

4 дәріс

Активаторлар және флотациялау кезінде олардың әрекеттесу механизмы

Дәрістің жоспары

8.1 Активаторлардың әрекеттесу механизмы.

8.2 Сульфидизаторлардың флотация үрдісіне әсері

8.3 Реагенттердің активаторлық әсері.

8.1 Активаторлардың әрекеттесу механизмы

Нәтижесінде жинағыштың минералға жабысуына және флотациясына мүмкіншілік жасайтын флотациялық реагенттердің әсерімен минерал бетітінің өзгеруі активация деп аталынады. Депрестейтін (басатын) қабықшаны жою (мысалы, әк пен депрестелген пириттің бетінен темір оксидмен кальций тұздарын күкірт қышқылымен ерітуі) немесе активтейтін қабықшаны түзу арқылы активация процесі өтеді. Минералдарды активтендіруге қолданатын реагенттер активаторлар деп аталынады.

Активтендіргіш реагенттер ретінде бір сыпыра тұздар және қышқылдар пайдаланылады. Олардың ішінде жиі қолданылатындардың бірі мыс купоросы ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Жер жүзілік практикада ол сфалериттің активтендіргіші ретінде пайдаланылады. Темір купоросы ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) кварцтың активтендіргіші.

Күкіртті натрий ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) - ауыр түсті металдардың тотықты минералдарын (церусит – PbCO_3 , малахит - $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит- $\text{Cu}_3(\text{CO})_2(\text{OH})_2$ күкірттендіру үшін қолданылады. Күкірт қышқылы (H_2SO_4) алдын ала басқышпен әрекеттескен пириттің тиімді активтендіргіші.

Активтендіргіштер өздігінен жинағыш реагенттермен нашар әрекеттесетін минералдарды өңдеу үшін пайдаланылады. Олардың әрекетінен минерал бетінің химиялық құрамы өзгеріп жинағыштармен байланысқа түсуі өседі.

Активаторлар екі түрге бөлінеді катионды және анионды. Сульфидты минералдарға катионды активаторларының әсер дәрежесі электрохимиялық кернеу қатарына тәуелді. Сульфидты және тотыққан минералдарды флотациялау үшін ауыр және сілтілік-жер металдарының тұздары қолданылады (қорғасын, мыс, алюминий, сынап, кальций, барий).

Осы активаторлардан байыту үрдісіне қолданатындар – мыспен кальций тұздары (антимониттың флотациясына кейде қорғасынның ацетаты қолданылады). Қорғасынмен сүрменің иондық радиустары жақын болғандықтан (0,084 нм және 0,062 нм) антимониттың кристалдық торында изоморфтық орын басу процесі өтеді. Кварцпен басқа силикаттары үшін Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , калыцитке Pb^{2+} және Fe^{2+} , гипс үшін Ba^{2+} және шеелитпен хромит үшін Pb^{2+} катионды активтендіргіш ретінде осы иондар қолданылады.

Мырыш сульфидын мыс купоросымен активтендіргенде минералдың бетінде иондардың алмасу процесі өтеді. Мырыш сульфидының бетінде ковеллинді қабықша CuS түзіледі. Ксантогенатты пульпаға қосқанда осы

қабықшаның үстінде полимолекулалық (100 нм жоғары) мысты ксантогенатының қабаты пайда болады.

Бұл реакцияның өту мүмкіншілігін әр бір катион үшін Нернст теңдеумен $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C$ есептелінетін тепе-теңдік константасы $K = C_{Zn^{2+}}/C_{Cu^{2+}}$ арқылы анықтауға болады.

Тепе-теңдік орнатылғанда $E_{Zn} = E_{Cu}$ болады. Сонда, мыс және мырыш иондары үшін стандартты электродтық потенциалының мәнін есептеуге алғанда

$$-0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{Zn^{2+}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{Cu^{2+}},$$
$$\frac{\lg C_{Zn^{2+}}}{\lg C_{Cu^{2+}}} = 37.$$

Егер $[Zn^{2+}] > [Cu^{2+}] = 10^{37}$ болса тепе-теңдік орнатылады. Егер пульпада мыс иондарымен нашар ерийтін немесе комплексты қосылыстарды түзейтін OH^- , S^{2-} , CN^- иондары болса активтендіру мүмкіншілігі төмендейді.

Мыс купоросымен активтендіру процесі нашар ерийтін мыс карбонатымен ($EK = 1,4 \cdot 10^{-10}$) гидроксидтың түзілуімен сілтілі ортада өтеді. Мырыш сульфидының бетінде немесе оның жанында комплексты гидраттардың түзілу нәтижесінде активтендіру процесі өтеді. Активтендіруге қажетті мыс купоросының шығыны 0,5 – 0,8 кг/т құрайды.

А. Годеның пікірі бойынша, мырыш сульфидын максималды алу үшін мыс купоросының концентрациясы тығыз моноқабатты құруға қажетті концентрациясынан 3 есе төмен. Мыс купоросымен келесі ауыр металдарының сульфидтерін активтендіруге қолданылады: пирит, халькопирит, галенит, арсенопирит, пирротин, молибденит. Минералдарды активтендіру үшін және ксантогенаттармен әрекеттесуге активаторлардың мөлшері шығындалады.

Минерал анионымен алмасу нәтижесінде жинағышпен хемосорбциялық түрінде әрекеттесетін қосылысты түзу немесе жинағышпен әрекеттесуге кедер жасайтын минералдық бетінен депрестейтін қабықшаны жою арқылы аниондық активтендіру процесі өтеді. Церрусит, англезит, азурит, малахит сияқты ауыр металдарының тотыққан минералдарын сульфидизациялау процесі - активтендірудің бір түрі. Сульфидизатор ретінде жиі натрий сульфидын, кейбір жағдайда гидросульфидын қолданады.

Минералдық бетін сульфидизациялау кезінде сульфидты қабықша біріншіден тотығады, содан кейін жинағышпен әрекеттеседі. Сульфидизатордың шығыны 50 – 300 г/т жоғары болса депрестену процесі басталады. Қалын сульфидизациялауші қабықшаның түзілуі қажетті емес, яғни пульпаны араластырғанда ол бұзылады.

Күкірт және балқытқыш қышқылдары анионды активаторларға жатады. Бериллды флотациялау кезінде селективты активатор ретінде балқытқыш қышқылы қолданылады. Силикатты иондарды фторсиликаттар түзу нәтижесінде жою арқылы бериллдың активтендіру процесі өтеді. Басқа силикатты минералдары үшін балқытқыш қышқылы депрессор ретінде қолданылады. Сирек

металдарының минералдарын флотациялау кезінде активтендіруші немесе депресстендіруші иондарының беттік қабатын ериту үшін тұз және күкірт қышқылдары қолданылады. Бұл жағдайда күкірт қышқылының шығыны 100 кг/т жоғары болады.

Құрамында активтендіретін қоспалары анионды жинағыштармен флотацияланғандықтан шыққан концентраттың сапасын төмендететін кварцтың активациялануы толық анықталынған.

А. Годенның пікірі бойынша, кварцтың активтендіру механизмы екі саты арқылы өтеді. Бірінші сілтілі ортада беті гидратацияланады, нәтижесінде түзілген гидратталынған топтары катиондармен әрекеттеседі. Содан кейін катиондарға олеин қышқылы жабысады.

Олеин қышқылының мөлшері артқанда активациясыздандыру (деактивациялау) процесі өту мүмкін. Кварцтың активациялануы сілтілі ортада өтеді, келесі теңдеу бойынша анықталады

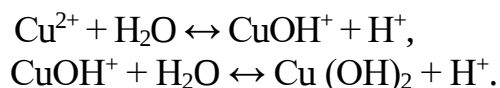
$$\lg \Gamma = a + b \cdot \text{pH},$$

мұндағы Γ – активатордың адсорбциясы;

a және b – тұрақтылықтар.

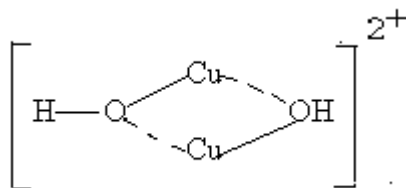
Сфалеритты активтендіру үшін жиі мыс купоросы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ қолданылады. Мыс купоросы немесе мыс пентагидраты көк түсті кристалдар ретінде болады. Флотациялық пульпаның ерітіндісінде екі валентты мыстың иондары тотықтырғыштар қасиеттеріне ие.

Мыс сульфаты - әлсіз негізімен күшті қышқылының тұзы. Сулы ерітінде толық диссоцияланады және мыс иондары гидролизданады, осы себептен ерітінде қышқыл ортада пайда болады



Флотациялауға мыс сульфатын қолданғанда пульпаның рН (сК) төмендейді, мыс гидроксид ретінде түзіледі : $\text{ЕК}_{\text{Cu}^{2+}, 2\text{OH}^-} = 2,2 \cdot 10^{-20}$; $\text{ЕК}_{\text{CuOH}^+, \text{OH}^-} = 2,2 \cdot 10^{-13}$.

Әлсіз негізімен күшті қышқылының тұзы болғандықтан қышқыл ортада мыс сульфаты буферлік қасиеттеріне ие. Сілтілі ортада мыс гидроксиды $\text{Cu}(\text{OH})_2$, сонымен қатар металдардың иондары арасында көпір болатын гидроксил иондары бар аквакомплексер түзіледі, Cu^{2+} катионның ядросымен $\text{Cu}(\text{OH})_2$ топтың қосылу арқылы $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6^{2+}$, $\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}^{2+}$ комплексер түзіледі.



Комплекстың үлесі ерітінде катионның концентрациясы артқан сайын өседі және ерітіндінің қышқылдығы жоғарлағанда төмендейді. Пульпада содамен

карбонат болғанда негізгі карбонат $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ түзіледі ($EK = 1,7 \cdot 10^{-34}$), бихроматтың қатысуымен мыс бихроматы CuCr_2O_7 түзіледі ($EK = 8,3 \cdot 10^{-16}$).¹

Цианидтың қатысуымен қиын ерийтін цианидты мыс тұнбасы $\text{Cu}(\text{CN})_2$ бөлінеді. Бұл қосылыс тұрақсыз сондықтан CuCN аусады ($EK = 3,2 \cdot 10^{-20}$). Цианидтер артық мөлшерде болғанда суда ерийтін $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]$ комплекстер түзіледі, тұрақсыздық константасы $1,6 \cdot 10^{-24}$ тең.

NaCN шығыны 4 кг/т дейін болғанда негізінде мыстың төменгі $\text{Cu}(\text{CN})_2$ комплексы пульпада түзіледі, ал шығыны артқанда жинағыштың десорбциялану жағдайында $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ және $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ комплекстері түзілу мүмкін, олардың тұрақсыздық константасы $5,8 \cdot 10^{-30}$ және $5 \cdot 10^{-28}$ тең.

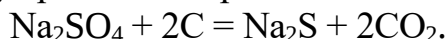
Егер осындай комплекстер айналмалы су ретінде қолданатын пульпаның сұйық фазасында болса, олардың ыдырау кезінде бөлінетін мыс иондары Cu^{2+} ионға дейін тотыққан кейін қорғасынмен мырыш минералдарын активтендіруге пайдалануға болады.

8.2 Сульфидизаторлардың флотация үрдісіне әсері

Натрийдың сульфидмен гидросульфиды сульфидизатор топтарына жатады. Тотыққан минералдарымен мыс, қорғасын және мырыш сульфидтерін сульфидизацияландырады. Бұл процес үшін қолданатын сульфидтың концентрациясы жоғары болмау керек (шығыны 0,3 – 0,5 кг/т дейін, $S : K = 3:1$). Реагенттің шығыны артқан сайын аталған минералдардың флотациясы басылады.

Сонымен, шығыны аз болғанда натрий сульфиды активатор ретінде, ал шығыны артқан сайын басқыш ретінде қолданылады.

Флотацияда қолданылатын натрий сульфидын өнеркәсіпте кокспен натрий сульфатын тотықсыздану арқылы өндіреді



Тотықсыздану процесі күрделі және шығатын тотықсызданған өнімдерінің саны көп: сульфиттер, тиосульфаттар, полисульфидтер және шикі затпен енгізілетін – сода, хлоридтер, гидроксидтер. Балқытқан натрий сульфидның құрамы, %: Na_2S 68; Na_2CO_3 5 – 8, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1,5; NaCl 0,2 – 3; SiO_2 0,3 – 0,4; H_2O 20 – 30; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,1 – 0,2.

Натрий сульфиды – күшті негіздің және әлсіз қылқылдың тұзы. Сулы ерітінде ол толық Na^+ және S^{2-} иондарына диссоциалынады. Флотация үрдісіне қолданылатын натрий сульфидының бірнеше қасиеті бар. Аз мөлшері концентрациясында тотыққан және аралас түсті металдарының кендері үшін ол активатор-сульфидизатор ретінде қолданылады. Натрий сульфиды жиі минералдардың флотациясын басу (депрестеу) үшін қолданылады.

Тікелей селективті флотациялау кезінде және қорғасын-мырышпен мыс-мырыш концентраттарды бөлу әсерімен цианидпен бәсекелеседі. Ұнтақтау процесінде сульфид ионы толық тотығады, сондықтан коллективті концентраттын қайта ұнтақтағанда натрий сульфидын жуып тастауы қажет емес.

Сульфидты минералдарының коллективті концентратын бөлу кезінде жинағыштың десорбенті ретінде натрий сульфиды қолданылады. Десорбция

процесі келесі ретімен өтеді: Коллективті концентрат, мысалы, мыс-қорғасын флотациясының, жабық чанда қыздырып натрий сульфидмен өндіріледі.

Содан кейін десорбцияланған жинағыш жуылады (кейде активтелген көмірдің қатысуымен), мыс сульфидтерінің флотациясын басу үшін концентртты цианидпен араластырады. Натрий сульфидының десорбцияға қажетті шығыны 3 – 15 кг/т концентратқа құрайды. Натрий сульфидмен өңделген минералдың бетіне жинағыш иондары қайта адсорбцияланбау үшін оны активтелген көмірмен алып шығарады. Активтелген көмірдің шығыны 300 – 500 г/т құрайды.

Натрий сульфидының активтенуші қабілеті флотацияланатын минералдың бетіне элементты күкірттің түзілуімен түсіндіруге болады. Натрий сульфидының пульпадағы концентрациясы 5 мг/л дейін болу қажет.

Тотығу және гидролиз нәтижесінде натрий сульфиды пульпадан тез бөлініп шығады.

8.3 Реагенттердің активаторлық әсері

Реагенттердің активтендіргіш механизмы келесі:

1 Қатты бөлшектердің бетіне жинағыштар бағытталып жабысу үшін активтендіргіш иондарының әсерімен активті орталықтарының саны көбеюі. Хемосорбциялық немесе алмасу реакция арқылы жинағышпен активтендіргіш иондары әрекеттеседі.

Активтендіргіш реагент флотациялық суспензиясының сулы фазалық құрамын өзгертіп және онымен динамикалық тепе-тендікте болатын қатты бөлшектерінің бет құрамын өзгертеді.

Мысалы, мыс купоросының Cu^{2+} катионы сфалериттың бетіне жабысуы, нәтижесінде ксантогенаттың адсорбциясы жоғарлайды. Кварцпен силикаттың бетінде адсорбция немесе активтігі төмен катиондарының активті кальций немесе темір катиондарына алмасуы.

Минералдық бетті сульфидизациялау кезінде активтендіргіштердің реакциялары нәтижесінде беттің құрамы өзгеріледі. Сонымен қатар басқа процестер өтуде мүмкін, олардын ерекшеліктері – жинағышпен активті әрекеттесуге қатты бетті дайындау.

2 Флотациялық суспензияның сулы фазасында жинағыштардың активтілігін жоғарлатуға бағытталған активтендіргіш реагенттердің әсері оның екінші механизмне жатады. Жинағыштардың әсеріне кедергі жасайтын иондарымен активтендіргіш реагенттер ерімейтін немесе неғұрлым тұрақты комплексты қосылыстар түзеді.

Пульпаның рН көрсеткішін жоғарлататын, сонымен қатар жинағыштың иондық және молекулалық немесе мицеллярлық пішіндерінің қатынасын орнататын флотациялық жүйеге қосылыстарды енгізу арқылы жинағыштардың активтілігін артуға болады.

3 Қатты бөлшектердің бетімен ауа көпіршектердің арасындағы тартысу күштерін өзгертетін процестер активтендіргіш реагенттердің үшінші механизмне жатады. ауа көпіршектердің бетінде активтендіргіш реагенттердің бір-бірімен, шарасыз иондарымен және жинағыштармен әрекеттесу

нәтижесінде шығатын өнімдерінің коллоидтық бөлшектердің зарядсыздандырылған қабықшаны түзу арқылы активтендіру процесі өтеді.

4 Сұйық фазаның тұтқырлығын өзгерту арқылы газ тәрізді фазаның диспергациялау процесінің интенсивтілігін жоғарлатуы активтендіргіш реагенттердің төртінші механизмне жатады.

Табиғаттары бойынша активтендіру механизмдерінің айырмашылықтары бар. Бірінші және екінші механизмдер аралық сулы қабықшаның тұрақтылығы төмендеуімен байланысты;

үшінші – қатты бөлшектердің бетімен ауа көпіршектердің арасындағы тартысу күштерінің артуымен;

төртінші – газдық фазаның дисперстік бетінің жоғарлауымен және көпіршікпен қатты бөлшектерінің кездесу ықтималдығымен.

Пульпаның сұйық фазасында активтендіргіш реагенттер әр түрлі күйінде болуы мүмкін, осы себептен барлық механизмдер бірдей әсер етеді.