

5 дәріс

Депрессор реагенттер, олардың негізгі әрекеттесу механизмы және тағайындауы

Дәрістің жоспары

9.1 Депрессорлардың жалпы мінездемесі және әрекеттесу механизмы.

9.2 Мырыш сульфидының депрессорлық әсері.

9.3 Натрий сульфитының және тиосульфатының депрессорлық әсері.

9.1 Депрессорлардың жалпы мінездемесі және әрекеттесу механизмы

Басқыш (депрессор) реагенттердің маңызы өндірісте өте зор. Көптеген кендердің құрамына бірнеше бағалы минералдар кіреді. Оларды бір-бірінен айыру тек басқыш реагенттерді қолдану арқылы жүзеге асырылады. Басқыш реагенттер ретінде негізінде анорганикалық химиялық заттар қолданылады (тұздар, сілтілер, қышқылдар). Олар ионды түрде тиімді әрекеттеседі.

Басқыштардың минерал беттерін суландыруын арттыруын әртүрлі жолмен әрекеттесу арқылы жүреді. Төменде әрекеттесу жолдарының негізгілері келтірілген.

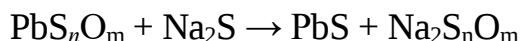
Бірінші, ең басты әрекеттесу жолы, минерал бетіне адсорбциялану арқылы суландыру. Басқыш иондары минералдардың бет атомдарымен байланысқа түсіп жинағыштарға ұқсас, бет қосылыстарын жасайды.

Анорганикалық иондар суда зарядтарына қарай су молекулаларын тартып, солармен үнемі қоршауда болады (ионды гидратация). Осындай иондар минерал бетіне тартылады. Осының нәтижесінде минерал бетінің сулануы артады да, жинағыш реагенттердің адсорбциялануы күрт төмендейді, не мүлдем тиылады

Екіншіден, кейбір басқыштар (мысалы циандар) минерал бетімен жинағыштардың әрекеттесуі нәтижесінде пайда болған қосылыстарды ерітіп жібереді, демек минерал беті жинағыштардан тазаланып, сулануы артады.

Минералдық бетіндегі жинағыштың қабықшасын екі әдіспен бұзуға болады – термиялық және химиялық. Концентратты буландыру және күйдіру процесі термиялық әдіске жатады. Мысалы, шеелит және повеллит концентраттарды сұйық шынымен буландырғанда жинағыштың қабықшасы алынады (түседі).

Үшіншіден біраз басқыш иондары (мысалы күкіртті натрий) минерал бетінен жинағыш иондарын ығыстырып (алмасу жолымен) шығарады. Мысалы, галениттың тотыққын бетін натрий сульфидмен өңдегенде келесі реакция бойынша қорғасын сульфиды түзіледі



Оның еріткіштік көбейтіндісі (ЕК) ксантогенатты қорғасынның ерігіштігінен төмен ($\text{ЕК}_{\text{PbS}} = 10^{-27} < \text{ЕК}_{\text{PbKX}_2} = 10^{-19}$).

Төртіншіден, басқыш иондары минерал бетінде жинағыштармен қатарласа әрекеттеседі. Соның нәтижесінде минерал бетінің кей жері суланбай, кей жері

суланады. Егер суланған мөлшері басым болса, түйіршік көпіршікке жабыспайды.

Бесіншіден, беттің гидратациялануын жоғарлату. Нашар ерийтін гидрофилды қосылыстарды түзетін реагенттермен минералдық бетті өңдейді. Мысалы, кальцит немесе кварц сұйық шынымен әрекеттескенде кальций силикатымен кремний қышқылы түзіледі. Нашар ерийтін силикатты қабықшамен жабылған минералдық бетке жинағыш адсорбцияланамайды.

Гидрофилды қабықшаны түзуге крахмалды, желімді қолдануға болады, сонымен қатар бір молекулада бірнеше полюсті топтары бар полимердерді қолданады, олардың бір тобы минералдық бетке жабысады, ал қалғандары гидраттанады.

Сульфидты минералдарының өзін-өзі депрессерлеу жағдайларда болады: пульпаның оттегімен жеңіл тотығатын сульфидтер жинағышпен әрекеттесуге қабілеті болмайтын оксидты қабықшамен жабылады.

Басқыш реагенттердің бұл келтірілген жолдардан басқада әрекеттесу механизмдері белгілі. Жинағыш реагенттерге ұқсас басқыштардың әр қайсысы тек бір ғана емес бірнеше минералдармен де әрекеттесе береді. Ал флотация үшін олардың әр қайсысының тек белгілі бір минералмен таңдамалы әрекеттесуінің маңызы зор. Реагент әрекетін сол бағытта өзгерту үшін арнаулы жағдай (концентрациясын өзгерту, пульпаның температурасын реттеу, сутек ионының концентрациясын өзгерту және т. б.) тудыру қажет.

9.2 Мырыш сульфидының депрессорлық әсері

Мырыш купоросы ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) сфалериттің таңдамалы әрекетті басқышы. Оның әрекеті сілтілі ортада түзілетін сулы тотығының минерал бетіне жабысуымен байланысты.

Селективті схема қолданылғанда сфалериттің басқышы ретінде әртүрлі реагенттер қатар қолданылады: мырыш сульфаты, натрий сульфиді, мырыш сульфаты, натрий сульфиті, не мырыш сульфаты, циан тұздары. Ақырғы режим циан тұздарының өте улы қасиетіне байланысты тек қажетті жағдайда ғана қолданылады.

Мырыш флотациясы алдында сфалерит мыс сульфатымен өңдеу арқылы активтендіріледі. Мыс-мырыш концентратын бөлгенде мыс флотациясының қалдығы (камералық өнім) сирек жағдайда мырыш концентраты түрінде алынады. Көпшілігінде пириттің болуына байланысты оның сапасы төмен болады да, мырыш флотациясы жүргізіліп пирит камералық өнімде қалады.

Мырыш сульфаты - әлсіз негізімен күшті қышқылының тұздары, сондықтан сулы ерітінділері қышқылды реакцияға ие $EK_{Zn^{2+} + 2 OH^-} = 7,1 \cdot 10^{-18}$, $EK_{ZnOH^+ + OH^-} = 1,8 \cdot 10^{-13}$. Соданың қатысуымен ерітінден мырыш карбонаты тұнбаға түседі $EK_{ZnCO_3} = 1,45 \cdot 10^{-11}$.

Мырыш иондарының әртүрлі комплекстерді түзуге қабілеті болады. Цианидты және мырышты комплекстары флотация үрдісінде жиі кездеседі. Мырыш иондары амфотерлы қасиеттерге ие. Сілтінің мөлшері артық болғанда мырыш тұздарының түзілуімен мырыш гидроксиды ерийді.

Сфалериттың депрессоры ретінде өз бетімен немесе цианидпен үйлесуі сілтілі ортада мырыш купоросы қолданылады. Мырыш купоросы пульпаның сілтілі ортасында қиын ерийтін мырыштың гидроксидын түзеді ($EK_{Zn(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-17}$). Сфалериттың бетіне түзілген тұнба жабысып оның бетін гидрофилизациялайды (сулану қабілетін жоғарлатады). Пульпаның сілтілік көрсеткіші жоғары болғанда ($pH > 10$) суда жақсы ерийтін мырыш тұздары түзіледі, сондықтан сфалериттың депрессиясы төмендейді.

Сілті және содамен салыстырғанда ортаның сілтілігін реттеу үшін әкті қолданған жағдайда сфалериттың флотациялауын депрессстеуі неғұрлым тиімді өтеді, бірақ мырыш гидроксидының қатысуымен салыстырғанда депрестеуі төмендейді. Мырышты натриймен салыстырғанда мырышты кальций нашар ерийдіде тұнба түрінде минералдық бетке жабысады.

Сонымен қатар, жинағыштың жабысуына кедергі жасайтын кальций сульфатының түзілуі мүмкін. Кен жартылай тотықпағанда сфалериттың депрессиясы неғұрлым тиімді өтеді.

Натрий цианидының қатысуымен өтетін флотациясымен салыстырғанда «циансыз флотация» деп аталынатын мырыш купоросын қолданғанда мырыш-қорғасын кенінің селективті флотациясының артықшылығы неғұрлым маңызды: мырыш купоросы зиянсыз, алтынды еритпейді, сонымен қатар натрий цианидмен салыстырғанда алтынның флотациясын баспайды, полиметалды кенінде көп мөлшерде болатын мыс сульфидтерін депрестемейді.

Бірақ, мырыш купоросы цианидпен салыстырғанда неғұрлым әлсіз депрессор. Осы себептен қиын депрестелетін, жартылай мыс иондарымен активтелінген сфалериты флотациялағанда мыс иондарын комплексты қосылыстар түрінде байланыстыратын және оның флотациясын басатын цианидтерді қолданады.

Мысал ретінде цианды тұздарымен және мырыш купоросын қолданып күрделі полиметалды кендерінің «Мидвел» (АҚШ) фабрикасындағы флотациялық сызбасы қарастырылады. Мырыш купоросының шығыны 600-1000 г/т құрайды.

Құрамында екіншілей мыс минералдарымен ерийтін $FeSO_4$ және $CuSO_4$ тұздары бар тотыққан қорғасын-мыс-мырышты кенді байытады. Сфалеритпен марматиттың флотациясын басу үшін мырыш купоросының, натрий сульфитының және кальций сульфатының қоспасын қолданады. Галенитпен ковеллинді депрестейтін темір купоросын және сфалеритты активтендіретін мыс купоросын тұндыру үшін әк қосылады, 600-1000г/т бос CaO .

Диірменге әкпен депрессордың үйлесуін қосқанда түзілетін $Zn(OH)_2$ сфалериттың төмен тиімділікті $CaZnO_2$ депрессорына аусады. Бұл жағдайға келтірмеу үшін мырыш купоросын флотациялық операциясының басында қосады. Мырыш купоросы әкпен депрестелінген галенитты активтендіреді, ал сфалериттың флотациясын басады.

Мыс-қорғасын-мырыш кенді флотациялауға қолданылатын цианидты келесі зиянсыз реагенттермен ауыстыруға болады – натрий

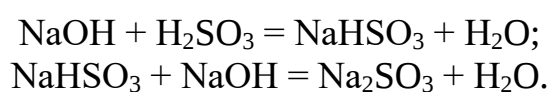
гидросульфидының мырыш купоросымен үйлесуін және мырышты натриймен – сфалериттың күшті депрессорлары.

9.3 Натрий сульфитының және тиосульфатының депрессорлық әсері

Күкіртті және гидрокүкіртті натрий, натрий сульфитімен тиосульфаты тотықсыздандыру қасиеттеріне ие басқыштарға (депрессорларға) жатады.

Күкіртті және гидрокүкіртті натрий аз мөлшерде активтендіргіш – сульфидизаторларға жатады. Натрий сульфитімен тиосульфатын цианидтердің орнына қолданады. Қорғасын-мырыш кеннің селективті флотациясы кезінде немесе мыс-қорғасынды концентратын бөлу процесінде натрий сульфитімен $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ темір купоросының $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ қоспасын қолданады.

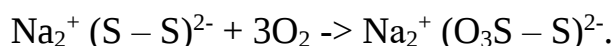
Натрий сульфитін келесі реакция бойынша алады



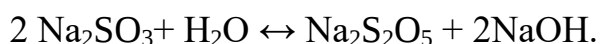
Біріншіден сілті ерітіндіге күкіртті газ ағынын жібереді. Гидросульфиттың ерітіндісіне қосымша бір эквивалент сілтіні қосады, содан кейін буландырады $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ түрінде кристаллизациялайды. Натрий сульфиды тотыққанда флотациялық суспензиясында аз мөлшерде тотыққан басқа өнімдермен бірге ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} және т.б) натрий сульфиты түзіледі.

Металдардың катализмен, сонымен қатар ауыр түсті металдарының тұнбаларымен және минералды бөлшектерімен, олардың активті орталықтарының әсерімен тотығу процесінің жылдамдығы артады.

Ауамен немесе басқа әлсіз тотықтырғыштармен дисульфидтерді (полисульфидтерді) тотықтырғанда натрий тиосульфаты $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ түзіледі



Орташа натрий сульфиты Na_2SO_3 әлсіз қышқылдың және күшті негіздің тұзы болғандықтан сулы ерітіндісі негізгі реакцияға ие. Натрий тиосульфаты – күшті негізімен күшті қышқылдың тұзы. Оның ерітіндісі бейтарап. Натрий сульфиты және гидросульфиты сульфатқа өзгеріп ерітіндіде ауамен баяу тотығады. Құрғақ түрінде сақтағанда натрий сульфиты пиросульфитке немесе метабиосульфитке өзгереді



Сұйылтылған сулы ерітіндіде ол қайта сульфитке өзгереді.

Натрий тиосульфаты $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристалды күйінде – тұрақты қосылыс, ал бос қышқыл – тұрақсыз. Натрий тиосульфатының сұйылтылған ерітіндісін қышқылдатқанда тұнбаға түсетін күкіртке және күкіртті қышқылға ыдырайтын тиокүкіртті қышқыл бөлінеді.

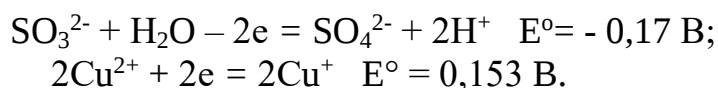
Металдардың сульфидтері катализатор болғандықтан, металдардың сульфидтері қатысуымен сульфид- және сульфоксид иондарының тотығу

реакциялары күрделі өтеді. Сынап, күміс, мыс, стронций, барий сульфиттері жиын ерийтін қосылыстарға жатады. Магниймен қорғасынның тиосульфаттары неғұрлым жақсы ерийді.

Сульфит және тиосульфат иондарының артық мөлшерімен жақсы ерийтін комплекстер түзіледі. Олардың ішіндегі кейбіреуі (мысалы, Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} тиосульфатты комплекстері) бірінші саты арқылы диссоцияланғанда диссоцияланбаған молекулаларды түзеді. Сульфит – ионы SO_3^{2-} марганецпен, темірмен, кобальпен, никельмен, мыспен, күміспен, мырышпен, кадмиймен және сынаппен комплекстерді түзеді. Сульфит-иондар металмен әр түрлі байланыстарды оттегі немесе күкірт арқылы түзеді.

Сульфиттың сынаппен түзген комплекстері неғұрлым тұрақты, яғни қосылыстарда $\text{Hg} - \text{S}$ байланыс орнатылады, $\text{Hg} - \text{O}$ байланыс болмайды деген пікір бар. Co^{2+} , Ir^{3+} , Pd^{3+} және Pt^{3+} сульфитты комплекстердің инфрақызыл спектрлары $\text{S} - \text{Me}$ байланысқа ие $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$ комплекстарының спектрларына сәйкес. $\text{MeCu}(\text{SO}_3)_2$ қос тұзы тек ғана O -байланысқа ие, мұндағы $\text{Me}^{2+} - \text{Mg}$, Mn , Fe , Co , Ni , Zn және Cd . Барлық тұздар Na_2SO_3 тұзына сәйкес.

Натрий сульфитының депрестейтін әсері тек ғана активтендіргіш иондарды минералдық бетінен ығыстыруға негізделмеген, сонымен қатар негізгі әсері тотықсыздандыру қасиетіне негізделінген.



Қосынды реакцияның потенциалы $-0,017 \text{ В}$ тең.

Сульфиттың концентрациясы $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л және pH 4 тең болғанда $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot 10^6$ болады. Сонымен, негізінде пульпада болатын тұнбаға Cu_2SO_3 қосылыс түрінде түсетін бір валентті мыс. Пульпада цианидтың қатысуымен және ол болмаса да натрий сульфиты мыстың концентрациясымен ерігіштігін неғұрлым төмендетеді.

Сульфидты минералдарының күкіртімен цианидтың қатысуымен пульпада роданид CNS^- ионы түзіледі. Халькопирит сияқты, құрамында екі валентті мысы бар минералдардың пульпада қатысуымен тотығу процесінің жылдамдығы жоғарлайды.

Сілтілі ортада Na_2SO_3 –тің тотығу процесі төмендейді, pH 7 тең болғанда тотығу процесі артады. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_3^- , SO_3^{2-} иондарының басқыш (депрестейтін) әсерін мырыш катиондары күшейтеді, ал сода – төмендетеді.

Сілтілі ортада натрий сульфитын мырыш және темір сульфидтерін депрестеуге, ал қышқыл ортада (pH 5,6 – 5,8) темір купоростың үйлесуін галенитты депрестеу үшін қолданады. Темірмен активтелінген кварцқа натрий сульфиты әсерін тигізбейді.

Мырышпен қорғасынның сульфидтерін депрестеу үшін натрий сульфитімен қатар неғұрлым тұрақты натрий тиосульфатын қолданады. Ауыр металдарының иондарымен комплексті қосылыстар түзу арқылы натрий сульфатімен және натрий тиосульфатымен мырышпен қорғасынның флотациясы басылады (депрестенеді). Сілтілі ортада тиосульфат және

сульфит иондарының артық мөлшерінде ішкі комплекстік қосылыстар түзіледі.

Тиосульфат иондарымен салыстырғанда неғұрлым тұрақсыз қосылыстар түзетін сульфат иондары тек ғана рН 7 – 8 тұрақты болады. рН мәні жоғары болғанда олар MeOH түзіп ыдырайды және селективті депрессияландыруы нашарлайды..

Гидросульфит, сульфит, күкіртті қышқыл және тиосульфат тотықсыздандырғыштардың механизмы келесі процестермен анықталады:

- тотыққан сульфидтерінің тотықсыздануы;
- нәтижесінде минералдық бетке жинағыштардың жабысуына мүмкіншілік болмайтын, депрестенетін минералдарының катиондарымен тотықсыздандырғыштардың аниондары берік комплексті қосылыстарын түзу;
- сыртқы қос электрикалық қабаттамасында сульфит және тиосульфат – иондарының жабысу нәтижесінде минералдық бет потенциалының жоғарлауы.