© В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, М.Г. Видуецкий, 2006

УДК 541.1

В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, М.Г. Видуецкий

*ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ФОРМИРОВАНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПУЛЬПЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЫ ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД**

Семинар № 24

Технологическая вода является активным компонентом жидкой фазы пульпы, которая обеспечивает взаимодействие флотационных реагентов с минеральной поверхностью и участвует в элементарном акте флотации. Химические и физические свойства воды во флотации играют важную роль, вода представляет собой ассоциированную полярную жидкость с молекулами большого дипольного момента. Вода без примесных компонентов является диэлектриком. Вследствие растворяющей способности она содержит различные ионы и соединения, обусловливающие ее свойства, в том числе электропроводность.

Взаимодействие между твердой поверхностью минерала и молекулами жидкости определяется характером связей, обнажающихся при раскрытии или раскалывании минералов, что в свою очередь зависит от их структуры. Наличие на поверхности минерала ионных и некомпенсированных ковалентных связей приводит к полной смачиваемости поверхностей твердых компонентов водой. Если при раскалывании обнажаются преимущественно слабые (молекулярные) или сильные, но компенсированные связи, то поверхность минерала смачивается не полностью и в этом случае наблюдается естественная флотируемость минералов.

Молекулы воды могут адсорбироваться на твердой поверхности путем притяжения полярных групп воды электрически заряженными ионами поверхностного слоя минерала в результате межмолекулярного взаимодействия между молекулами воды и молекулами поверхностного слоя минерала, а также путем образования химических соединений по типу водородной и координационной связей.

Чем менее прочны связи на плоскостях раскола минерала, тем сильнее молекула воды притягивается к твердой поверхности, тем более гидратирована и гидрофильна минеральная поверхность. На хорошо смачиваемой поверхности молекулы воды образуют многослойные покрытия.

Структурно-кинетическая теория состояния воды (Я.Н. Френкель, О.Я. Самойлов, В.И. Классен и др.) предполагает возможность гидратации и взаимодействия ионов в водных растворах применительно к жидкой фазе и оборотной воде флотационных пульп. Физико-химические свойства воды определяются ее ионно-молеку-лярным составом.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

Свежая технологическая вода, поступающая на обогатительную фабрику, имеет определенный состав ионов, образовавшихся в результате растворения твердых компонентов материала водоема. Природные воды содержат ионы натрия, кальция, магния, водорода, хлора, анионы углекислоты и сульфат-ионы; в меньшем количестве присутствуют ионы железа, марганца, брома, йода, фтора, тиосульфата; газы: кислород, углекислый, сероводород, азот, метан и др. Состав природных вод разнообразен, содержание в них ионов в различное время года непостоянно.

Рудничные воды в широких пределах содержат катионы тяжелых металлов мг/л: меди 0,3-670; цинка 0,2-500; железа закисного до 3800; железа окисного до 2000. Для воды характерен показатель жесткости: 20 мг/л кальция или 12 мг/л магния (1 мг-экв жесткости). Мягкая вода содержит 1,5-3 мг-экв, а жесткая – до 9 мг-экв жесткости.

Минеральные соединения в какой-то мере растворимы в воде. Вода также содержит неорганические ионы, являющиеся продуктами распада органических веществ: азот представлен нитратным, нитритным или аммонийным; ионы фосфорной кислоты и другие. Большинство растворимых в воде веществ оказывают определенное влияние на результаты флотации, особенно при селекции минералов цветных металлов. В некоторых случаях для улучшения качества воду перед флотацией подвергают кондиционированию. Удаляя избыток ионов кальция или магния, воду «смягчают». При большой кислотности шахтные воды нейтрализуют, добавляя в них щелочь. При недостатке кислорода воду аэрируют с целью улучшения ее окислительно-восстанови-тельного состояния.

Отработанная технологическая во-да имеет иной состав и соответственно – другие технологические свойства, чем свежая вода. Расход технологической воды на обогатительных фабриках неодинаков. Расход свежей технологической воды на большинстве обогатительных фабрик США, перерабатывающих руды цветных металлов – 2,5-3,5 $м^3$ на 1 т руды. На фабриках цветной металлургии СНГ общий расход близок к мировым нормам и не превышает 4 $м^3$ на 1 т руды, а сброс сточных вод в естественные бассейны запрещен или незначителен.

Сбрасываемые воды содержат нерастворимые тонкодисперсные примеси и растворимые вещества. Основными вредными примесями сточных вод являются различные органические и неорганические флотационные реагенты, ионы тяжелых металлов, сульфаты, сульфоксидные ионы и др. Повторное использование сточных вод, разработка мер по снижению или полному прекращению сбросов сточных вод – основная тенденция в мировой обогатительной практике.

Л.В. Миловановым установлено, что при бесконечном возврате в оборот сточных вод содержание накопленных в оборотной воде веществ меняется незначительно. В результате проведения ряда технических решений, выполненных Казмеханобром, Унипромедью, Уралмеханобром, Гин-цветметом, Механобром некоторые крупные обогатительные фабрики (Джезказганская, Алмалыкская, Учалинская, Гайская и др.) переведены на полный водооборот.

Хвостохранилища используют как очистные системы. Твердые частицы, содержащиеся в сточной пульпе, эффективно осаждаются при высоких pH. Труднее осветляются пульпы, содержащие жидкое стекло, при pH, близких к нейтральным. В этом случае применяют активные коагулянты: сульфат закиси

железа, сульфат алюминия (100-600 г на 1 $м^3$ пульпы) в щелочной среде - известь (50-1000 г на 1 $м^3$ пульпы), высокомолекулярные вещества – полиакрильные флокулянты (сепаран, магнафлок, зетаг и др.). Сбрасываемые воды хвостохранилищ должны иметь допустимый pH 6-8,5. По данным Ю.Ю. Лурье при длительном нахождении в хвостохранилище сточных вод наблюдается снижение концентрации цианидов, ксантогенатов, дитиофосфатов, pH среды, разрушение фенолов, крезолов и др. Процессы самоочищения ускоряют: диоксид углерода, кислород воздуха, температура, солнечная энергия, био-химические процессы. Очистку сточных вод от катионов тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, никеля) осу-ществляют гашеной известью, известняком, реже применяют гипохлорит кальция, электрокоагуляцию, электрофлотацию, ионную очистку, электрохимическую обработку и др.

Перевод обогатительных фабрик, перерабатывающих сульфидные медно-цинковые руды, на оборотное водоснабжение оказал влияние на изменение ионного состава оборотной воды, особенно на изменение содержания сульфоксидных ионов. Обогатительные фабрики Урала стали переходить на оборотную воду с конца 50-х гг; в 1970 г. водооборот составлял 40 %, в 1980 более 80 %, причем в основных операциях измельчения и флотации процент использования оборотной воды значительно выше; Учалинской, Гайской, Сибайской до 90 % и 100 %.

Оборотная вода от переработки сплошных сульфидных руд имеет pH 11,5-12,5, высокие содержания сульфоксидных ионов и комплексных соединений. На горно-обогатительных предприятиях оборотная вода формируется за счет жидкой фазы хвостов обогащения (Учалинская, Гайская, Сибайская фабрики) и шахтных вод. На предприятиях, имеющих горно-обогатительное и химико-металлургическое производство, оборотная вода формируется путем смешивания в хвостохранилище сточных вод нескольких цехов: обогащения, медеплавильного, химического (серно-кислотного,суперфосфатного-фабрика ОАО «Святогор»), горного (шахтные воды). Такие оборотные воды имеют низкие значения pH, жесткость и малые содержания сульфоксидов.

Качественный состав жидкой фазы пульпы и сточных вод при использовании свежей и оборотной воды практически одинаков, количественный состав жидкой фазы в случае оборотной воды значительно меняется, что оказывает заметное влияние на результаты флотации.

Важнейшими компонентами оборотной воды, определяющими ее свойства, являются гидроксид-ионы, сульфид ионы и сульфоксидные соединения.

Работами Г.И. Аржанникова, Е.М. Косикова и др. показано, что оборотная вода значительно изменяет скорость окисления сульфидных руд и ионный состав жидкой фазы, что определяется как более низким содержанием активного кислорода в оборотной воде, так и концентрацией ионов восстановителей.

При измельчении руды с оборотной водой содержание сульфоксидных ионов снижается более чем в 3-5 раз, чем на свежей воде. Оборотные воды фабрик содержат, мг/л: кальция-750-1230; меди до 0,5-1,0; цинка до 0,1; железа до 0,5; сульфоксидов до 1400; сульфатов до 2700; хлоридов до 900; органических соединений до 9.

В зависимости от среды и времени года наблюдаются значительные изменения в составе оборотной воды.

При кондиционировании сульфидной руды в течение 2 ч с оборотной водой скорость потребления кислорода снижается при 100 % водообороте в 3 раза в сравнении с 25 % водооборотом.

Ионно-молекулярный состав оборотной воды оказывает влияние на жидкофазные реакции с участием применяемых флотореагентов (ксантогената, дитиофосфата) и на состав, образование и закрепление поверхностных соединений на минералах.

Нами подробно изучен состав жидкой фазы флотационных сульфидных пульп в зависимости от основных технологических факторов: pH, температуры, концентрации подавителей и т.д.

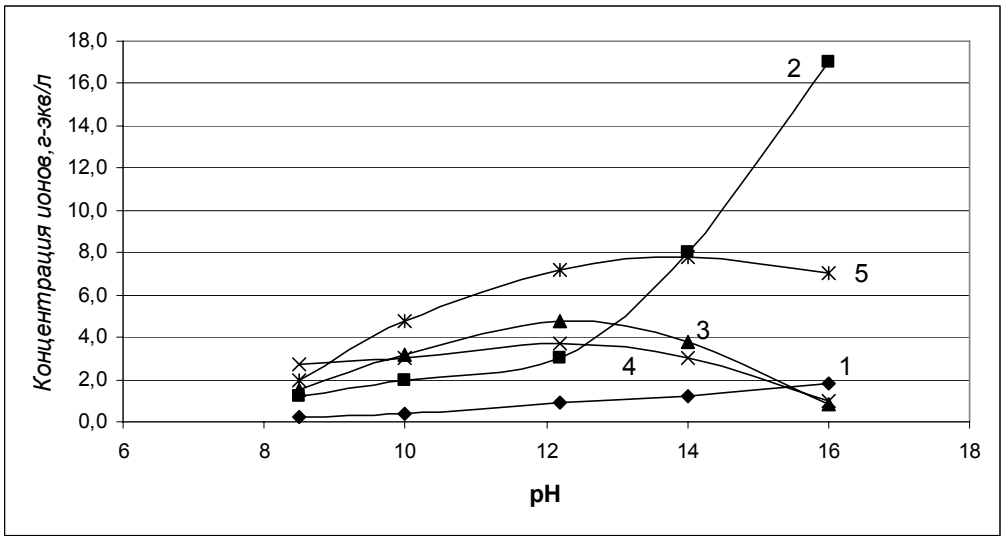
Селективная флотация сульфидных медных и медно-цинковых руд осложняется технологическими особенностями вещественного состава минерального сырья и ионным составом технологических вод. Основные из них: наличие в рудах многообразия медных минералов и модификаций пирита с близкими физико-химичес-кими и флотационными свойствами; тонкая и неравномерная вкрапленность сульфидных минералов цветных металлов друг в друге и в пирите; активное окисление сульфидов; активация катионами тяжелых металлов сфалерита и пирита; высокое содержание других активирующих ионов в жидкой фазе.

Для селективной флотации важны: степень и глубина окисления сульфидных минералов; устойчивость собирателей и подавителей; взаимодействие компонентов жидкой фазы между собой и с поверхностью минералов, с металлическим железом и окисленными его формами; окислительно-восстановительное состояние сульфидной пульпы; состав породных минералов и т.д. Установлено, что основные потери металлов в хвостах флотации вызваны как тонкими свободными минеральными зернами фло-тационной крупности, так и сложными сростками. Большую часть этих потерь можно объяснить несовершенством режимов флотации, изменением физико-химических свойств сульфидных минералов вследствие окислительно-восстановительных процессов, происходящих на поверхности минералов и в объеме жидкой фазы пульпы; отсутствием специальных методов пульпо- и водоподготовки. В результате этого наблюдаются значительные потери цинка в медном концентрате, высокое содержание пирита в медном и цинковом концентратах и ухудшение их качества; высокие потери меди, цинка, благородных металлов с отвальными хвостами и пиритом.

Исследованиями установлены закономерности растворимости и окисляемости сульфидных минералов, зависящих от значений pH среды, крупности зерен минералов, температуры, концентрации кислорода, собирателей, подавителей и т.д. Каждый из этих факторов влияет на изменение ионного состава неодинаково, что в конечном итоге отражается на результатах селективной флотации.

Изучено влияние состава жидкой фазы флотационной сульфидной пульпы, как базового состава, на формирование оборотной технологической воды.

Изучение ионного состава жидкой фазы пульпы показало, что по степени насыщения пульпы продуктами окисления серы сульфиды располагаются в ряду: FeS_2 > $CuFeS_2$ >ZnS> $Cu_{13}AsS_{12}$ >Cu_5FeS_4.



Ионы: 1 – SO_3^{2-}; 2 – S $2O_3^{2-}$; 3 - S $3O_6^{2-}$; 4 - S nO_m^{2-}; 5 - S $^{2-}$ и HS^-

Рис. 1. Концентрация серосодержащих ионов в зависимости от pH при окислении пирита при измельчении

Количественный состав образующихся продуктов окисления серы меняется в зависимости от значений pH среды (рис. 1 и рис. 2), соотношения в рудной пульпе сульфидных и породных минералов, концентрации применяемых подавителей пирита и сфалерита, концентрации кислорода.

С повышением pH в щелочных средах концентрация серосодержа-щих ионов возрастает; в присутствии породных минералов с высокоразвитой поверхностью (например, гипс) концентрация ионов значительно сни-жается. На ионный состав жидкой фазы влияет концентрация применяемых и задаваемых подавителей (сернистый натрий, тиосульфат, суль-фит, диоксид серы), которые изменяют качественный и количественный состав жидкой фазы.

Концентрация тиосульфатного иона в жидкой фазе практически всегда выше концентрации других серосодержащих ионов, за исключением сульфатного иона. При нагревании пульпы до 60 °С концентрация возрастает в несколько раз. Показано, что тиосульфатный ион в растворе и тиосульфатный комплекс на поверхности пирита и других сульфидов является наиболее устойчивым продуктом окисления, оказывающий основное модифицирующее воздействие на депрессию или флотацию сульфидных минералов, что учтено при разработке режима и схемы регулирования и расхода подавителей флотации пирита и сфалерита.

Для стабилизации концентрации тиосульфатных ионов, подавляющих флотацию пирита и сфалерита, предложено регулировать значения pH среды, одновременно дозируя сочетания различных серосодержащих ионов, например, сернистого натрия, сульфита натрия, диоксида серы и других. Роль этих добавок сводится к тому, что обладая большой активностью к кислороду, они поглощают его из раствора, предохраняя тем

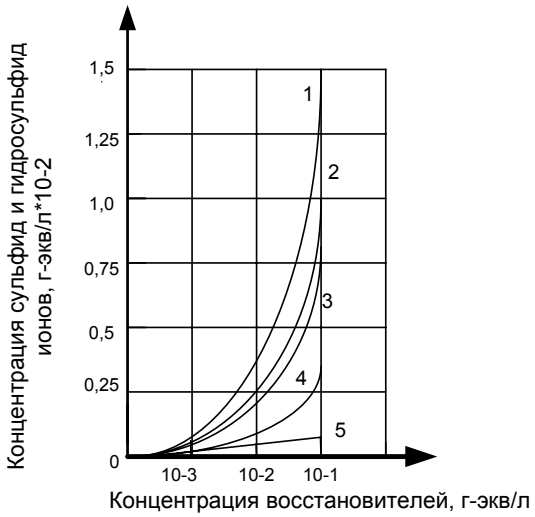


Рис. 2. Влияние восстановителей на концентрацию сульфидных и гидросульфидных ионов при измельчении пирита в 1 н. растворе щелочи, время измельчения в опытах 40 мин, концентрация сульфида натрия $5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л: *1* - NH_4HSO_3; *2* - $NaHSO_3$; *3* – Na_2SO_3; *4* – $ZnSO_4$; *5* - $Na_2S_2O_3$

самым от окисления тиосульфат- и сульфид-ионы; при этом сами они частично окисляются до сульфат-ионов, а часть их восстанавливается до тех же тиосульфатных ионов.

Применяемые подавители – модификаторы при флотационной концентрации образуют комплекс сульфоксидных ионов, продолжительность существования которых зависит от pH среды. Солевой состав жидкой фазы, формируемый как вследствие окисления сульфидов, так и в связи с применением модификаторов, изменяет окисляемость сульфидов и ионный состав, в частности снижая скорость окисления пирита или повышая ее и изменяя концентрацию продуктов окисления.

Модификаторы по силе воздействия на снижение скорости окисления пирита располагаются в следующий ряд: цианид, тиосульфат, сульфит, сульфид, диоксид. Для других сульфидных минералов действие модификаторов неоднозначно, что также использовано при разработке режима селективной флотации медно-цинко-вых, медно-пиритных, цинково-пиритных продуктов. Подбирая оптимальные значения pH и необходимые сочетания подавителей, можно достичь благоприятного соотношения концентраций депрессирующих ионов, при которых происходит успешное разделение сульфидов.

В разработке реагентного режима, стабилизирующего ионный состав, принято два основных направления:

- подбор сочетания различных собирателей и подавителей и системы их дозирования;
- снижение в жидкой фазе пульпы активирующих катионов, например, меди.

Выбор направлений подтвержден термодинамическими расчетами окислительно-восстановительных систем сульфидных пульп.

Установлено: при pH 4-6 наиболее устойчивы биосульфит-ионы, которые появляются в растворе при применении модификаторов: сульфит натрия, тиосульфат натрия, диоксид серы; при pH 6-8 высокие восстановительные свойства проявляют сульфит-ионы, образующиеся в растворе тех же модификаторов; при pH > 10 большую устойчивость имеют тиосульфат-ионы, которые образуются при применении сернистого натрия и тиосульфата натрия.

Использование одного из указанных модификаторов в сочетании с каким-либо другим стабилизирует ионный со-

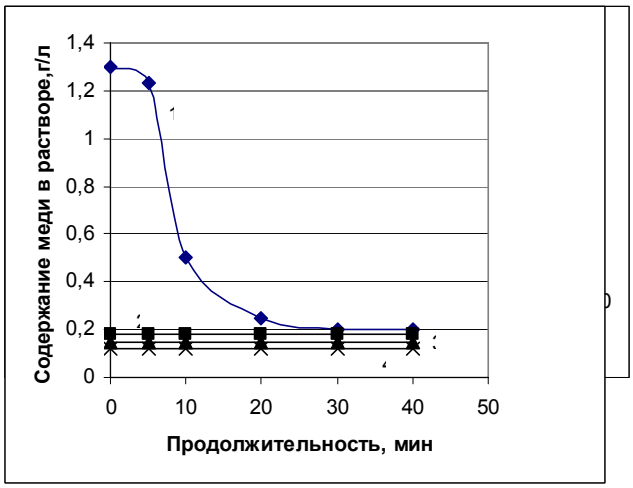


Рис. 3. Содержание меди в растворе в зависимости от продолжительности измельчения коллективного кон-центрата (pH≈10): 1 - без измельчения; 2,5 – 10 мин; 3,6- 20 мин; 4,7- 30 мин.

став; так, например, биосульфит натрия депрессирует пирит и сфалерит в присутствии сернистого натрия и цинкового купороса; при этом остаточная концентрация подавляющих сульфидных, гидросульфидных и тиосульфатных ионов выше, чем с сульфитом натрия.

Установлено, что для достаточно полной десорбции собирателя с частиц коллективного концентрата, концентрация депрессирующих ионов должна быть не менее 100-200 мг/л, при которой в последующей флотации минералов меди пирит и сфалерит достаточно успешно подавляется цинковым купоросом; отработаны оптимальные условия и точки дробного дозирования подавителей.

Для изучения способов и механизма снижения концентрации меди в жидкой фазе, активирующей сфалерит, разработаны условия стабилизации ионного состава и интенсификации режима селекции сульфидных минералов:

- оптимальный режим кондиционирования пульпы при измельчении и флотации на основе исследования электрохимического взаимодействия контактирующей пары, например, пирит-измельчающая среда, в результате которого происходит изменение электродного потенциала пирита, скорости его окисления и флотации;

- способ электрохимического оса-ждения катионов меди с применением органического модификатора и селективного собирателя;

Флотационными исследованиями показано, что рекомендованные режимы позволяют получить высокие результаты селективной флотации (качество концентратов и извлечение цветных металлов).

Исследовано влияние расхода депрессоров сульфидных минералов (рис. 3) и продолжительности кондиционирования (рис. 4) на концентрацию катионов меди в жидкой фазе.

Установлено: с повышением концентрации и температуры раствора подавителя минералов переход катионов меди в жидкую фазу возрастает; в присутствии металлического железа, с ростом pH в слабокислой и щелочной средах, с увеличением соотношения минералов породы и сульфидов концентрация катионов меди в жидкой фазе снижается.

Выводы

Стабилизация ионного состава жидкой фазы сульфидной пульпы на практике возможна:

Во-первых, регулированием значений pH среды в щелочной области, от которых зависит окислительно-восстановительное состояние жидкой фазы и

состав поверхностных пленок на сульфидах;

Во-вторых, подбором соотношения основного и дополнительного подавителей, их расходов и схемы дозирования;

В-третьих, продолжительностью кондиционирования пульпы перед флотацией и в доизмельчении сульфидных продуктов;

В-четвертых, продолжительностью и температурой окислительного кондиционирования;

В-пятых, шихтовкой коллективных продуктов в определенном соотношении породных и сульфидных минералов.

Рис. 4. Содержание меди в растворе в зависимости от продолжительности измельчения халькозина (2,4) и смеси халькозина с сфалеритом (1,3); 3,4-металлическая мельница; 1,2-фарфоровая мельница

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Милованов Л.В.* Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1971, 157 с.
2. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974, 134 с.
3. *Классен В.И., Мокроусов В.А.* Введение в теорию флотации. Москва, Госгортехиздат, 1959, 636с.
4. *Чантурия В.А., Лунин В.Д., Куклашева Т.В.* Некоторые закономерности влияния предварительного окисления рудной пульпы на процесс флотационного поведения медных и никелевых минералов. В кн. комплексная переработка сульфидных, фосфатных руд и угля. – М.: Наука, 1981, с. 15-29.
5. *Бочаров В.А., Рыскин М.Я.* Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов. – М.: Недра, 1993, 287с.
6. *Игнаткина В.А., Стрижко В.С., Шехирев Д.В.* Очистка водных растворов от ионов кобальта, никеля, меди, цинка реагентом диалкилдитиокарбаматом // Изв. Вузов. Цв. металлургия, 1999, №1, с.12-16

Коротко об авторах

Бочаров В.А., Игнаткина В.А. – МИСиС,
Видуецкий М.Г. – «Уралмеханобр».