированной водой, после чего были обработаны депрессором, промыты и поданы на спектрофотометрирование в инфракрасной области. Полученные спектры даны на рис. 10-14. В ультрафиолетовой области заснята остаточная концентрация ксантогената перед действием депрессора и после его действия /рис.15/, а на рис.16 - инфракрасный спектр исходного раствора реагента.

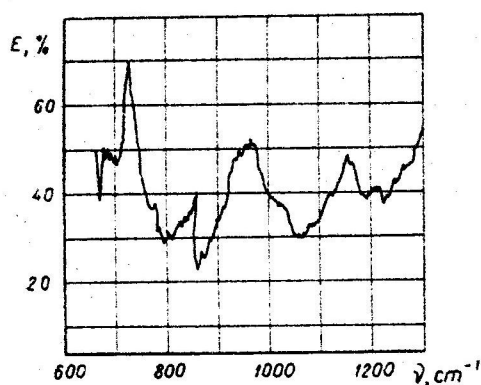


Рис.10. Инфракрасный спектр

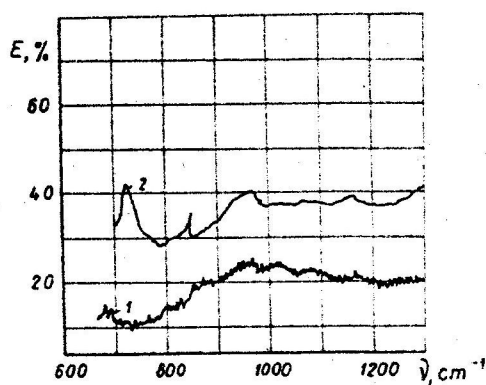


Рис.11. Инфракрасный спектр молибденита необработанного/1/ и обработанного/2/ Анамол - D

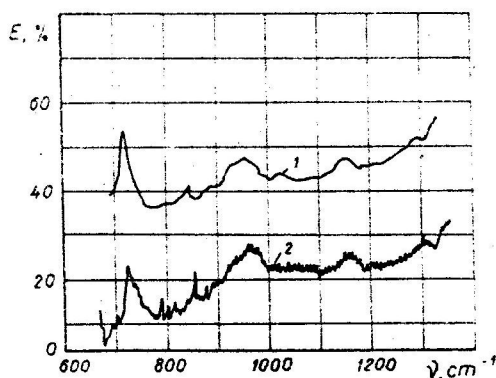


Рис.12. Инфракрасный спектр сфалерита необработанного /1/ и обработанного /2/ Анамол - D

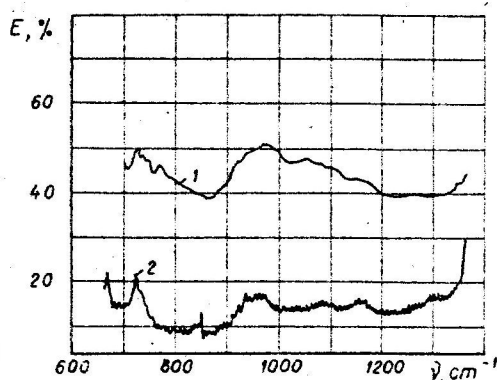


Рис.13. Инфракрасный спектр пирита необработанного/1/ и обработанного /2/ Анамол - D

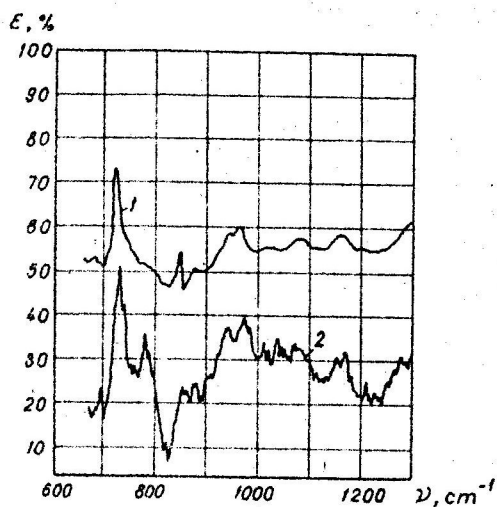


Рис.14. Инфракрасный спектр галенита необработанного/1/ и обработанного /2/ Анамол - D

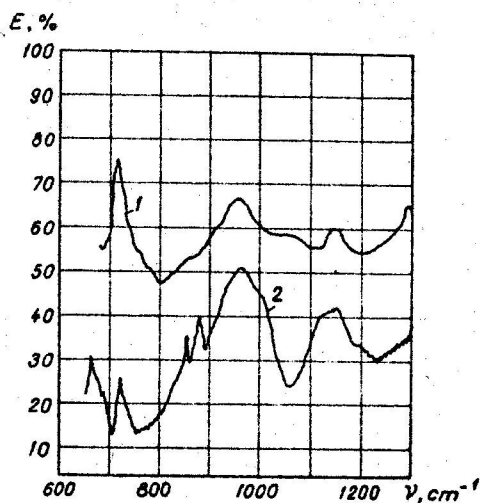


Рис.15. Инфракрасный спектр халькопирита необработанного/1/ и обработанного/2/ Анамол - D

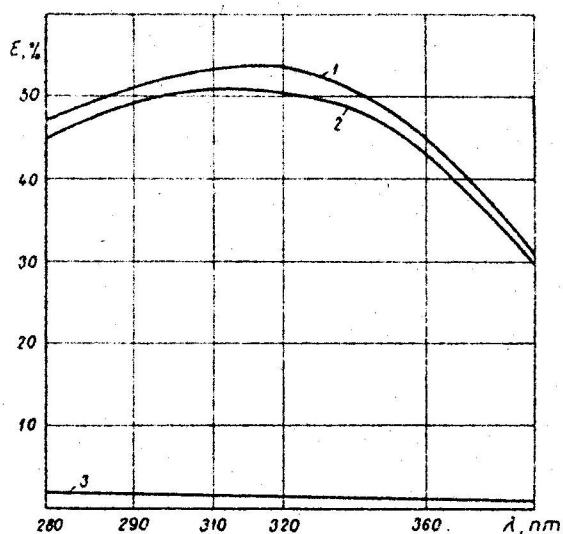


Рис.16. Ультрафиолетовый спектр фильтрата, содержащего ксантогенат до обработки халькопирита Анамол-D /2/ и после обработки /1/.

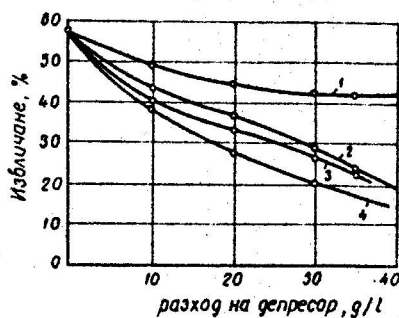


Рис.17. Исследование влияния Poly-S на депрессирование халькопирита.

Poly - S

Реагент Poly - S изготовлен на базе щелочного арсенита и щелоч-

ного антимонита с использованием гидросульфида натрия.

Депрессирующее воздействие реагента Poly-S на сульфидные минералы проверено путем изучения его воздействия на халькопирит, пирит, галенит и сфалерит. Минералы заранее флотированы с помощью ксантогената при расходе 40 мг/л. Наиболее подробные исследования проведены с халькопиритом. При этих исследованиях установлено влияние времени агитации, расхода депрессора и содержания мышьяка во время его синтеза на депрессию халькопирита /рис.17, 18, 19/.

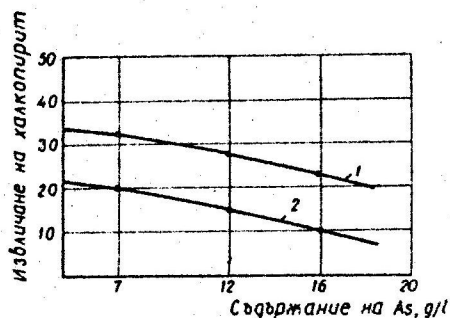


Рис.18. Исследование зависимости между депрессией халькопирита и содержанием мышьяка в Poly-S

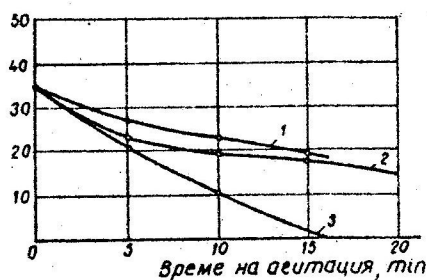


Рис.19. Исследование влияния времени агитации на депрессирование халькопирита при использовании растворов Poly-S с различной концентрацией мышьяка.

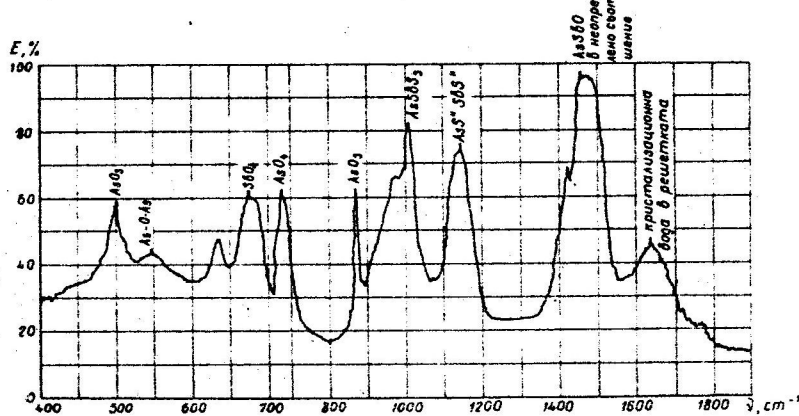


Рис.20. Инфракрасный спектр Poly-S

Опыты с мономинеральными пробами галенита и сфалерита были проведены в ограниченном масштабе. Они показали, что галенит депрессируется исследуемым реагентом, в то время как сфалерит сохраняет свою флотируемость. Спектрофотометрическое исследование реагента на старение при 320 nm показало изменение форм соединений, находящихся в нем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты проведенных исследований показали следующее:

1. Все исследуемые реагенты изменяют свой состав с течением времени.
2. На поверхности минералов адсорбируются конечные кислородосодержащие соединения.
3. Реагенты Anamol-D и Poly-S проявляют селективность в отношении различных сульфидных минералов. Механизм этой селективности не выяснен.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Абрамов, С.Б.Леонов, М.М.Сорокин "Химия флотационных систем", Москва, Недра, 1982.
2. R.D. Crozier, Flotation reagent practice in primary and by-product molybdenum recovery., Mining Magazine, February, 1981.
3. "Нов реагент за селекцията на колективния медно-молибденови концентрати" К.Ковачев, А.Ботева, III конференция по Обогащаване на полезните изкопаеми на страните от Източна Европа, 1981.
4. А.А.Абрамов "Технология обогащения руд цветных металлов", Москва, Недра, 1983.
5. R.D. Crozier, Plant reagents, Mining Magazine, September 1984.
6. E.W. Giesecke, A Review of Spectroscopic techniques applied to the study of interaction between minerals and reagents in flotation systems. International Journal of Mineral Processing, 11, 1983.

ABSTRACT

Boteva A., Kovacev K., 1985. Investigations on the depressing action of some inorganic reagents containing sulphur upon sulphide minerals. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 29-42. (russian text).

The results of the investigations have shown that in the flotation of sulphide copper minerals the depressants containing sulphur as well as arsenic, antimony and phosphorus alter their composition with the passage of the time. The oxidation products of these compounds are adsorbed on the surface of the above minerals. The investigated reagents display selectivity for sulphide minerals, however, the selectivity mechanism has not been accounted for.

СОДЕРЖАНИЕ

А.Ботева, К.Ковачев, 1985. Исследование депрессирующего эффекта некоторых неорганических соединений, содержащих серу на сульфидные минералы. Физико-химическое обогащение веществ, 17; 29-42.

Полученные результаты проведенных исследований показали, что все депрессоры медных минералов на основе мышьяка, сурьмы, фосфора и серы изменяют свой состав с течением времени. На поверхности минералов адсорбируются конечные кислородосодержащие соединения. Реагенты проявляют селективность в отношении к различным сульфидным минералам. Механизм селективности не выяснен.