Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, том XXXII, вып. 3, 1956 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРНИСТОГО НАТРИЯ И КСАНТАТОВ С МАЛАХИТОМ [1]

Доц. *Г А. Осолодков*

Результаты флотации окисленных медных руд при заданном минералогическом составе определяются главным образом выбранными условиями предварительной сульфидизации руды. Сознательное управление этой операцией на фабрике требует четких представлений о кинетике процесса взаимодействия растворимых сульфидов и карбонатов меди, о влиянии сульфидного слоя на минералах на последующий процесс взаимодействия их с ксантатами и т. д.

Детальными исследованиями процесса сульфидизации, проведенными в лаборатории общей и физической химии Ленинградского горного института, на примере малахита были охарактеризованы: 1) кинетика взаимодействия растворимых сульфидов и малахита; 2) влияние электролитов на процесс сульфидизации; 3) кинетика взаимодействия ксантатов и малахита — натурального и сульфидизированного; 4) флотация малахита при использовании различных сульфидизаторов и т. д.

Результаты исследования представляют интерес для промышленной флотации руд, содержащих окисленные минералы, так как процессы взаимодействия таких минералов и флотационных реагентов не получили еще достаточного освещения в литературе.

1. Исходные материалы и методика анализа растворов

Все опыты проводились над чистым малахитом. Небольшим числом опытов испытаны также и другие карбонаты тяжелых металлов и хризоколла.

Чистота минералов устанавливалась химическим анализом, качественно оценивалась по изменению удельной электропроводности воды после 30-минутного перемешивания ее с измельченным материалом при отношении Т : Ж = 1 50. Начальная электропроводность воды, применявшейся в этих и других опытах, составляла 1,4—2,5 10^{-6} $ом^{-1}см^{-1}$.

Результаты химического анализа средних проб и измерений электропроводности суспензий минералов приведены в табл. 1.

Как показывают данные таблицы, в случае хризоколлы и особенно церуссита электропроводность воды значительно возрастает. Это свидетельствует о некотором загрязнении проб этих минералов легко растворимыми веществами, что учитывалось в дальнейшем при анализе результатов кондуктометрии.

Подготовка минералов свелась к дроблению на валках (или в фарфоровой ступке) до 48 меш и рассеву на ситах на фракции по крупности. При работе с материалом — 200 меш нижний диаметр зерен уста-

[1] Работа проведена под руководством проф. К. Ф. Белоглазова.

Таблица 1

Результаты анализа средних проб минералов

Минералы	Содержание металла %	Потери при прокаливании %	Нерастворимый остаток %	Степень чистоты минерала, % от теоретического содержания металла	Приращение удельной электропроводности воды после перемешивания (18°) $ом^{-1}$ $см^{-1}$ 10^6
Малахит	57,60	27,80	0,85	~100	1,5—1,3
Азурит	55,25	30,43	1,10	~100	1,6
Церуссит	73,10	17,10	2,54	94	17,0—15,0
Смитсонит	51,60	35,10	1,12	99	3,3—3,0
Хризоколла	18,10	—	60,80	—	6,0—5,2

навливался статическим отмучиванием. Материал после мокрой классификации не сушился и сохранялся под водой. Навески для опытов отбирались путем взвешивания материала с водой при постоянном объеме пульпы с точностью до ±5% (по сухой навеске).

Ксантаты — этиловый и изоамиловый — очищались многократной перекристаллизацией. Степень чистоты приготовленных препаратов устанавливалась потенциометрическим анализом: этилксантат 99,8%; изоамилксантат 99,4%.

Сульфид натрия — кристаллический, химически чистый. Как показал анализ препарата, содержание девятиводного сульфида натрия 97%, остальное — сульфиты и другие продукты окисления Na_2S.

Гидросульфид натрия готовился длительной продувкой сероводородом концентрированных растворов Na_2S. Состав раствора при продувке контролировался потенциометрическим титрованием.

При исследовании процесса сорбции карбонатами тяжелых металлов концентрация ксантатов и сульфидизаторов в растворе определялась потенциометрическим титрованием сулемой с ртутным электродом. Этот метод анализа [7] позволил определять концентрации реагентов даже в очень разбавленных растворах в присутствии сульфитов, тиосульфатов, соды, едкого натра и других электролитов при очень малой затрате времени. Погрешность определений для очень разбавленных растворов составляла 5%, а для более концентрированных — 2—3% от определяемой величины.

2. Сульфидизация малахита растворимыми сульфидами

Процесс сульфидизации малахита и других карбонатов тяжелых металлов исследовался по кинетике взаимодействия минералов и растворимых сульфидов. Скорость взаимодействия оценивалась по убыли сульфидизатора из раствора и изменению электропроводности суспензий минералов во времени. Метод кондуктометрии использован также для качественной и количественной характеристик растворимых продуктов сорбции сульфидизаторов. Переменными факторами в опытах являлись: расход сульфидизатора, плотность суспензий, крупность порошков минералов, добавки различных электролитов и т. д. Наиболее детально в качестве сульфидизатора испытан сернистый натрий, в подчиненном числе опытов — сероводород. Опыты проводились при низкой плотности суспензии для сохранения количества жидкого на единицу поверхности сульфидизируемого минерала, соизмеримого с производственным для

случая флотации бедных окисленных руд. Все растворы реагентов готовились на дистиллированной воде, лишенной воздуха кипячением. Разбавленные растворы Na_2S возобновлялись через несколько часов, исходные, более концентрированные (1-н. и выше), служили в течение 2—5 дней.

Кинетика взаимодействия сернистого натрия и малахита

Навеска минерала определенной крупности, тщательно отмытая от шламов, заливалась разбавленным раствором сернистого натрия заданной концентрации, и суспензия перемешивалась в течение определенного промежутка времени без доступа воздуха в закрытой колбе (колба заливалась раствором до пробки). Концентрация сульфида натрия в слитом с навески минерала растворе устанавливалась тотчас же потенциометрическим титрованием. Для каждого выбранного времени взаимодействия использовалась отдельная навеска минерала.

Кинетику сульфидизации малахита крупностью 150—200 меш при различных начальных концентрациях сернистого натрия и постоянном отношении Т : Ж характеризуют данные табл. 2 и рис. 1.

Таблица 2

Кинетика сульфидизации малахита при различных концентрациях сернистого натрия

Крупность малахита 150—200 меш
Т : Ж = 1:50
Температура 16—18°

Продолжительность сульфидизации мин.	Концентрация Na_2S в растворе, *мг/л*						
0 (исходный раствор)	55	140	290	620	915	1390	1640
2	Следы	22	108	402	555		1120
5	—	Следы	47	185	416	—	1000
15		—	13	168	—	460	662
30			Следы	76	247	300	270
60			—	5	107	42	Следы

При принятых условиях сульфидизации малахит оставался зеленым при концентрациях Na_2S — 60 и 140 *мг/л*, темнел при концентрациях Na_2S — 300 и 600 *мг/л* и становился темным и даже черным при более высоких концентрациях сульфидизатора. Сходная картина наблюдалась и в опытах сульфидизации при различном отношении Т : Ж. Чем ниже содержание твердого в суспензии, тем интенсивнее, при прочих одинаковых условиях, потемнение малахита. Сульфидизирующие растворы, слитые с навесок, во всех случаях оставались прозрачными, но приобретали окраску от светложелтой (цвет слабого чая) до темно-коричневой, в зависимости от начальной концентрации Na_2S, отношения Т : Ж и продолжительности сульфидизации.

Как видно из приведенных данных, в испытанном диапазоне расходов Na_2S, охватывающем концентрации, принятые в практике флотации медных окисленных руд, взаимодействие сульфида натрия и малахита протекает со значительной скоростью и до полного исчезновения Na_2S из раствора. На значительную скорость взаимодействия Na_2S и малахита указывают также Б. А. Давидович и Н. М. Лубман [4].

Абсолютная величина сорбции Na_2S зависит не только от удельного расхода, но и от концентрации сульфидизатора (рис. 2). При одинаковом удельном расходе сернистого натрия количество его, прореагировавшее

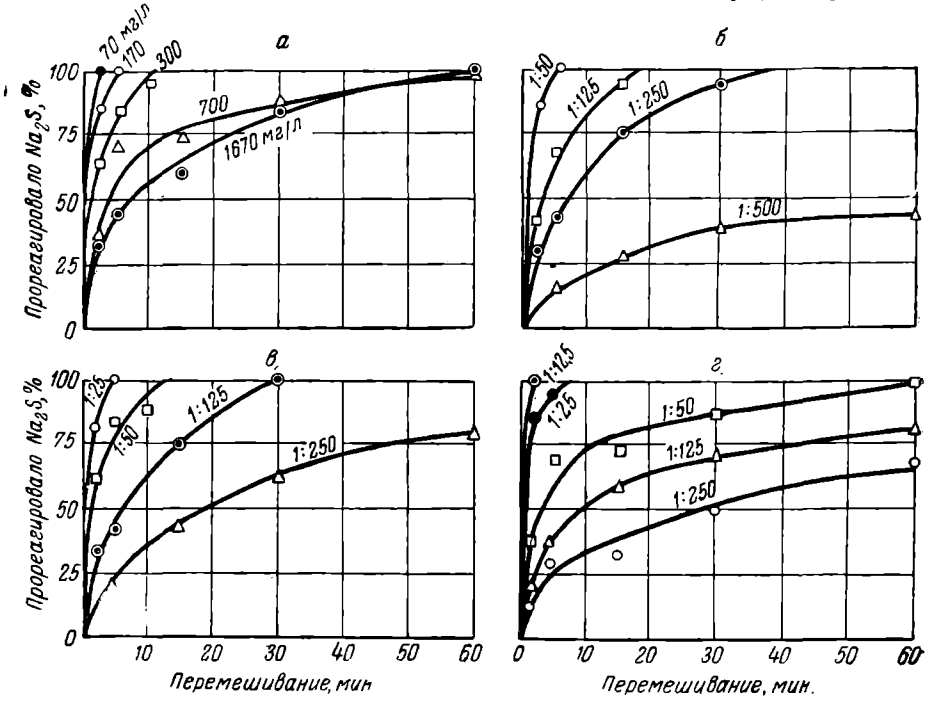


Рис. 1. Взаимодействие Na_2S и малахита:

а — при различных расходах Na_2S; *б*, *в*, *г* — при различных значениях Т : Ж и расходах Na_2S, соответственно равных 140, 300 и 620 *мг/л*. Крупность 150—200 меш

с малахитом за данный промежуток времени, возрастает с повышением начальной концентрации Na_2S.

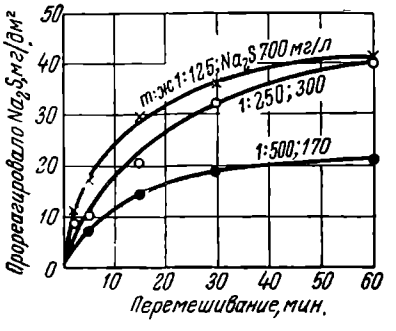


Рис. 2. Взаимодействие Na_2S и малахита при одинаковых удельных расходах Na_2S (49,1 *мг/дм²*)

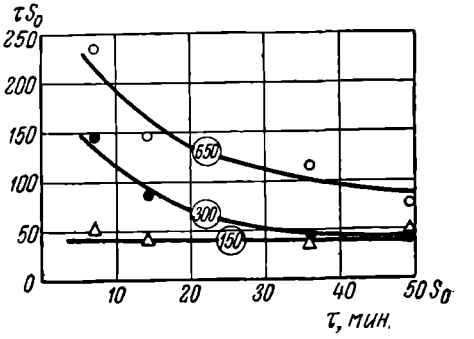


Рис. 3. Влияние сульфидного слоя на малахите на кинетику взаимодействия малахита с сернистым натрием:

τ — период полураспада; S_0 — поверхность малахита. Числа в кружках — начальная концентрация Na_2S (*мг/л*)

Как известно, гетерогенная химическая реакция при постоянной открытой поверхности твердой фазы протекает во времени как реакция первого порядка, и значение произведения τS_0 (период полураспада и поверхность твердой фазы) остается постоянным при различных на-

чальных концентрациях реагирующего вещества. Если поверхность минерала с течением реакции уменьшается за счет покрытия частиц изолирующим слоем, т. е. образовавшийся на минеральных частицах слой продуктов взаимодействия уменьшает скорость диффузии растворенного вещества к поверхности частиц, то порядок реакции повышается и произведение τS_0 меняется с изменением C_0 (табл. 3, рис. 3).

Таблица 3

Произведение τS_0 по результатам опытов сульфидизации малахита

Т : Ж=1 : 50. Температура 16—18°

C_0 мг/л	τS_0 при S_0, дм²			
	7,2	14,4	36,0	49,6
140	—	—	36	—
150	50	39,6	36,4	49,6
300	144; 144	87	53; 43,5	49,6
650	235	144	115	79,5; 74
965			—	235
1390			288	—
1640			342	

Полученные опытами значения τS_0 показывают, что для малых C_0 (140—150 *мг/л*) произведение τS_0 независимо от C_0 остается величиной одного порядка (расхождения объясняются погрешностями, неизбежными при определении τ и величины поверхности). Следовательно, при малых концентрациях раствора сульфида натрия или малом Ж : Т, поверхность реагирует одинаково энергично до полного израсходования сульфидизатора. При повышенных концентрациях Na_2S или малом значении поверхности (высокая крупность материала, малое содержание минерала в пульпе) реакционная способность поверхности убывает во времени. Для сравнения небольшим числом опытов охарактеризована кинетика взаимодействия Na_2S и некоторых других карбонатов тяжелых металлов — азурита, церуссита и смитсонита (табл. 4, рис. 4).

Таблица 4

Кинетика сульфидизации карбонатов тяжелых металлов сернистым натрием

Крупность 200 — 300 меш
Отношение Т : Ж для малахита 1 : 50
Навески остальных карбонатов пропорциональны удельному весу
Температура 16—19°

Продолжительность сульфидизации мин.	Малахит	Азурит	Церуссит	Смитсонит
	Na_2S в растворе, мг/			
0	297	295	286	297
2	65	164	242	271
5	Нет	153	170	244
10	—	84	—	—
30		Нет	160	200

Опыты показали, что взаимодействие Na_2S с азуритом протекает так же, как с малахитом, — до полного исчезновения сульфида натрия

из раствора, но с меньшей скоростью. Наблюдаемое различие в кинетике сульфидизации обоих карбонатов меди объясняется, повидимому, более высокой плотностью сульфидного покрова на азурите. Наибольшая плотность сульфидного покрова на обрабатываемом минерале достигается, при принятых условиях опытов, на церуссите, так как взаимодействие его с Na_2S практически быстро прекращается, несмотря на

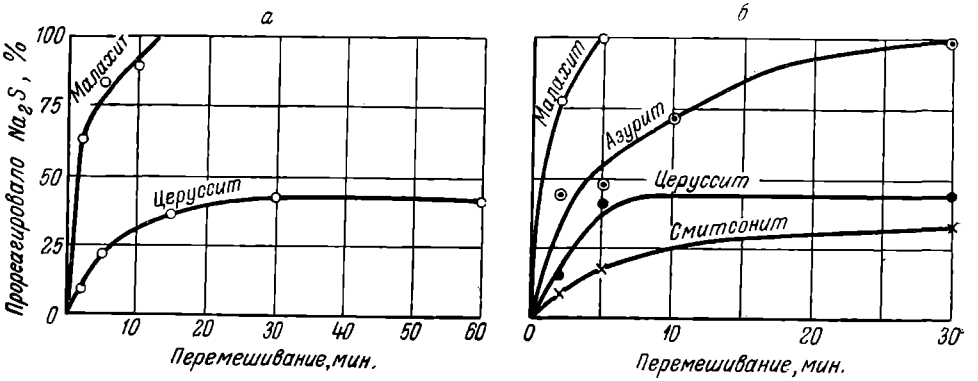


Рис. 4. Взаимодействие Na_2S и карбонатов:

а — крупность 150—200 меш; *б* — 0,074—0,05 *мм*. Т : Ж для малахита 1 50. Навески остальных минералов пропорциональны удельному весу; Na_2S 300 *мг/л*

наличие в растворе еще значительных количеств сульфидизатора. Процесс же сульфидизации смитсонита протекает крайне вяло.

К таким же выводам приводят и результаты последовательной сульфидизации карбонатов. В этих опытах одна и та же навеска минерала

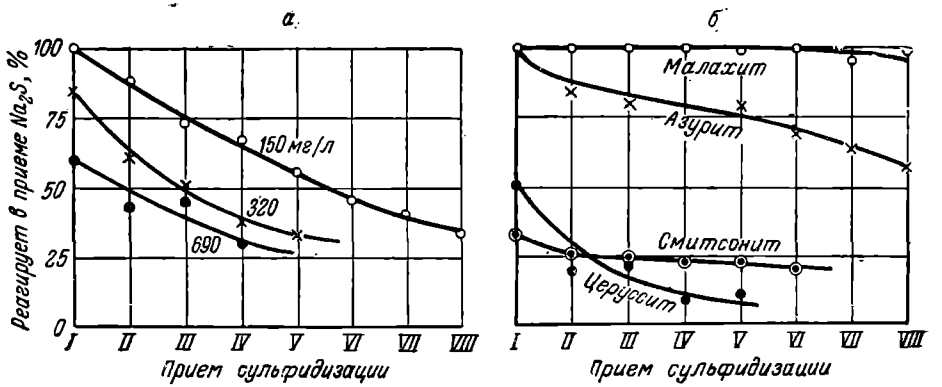


Рис. 5. Последовательная сульфидизация карбонатов:

а — малахита крупностью 150—200 меш при различных расходах Na_2S; *б* — карбонатов крупностью 0,074—0,05 *мм* при постоянных расходах Na_2S — 170 *мг/л*. Т : Ж для малахита 1 : 50. Навески остальных карбонатов пропорциональны удельному весу. Продолжительность перемешивания в приеме 10 мин.

последовательно обрабатывалась несколько раз растворами Na_2S одной концентраций.

Опыты последовательной сульфидизации малахита проведены при одинаковой во всех приемах обработки продолжительности перемешивания, равной 10 мин. Такие же опыты выполнены и над остальными карбонатами, причем навески различных карбонатов и здесь отбирались пропорционально удельному весу. Отношение Т Ж малахита 1 50 (рис. 5).

При малых удельных расходах Na_2S и последовательной сульфидизации реакционная способность малахита почти не изменяется. Замедление скорости взаимодействия Na_2S и малахита, вызванное возрастающей плотностью сульфидного покрова на минерале, наблюдается лишь при повышенных удельных расходах сульфидизатора. По возрастающей плотности сульфидного покрова, образующегося при одинаковых условиях сульфидизации, испытанные карбонаты располагаются в следующий ряд: малахит, азурит, церуссит. Реакционная способность смитсонита при последовательной сульфидизации почти не изменяется. Количества Na_2S, прореагировавшие с минералом в каждом приеме сульфидизации, остаются практически постоянными.

В заключение приводятся данные, характеризующие кинетику сульфидизации бедной окисленной руды (табл. 5).

Таблица 5

Кинетика сульфидизации окисленной медной руды

Крупность измельчения руды 70—80% — 200 меш. Т : Ж = 1 : 4. Вода балхашская

Продолжительность перемешивания, мин.	Na_2S в растворе, *мг/л*	
0	~500	~1250
2	350	775
5	216	336
10	80	120
15	2	16
20	Нет	Следы

Примечание. Перед анализом пульпа для осветления несколько минут отстаивалась, поэтому действительные концентрации сернистого натрия в растворе, возможно, несколько больше вышеприведенных.

Опыт сульфидизации бедной окисленной руды дал результаты, хорошо согласующиеся с данными, полученными для чистых минералов.

Растворимые продукты взаимодействия Na_2S и малахита

Для оценки концентрации растворимых продуктов взаимодействия сернистого натрия и малахита применялся кондуктометрический метод анализа [1].

Измерение электросопротивлений растворов производилось в специально сконструированном приборе (рис. 6). Источником переменного тока служил высокочастотный генератор. Навеска минерала, тщательно отмытая от шламов, помещалась в колбу с электродами, которая до пробки заливалась раствором электролита известной концентрации. Для перемешивания суспензии минерала в растворе электролита колба медленно вращалась. Через определенные промежутки времени с помощью мостика Уитстона определялось электросопротивление раствора. Во время измерения перемешивание суспензии прекращалось (на 10—15 сек.). Электросопротивление исходных растворов с точностью до

[1] Этот метод с успехом был использован лабораторией физической химии Ленинградского горного института для оценки кинетики взаимодействия жирных кислот и апатита [2].

±0,5% определялось перед заполнением прибора в другом сосуде. Для первых приемов перемешивания найденная таким путем электропроводность исходных растворов уменьшалась на 1,5% (учет воды в навеске минерала). Измерение электросопротивлений растворов производилось при комнатной температуре (16—19°). Для приведения результатов измерения к 18° температурный коэффициент подвижности ионов, колеблющийся в этом интервале температур от 1,5 до 2,4% на один градус, принят равным 2,0%. Температурный коэффициент емкости, равный 0,21% на один градус, из-за малости в расчет не принимался. Величина возможных ошибок от температурных поправок при определении электропроводности растворов, судя по специальным измерениям, не превышала 1,25%.

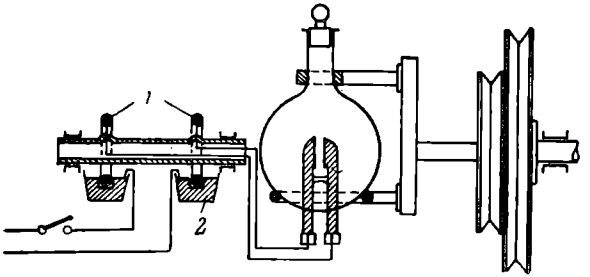


Рис. 6. Схема прибора для измерения электросопротивления суспензий минералов в растворах электролитов:
1 — кольцевые контакты; *2* — ртуть

Отдельными опытами установлено, что электропроводность разбавленных растворов сернистого натрия при перемешивании с инертным материалом (мелкое стекло) изменялась в течение опыта крайне незначительно — не более чем на 1%. Поэтому все изменения электропроводности суспензий карбонатов, наблюдавшиеся в опытах, можно объяснить взаимодействием минералов с сульфидизаторами.

Расчет концентрации веществ по изменению удельной электропроводности суспензии при взаимодействии Na_2S и карбонатов ввиду сложного ионного состава растворов труден и мало надежен. Для перехода от найденной электропроводности суспензий карбонатов к концентрациям веществ были измерены электропроводности растворов, содержащих переменные количества Na_2S, NaOH и Na_2CO_3. Испытуемые растворы готовились из более крепких так, чтобы сумма грамм-эквивалентов этих электролитов в единице объема была всегда одинаковой и отвечала начальной нормальности Na_2S при последующих экспериментах.

Как показывают данные табл. 6, где сопоставлены результаты измерений электропроводности моноэлектролитных растворов с данными других авторов, относительная электропроводность моноэлектролитных растворов хорошо согласуется с литературными данными. Электропроводности бинарных растворов, содержащих попарно Na_2S, Na_2CO_3 и NaOH, графически представлены на рис. 7 Электропроводность растворов выражена по отношению к электропроводности раствора Na_2S, которая принята за 1000 [1].

[1] Значение удельных электропроводностей тройных растворов в тексте не приводятся.

Таблица 6

Удельные электропроводности исходных разбавленных растворов

Электролит	Концентрация, *мг-экв/л*	Удельная электропроводность (18°) $ом^{-1}$ $см^{-1}$ 10^4		Относительная удельная электропроводность	
		по измерениям других авторов [9]	по нашим измерениям	по измерениям других авторов [9]	по нашим измерениям
NaOH	4,12	8,36	8,06	1300	1310
Na_2S	4,12	6,43	6,15	1000	1000
Na_2CO_3	4,12	4,24	4,17	659	678

Результаты измерений электропроводности суспензий карбонатов в растворах Na_2S представлены на рис. 8. Для удобства сравнения полученных результатов электропроводность суспензий здесь также выражена в частях первоначальной, принятой за 1000.

При втором и третьем приемах сульфидизации взятых навесок карбонатов растворами Na_2S этой же концентрации характер изменения электропроводности суспензий во времени для малахита, азурита и смитсонита оказался аналогичным показанному на рис. 8. Электропроводность же суспензии церуссита при втором и третьем приеме сульфидизации практически не изменилась по сравнению с первоначальной. В табл. 7 приведены данные, характеризующие только исходные конечные растворы всех трех приемов сульфидизации.

Таблица 7

Удельные электропроводности исходных и конечных растворов при сульфидизации карбонатов сернистым натрием

Карбонат	Удельная электропроводность (18°), $ом^{-1}$ $см^{-1}$ 10^4			Относительная удельная электропроводность растворов после перемешивания		
	прием сульфидизации					
	I	II	III	I	II	III
Церуссит	6,95	7,09	7,09	947	1010	1010
Малахит	7,81	7,82	7,84	946	968	969
Азурит	7,99	8,17	8,15	894	892	894
Смитсонит	7,77	7,81	7,84	844	909	910

При кондуктометрии суспензий, помимо измерений электропроводности, в конечных сульфидизирующих растворах определялись также остаточные концентрация Na_2S и величина pH (табл. 8).

Колориметрические измерения pH оказались возможными только для растворов третьего приема сульфидизации, так как первые два раствора были окрашены. Измерения показали, что уменьшение pH растворов в третьем приеме сульфидизации в случае малахита и азурита достигают 0,2—0,3 при начальном значении pH, равном 11,6. Для церуссита и смитсонита величина pH растворов в третьем приеме не отличалась от первоначальной.

Таблица 8

Концентрация Na_2S в исходных и конечных растворах при сульфидизации карбонатов

Карбонат	Na_2S в растворах, *мг/л*				Прореагировало Na_2S, % от начального		
	исходный раствор	раствор после перемешивания с карбонатом					
		прием сульфидизации					
		I	II	III	I	II	III
Церуссит	149	115	135	149	22,8	9,5	0
Малахит	156	Нет	Нет	Нет	100	100	100
Азурит	166	»	»	Следы	100	100	100
Смитсонит	156	88	120	142	43,6	23,0	8,8

В связи с тем, что в конечных растворах, полученных при сульфидизации малахита и азурита, сернистый натрий уже отсутствует, для

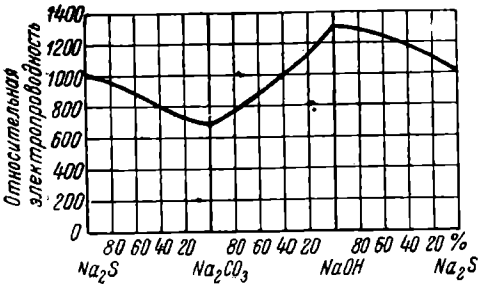


Рис. 7. Относительная электропроводность бинарных растворов

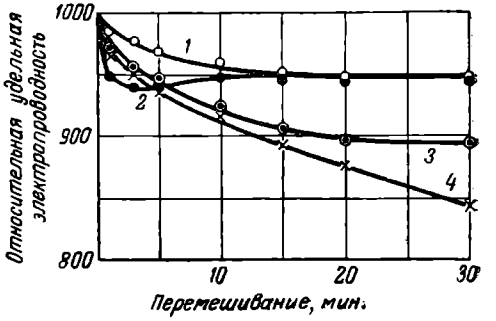


Рис. 8. Изменение электропроводности растворов при взаимодействии Na_2S и карбонатов:

1 — малахита; *2* — церуссита; *3* — азурита; *4* — смитсонита. Крупность 150—200 меш. Для малахита Т : Ж = 1 : 50. Навески остальных карбонатов пропорциональны удельному весу Na_2S 170 *мг/л*

оценки состава этих растворов могут быть использованы данные, характеризующие электропроводности двойных растворов (см. рис. 7). Эти данные пригодны также и для анализа растворов, полученных при других карбонатах.

Количества Na_2CO_3 и NaOH в конечных сульфидизирующих растворах установлены по величине изменения электропроводности растворов с помощью диаграммы, характеризующей удельную электропроводность бинарных систем (табл. 9).

С целью проверки данных табл. 9 химическим анализом определена концентрация CO_2 в конечных растворах при сульфидизации малахита [1].

[1] При определении CO_2 раствор, слитый с порошка малахита, осветлялся добавкой $Al_2(SO_4)_3$ и фильтровался. Сульфит и тиосульфат окислялись несколькими миллилитрами раствора $KMnO_4$. Большой объем (0,5 *л*) подготовленного таким путем раствора подкислялся 40—50 *мл* крепкой H_2SO_4 и длительное время продувался воздухом, лишенным CO_2 (промывка в крепких растворах NaOH и $Ba(OH)_2$). Выделяющаяся двуокись углерода при продувке конечных сульфидизирующих растворов поглощалась растворами $Ba(OH)_2$ с большими количествами $CaCl_2$. Количества образовавшегося карбоната бария определялись титрованием поглотительной смеси слабым раствором HCl (титрование по каплям и на холоду) с двумя индикаторами.

Таблица 9

Концентрации Na_2CO_3 и NaOH в конечных сульфидизирующих растворах по данным кондуктометрии

Карбонат	NaOH			Na_2CO_3		
	% от грамм-эквивалентов в исходном растворе					
	прием сульфидизации					
	I	II	III	I	II	III
Церуссит	—	—	—	20	—	—
Малахит	50	54	54	50	46	46
Азурит	40	40	40	60	60	60
Смитсонит	—	—	—	50	35	35

Количества Na_2CO_3 в конечных растворах сернистого натрия, указаны в табл. 10.

Таблица 10

Концентрация Na_2CO_3 в конечных сульфидизирующих растворах по данным химического анализа

Na_2S		Na_2CO_3	
в исходном растворе, *мг/л*	во взятом объеме конечного раствора *мг-экв*	найдено, *мг-экв*	от Na_2S, %
170	2,1	0,9	45
330	4,3	1,8	40
670	8,5	3,6	40

Результаты этих определений повторяют данные кондуктометрического анализа. Полученным количествам NaOH и Na_2CO_3, согласующимся с колориметрическим измерением pH растворов, отвечают уравнения реакции двойного обменного разложения Na_2S и карбонатов. Например, для малахита

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2Na_2S = 2CuS + Na_2CO_3 + 2NaOH.$$

По аналогичным уравнениям протекает реакция и с другими карбонатами.

Механическая устойчивость сульфидного слоя на малахите

Как отмечалось выше, растворы при сульфидизации малахита сернистым натрием получались окрашенными. Фильтрация сульфидизирующих растворов после опыта даже при использовании фарфорового фильтра (диаметр пор 0,16 μ) не давала бесцветных фильтратов. Длительное центрифугирование почти не изменяло окраски раствора. Коллоидный характер частиц, окрашивающих раствор, хорошо диагностировался по эффекту Тиндаля.

Для определения состава коллоидных частиц в растворе проведен в большом масштабе опыт сульфидизации малахита (Na_2S—330 *мг/л*,

Т Ж = 1 50, объем жидкого — 2 *л*). После 20-минутного перемешивания сульфидизирующий раствор слит и осветлен добавкой нескольких миллилитров концентрированного раствора $CaCl_2$. Анализ осадка, промытого на фильтре раствором $CaCl_2$, показал Cu 0,3086 и S 0,1368 *мг*. Таким образом, состав осадка отвечает составу ковеллина. Количество сульфида меди, найденное анализом раствора, составило примерно 55% от прореагировавшего Na_2S.

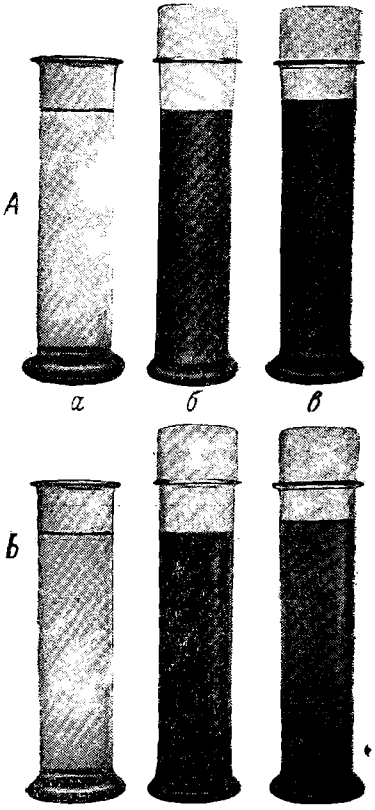


Рис. 9. Раствор коллоидного сульфида меди при сульфидизации малахита раствором Na_2S:

а — исходный; *б* — после сульфидизации при начальной концентрации Na_2S 330 *мг/л*; *в* — то же при начальной концентрации Na_2S 3300 *мг/л*. Т Ж = 1 : 50. *А* — тотчас после опыта; *Б* — через 12 час.

При малых расходах Na_2S образующийся коллоидный раствор чрезвычайно устойчив, при высоких же расходах коагулирует через несколько часов (рис. 9). Крепкий раствор за 12 час., как видно на рис. 9, *Б*, почти полностью выделил коагулированный сульфид меди.

Для оценки количества коллоидного сульфида меди в растворе при сульфидизации малахита с различными расходами Na_2S использован колориметрический метод анализа (табл. 11) [1].

Переход сульфида меди в коллоидный раствор, как видно из табл. 11, несколько отстает от взаимодействия Na_2S и малахита, повидимому, за счет продолжающейся во времени диспергации сульфидного слоя на малахите. Возможно также, что изменяется степень дисперсности коллоида во времени, что и вносит неизбежную при колориметрировании систематическую ошибку.

Количества коллоидного сульфида меди в растворе определены также при последовательной сульфидизации малахита сернистым натрием (табл. 12).

Анализ растворов при последовательной сульфидизации малахита при концентрации Na_2S 70 *мг/л* показал отсутствие Na_2S в конечном растворе во всех пяти приемах сульфидизации.

Различие в количествах коллоидного сульфида меди, появляющихся в растворе, наблюдается только при первых приемах сульфидизации. В каждом последующем приеме концентрация коллоидной CuS понижается, но сохраняется в соответствующих растворах примерно одинаковой при всех испытанных концентрациях сернистого натрия. Таким образом, применение

[1] Количества сульфида меди определялись сравнением окрасок испытуемого раствора и раствора, полученного при сульфидизации малахита. Содержание CuS в этом стандартном растворе определено химическим анализом. Содержание коллоидного сульфида меди в сульфидизирующих растворах, кроме того, оценивалось по интенсивности окраски промежуточных сульфидизирующих растворов, установленной сравнением с окраской конечного раствора. Результаты этих определений хорошо согласовались с данными, полученными при работе со стандартным раствором коллоидного сульфида меди.

Таблица 11

Концентрация коллоидного сульфида меди в растворе при сульфидизации малахита сернистым натрием

Крупность 15—200 меш
Т : Ж = 1 : 50
Na_2S 330 *мг/л*

Продолжительность сульфидизации, мин.	Na_2S в растворе от начального	Коллоидный CuS	
		мг-экв/л	% от прореагировавшего Na_2S
5	16	2,5	40,0
15	4,5	3,1	43,5
30	Нет	5,2	69,8
60	—	5,3	71,1

Таблица 12

Концентрация коллоидного сульфида меди в растворе при последовательной сульфидизации малахита сернистым натрием

Крупность 150—200 меш
Т : Ж = 1 : 50

Na_2S в приеме *мг/л*	Удельный расход Na_2S в приеме *мг/дм²*	Коллоидный сульфид меди в растворе									
		мг-экв/л					% от прореагировавшего Na_2S				
		прием сульфидизации									
		I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
70	.,6	1,1	0,48	0,35	0,26	0,21	84,6	37,0	27,0	20,0	16,1
170	4,1	2,8	0,74	0,26	0,16	—	77,4	25,6	9,9	6,5	—
330	8,8	4,2	0,69	0,45	0,17	0,11	54,5	10,5	9,7	4,3	4,3
670	18,2	6,0	0,69	0,51	0,24	—	37,5	10,1	7,0	4,8	—

низких концентраций Na_2S при сульфидизации позволяет резко понизить выход коллоидной CuS (табл. 13).

Таблица 13

Общие количества коллоидного сульфида меди в сульфидизирующих растворах при различном числе приемов загрузки сернистого натрия

Общий расход Na_2S, *кг/т* малахита	17			34			
Число приемов сульфидизации малахита	5	2	1	10	4	2	1
Общее количество CuS, перешедшее в коллоидный раствор, *мг-экв/л*	2,4	3,5	4,2	3,1	4,0	4,9	6,0

Как видно из табл. 13, количество сульфида меди, переходящего в коллоидный раствор при одинаковых расходах Na_2S, уменьшается с увеличением числа приемов последовательной сульфидизации.

Появление в растворе в наших опытах коллоидного сульфида меди можно было бы объяснить взаимодействием шламовых частиц малахита и Na_2S или малой механической прочностью сульфидного слоя на малахите.

Первое предположение при ближайшем исследовании пришлось отвергнуть. Хотя малахит, как правило, отмывался от шламов с большим трудом и при перемешивании в воде отмытого малахита вновь наблюдалось помутнение суспензии за счет шламовых частиц минерала коллоидного характера, но количество меди в растворе при 10-минутном перемешивании получалось небольшим — около 40 *мг/л* (0,75 *мг-экв/л*). Добавка к шламам (полученным при перемешивании в воде отмытой навески малахита) концентрированного раствора Na_2S в количествах, необходимых для получения концентраций Na_2S 170, 330 и 670 *мг/л*, вызывала лишь слабое желтоватое окрашивание раствора.

Для проверки второй гипотезы были поставлены опыты, в которых механическая прочность сульфидного слоя на малахите оценивалась по количеству коллоидного сульфида меди, появляющегося в растворе при перемешивании сульфидизированного малахита в дистиллированной воде, чистой и с добавками едкого натра [1]. Для усиления истирающего действия опыты проведены при повышенной плотности пульпы и с более крупным материалом (65—100 меш).

В табл. 14 приведены результаты, полученные при последовательном истирании малахита, сульфидизированного различными количествами Na_2S.

Таблица 14

Количества коллоидного сульфида меди в растворе при истирании сульфидизированного малахита

Продолжительность перемешивания в каждом приеме 10 мин.

Прием истирания сульфидизированного малахита	Na_2S при сульфидизации, *мг/л*					
	160		330		670	
	NaOH при истирании сульфидизированного малахита в каждом приеме, *мг/л*					
	Нет	700	Нет	700	Нет	700
	медь (карбонатная и сульфидная) в растворе, *мг/л*					
I	11,3	10,4	5,5	5,7	1,7	2,7
II	6,0	16,5 (?)	3,7	6,1	1,1	3,3
III	8,0	4,9	3,3	2,8	0,9	3,1
IV	4,0	9,1	4,3	2,7	1,2	2,3
V	5,6	5,0	4,2	2,9	1,3	4,2
VI	5,6	4,1	3,1	2,1	1,4	2,0
Всего *мг/л*	40,5	50,0	24,1	22,3	7,6	17,2
Всего *мг-экв/л*	0,63	0,79	0,38	0,35	0,12	0,27

[1] Коллоидная медь (сульфидная и карбонатная), появляющаяся в растворе в результате истирания порошка минерала, определялась следующим образом. Анализируемый раствор 300—500 *мл* выпаривался. Осадок обрабатывался раствором HNO_3 и HCl при кипячении. Избыток кислот удалялся выпариванием на водяной бане. Высушенный осадок растворялся в небольшом количестве воды. Концентрация меди в последнем растворе определялась колориметрически ксантатным методом [5]

Как показали опыты, при истирании сульфидизированного малахита в течение 10 мин. обнаруженная в растворе коллоидная медь составляет по массе меньше 5% (при концентрации Na_2S — 160 *мг/л*) от коллоидной меди в растворе, образующейся при сульфидизации (табл. 14). При увеличенной продолжительности перемешивания до 60 мин. количество меди в растворе, полученное за счет истирания, повышается до 28% от образующейся при сульфидизации. В случае малахита, сульфидизированного при повышенных концентрациях сернистого натрия (330 и 670 *мг/л*), количества коллоидной меди в растворе даже при затянутой продолжительности перемешивания составляют еще меньшую часть от количеств коллоидной меди в растворе, образующихся при сульфидизации. Таким образом, предположение о появлении коллоидного сульфида меди в результате истирания сульфидного слоя на минерале экспериментами также не подтверждается, что опровергает распространенное мнение о малой механической прочности сульфидного слоя на малахите. Повидимому, главную роль в появлении коллоидного сульфида меди имеет пептизация его поверхностного слоя при взаимодействии малахита и щелочных сульфидов. Способность малахита к шламообразованию и истирание сульфидного слоя могут иметь при этом только подчиненное значение.

Влияние электролитов на скорость взаимодействия Na_2S и малахита

При сульфидизации малахита сернистым натрием испытаны в качестве добавок NaOH, H_2SO_4, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, жидкое стекло (техническое), Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_4 и $MgSO_4$. Этот ряд электролитов позволил оценить влияние на скорость взаимодействия Na_2S и малахита концентрации водородных ионов, растворимых продуктов реакции Na_2S с малахитом, продуктов возможного окисления сернистого натрия в растворе и, наконец, сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов, вредное действие которых на флотацию окисленных медных руд установлено опытами Е. И. Антоновского.

Все опыты проведены с растворами Na_2S одной концентрации, равной 330 *мг/л*, при двух отношениях Т : Ж — 1 : 50 и 1 : 25. Величина pH исходного сульфидизирующего раствора в отсутствии дополнительных электролитов равна 12. Концентрации электролитов за исключением $MgSO_4$, NaOH и H_2SO_4 варьировали от 70 до 700 *мг/л*. Сульфат магния и едкий натр испытаны также и при более высоких концентрациях. Навеска малахита в этих опытах заливалась раствором, содержащим сульфид натрия и один из дополнительных электролитов. В остальном постановка экспериментов не отличалась от ранее описанной.

Опыты показали следующее.

1. Добавки электролитов не сказываются заметно на внешнем виде сульфидизированного малахита и растворов, и только в случае сульфата магния отчетливо наблюдается ослабление обычной окраски сульфидизирующих растворов (особенно при повышенных концентрациях $MgSO_4$) и более интенсивное потемнение порошка минерала при одинаковых количествах прореагировавшего Na_2S.

2. Присутствие $NaHCO_3$, Na_2SO_4 и $Na_2S_2O_3$ совершенно не сказывается на скорости взаимодействия Na_2S и малахита. Избыток ионов OH^-, CO_3^{2-} и жидкого стекла незначительно увеличивает, а ионов SO_3^{2-} замедляет скорость взаимодействия.

3. Добавки $MgSO_4$ до количеств, эквивалентных Na_2S, резко замедляют скорость взаимодействия Na_2S и малахита. Повышенный против

эквивалентного расход сульфата магния тормозящего эффекта не усиливает (рис. 10).

Наиболее вероятное объяснение наблюдаемого эффекта торможения взаимодействия Na_2S и малахита в присутствии $MgSO_4$ следует искать в повышении степени гидролиза Na_2S.

При добавках $MgSO_4$ к растворам Na_2S образование трудно растворимой гидроокиси магния понижает концентрацию гидроксильных ионов в растворе и сдвигает равновесие гидролиза сернистого натрия в сторону образования H_2S. Иллюстрацией этому служит колориметрическое измерение pH растворов Na_2S (300 *мг/л*) с добавками различных количеств $MgSO_4$:

$MgSO_4$ *г-экв* на 1 *г-экв* Na_2S	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
pH	12,0	11,4	11,0	10,5	10,5	10,5

Влияние двухвалентных ионов (Mg^{2+} и др.) на акинетику взаимодействия Na_2S и малахита может проявляться также в виде коагулирующего действия этих ионов на получающийся слой сульфида меди на гранях минеральных зерен.

Сульфидизация малахита растворами сероводорода

Хотя сероводород и не применяется обычно при флотации окисленных медных руд, интересные особенности этого сульфидизатора (кислая среда, появление в растворе при взаимодействии с карбонатами слабых электролитов и т. д.) требовали испытаний и этого реагента.

Оценка кинетики взаимодействия H_2S и карбонатов производилась только по изменению во времени электропроводности суспензий минералов в растворах сероводорода. В начальных и конечных сульфидизирующих растворах, кроме того, потенциометрическим титрованием хлоридом ртути определялась концентрация H_2S. Для уменьшения потерь H_2S при титровании анализируемый раствор вливался в раствор NaOH.

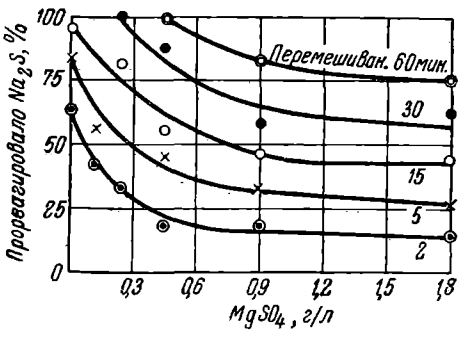


Рис. 10. Влияние $MgSO_4$ на взаимодействие Na_2S и малахита:
Na_2S — 300 *мг/л*. Т : Ж = 1 : 50. Крупность 150—200 меш

Каждая навеска последовательно сульфидизировалась три раза. Сравнительно высокий расход H_2S, принятый в этих опытах, вызван не совсем ясными пока осложнениями в изменении электропроводности суспензии карбонатов в слабых растворах H_2S (50 *мг/л*) при перемешивании с минералами. Специальными опытами установлено, что при принятом расходе H_2S (400 *мг/л*) потери сероводорода при переливании растворов составляют примерно 10%. Во всех конечных растворах определенная анализом остаточная концентрация H_2S исправлялась на эту величину. Изменяемость исходного раствора H_2S во времени (перемешивание с мелким стеклом в течение 30 мин.) выразилась в уменьшении удельной электропроводности на 4% и концентрации сероводорода на 10%. Эти изменения, хотя и более значительные,

чем в растворах сернистого натрия, могут учитываться, как указано ниже, лишь при повторных приемах сульфидизации.

Относительное изменение удельной электропроводности суспензии карбонатов при последовательной сульфидизации растворами сероводорода представлено на рис. 11, 12, где удельная электропроводность исходных растворов H_2S принята за единицу. Величина начальной и конечной электропроводности растворов после перемешивания с карбонатами показана в табл. 15, а результаты определения концентраций H_2S в тех же растворах — в табл. 16.

Таблица 15

Удельные электропроводности исходных и конечных сульфидизирующих растворов при взаимодействии H_2S и карбонатов (18°)

Карбонат	Удельная электропроводность исходных растворов H_2S $ом^{-1}$ $см^{-1}$ 10^6			Относительная удельная электропроводность конечных растворов		
	прием сульфидизации					
	I	II	III	I	II	III
Церуссит	10,0	9,6	9,6	1,26	0,95	0,93
Малахит	8,4	8,4	8,4	2,64	1,08	1,06
Азурит	10,3	10,0	9,8	1,95	1,19	1,14
Смитсонит	8,6	8,6	8,9	4,64	3,78	3,30

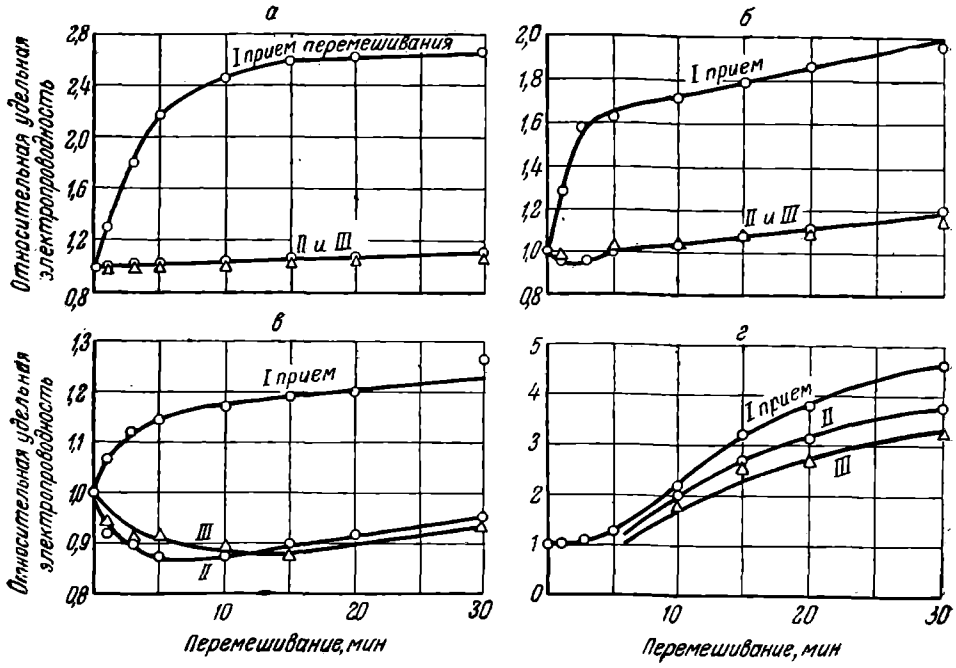


Рис. 11. Взаимодействие H_2S и карбонатов:

а — малахита; *б* — азурита; *в* — церуссита; *г* — смитсонита. Крупность 150—200 меш. H_2S в приеме 400 *мг/л*. Т : Ж для малахита 1 50. Навески остальных карбонатов пропорциональны удельному весу

Таблица 16

Концентрация H_2S в исходных и конечных растворах при сульфидизации карбонатов сероводородом

Карбонат	Концентрация H_2S, *мг/л*						Прореагировало в приеме H_2S, % от начального		
	исходные растворы			после перемешивания с карбонатом					
	прием сульфидизации								
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Церуссит	450	432	400	270	341	359	40,0	21,0	10,0
Малахит	400	385	365	121	345	360	68,9	10,4	1,1
Азурит	450	428	390	271	320	346	39,8	25,1	11,3
Смитсонит	394	381	362	21	32	32	94,5	91,6	91,1

Колориметрическое определение pH растворов показало, что при сульфидизации малахита и азурита возрастание концентрации водородных ионов в растворе наблюдается лишь в первых приемах обработки этих минералов (pH изменяется от 4,5 до 4,1). При сульфидизации смитсонита во всех трех приемах pH раствора возрастал до 4,9. Значение же pH остальных конечных сульфидизирующих растворов не отличалось от начального (4,5).

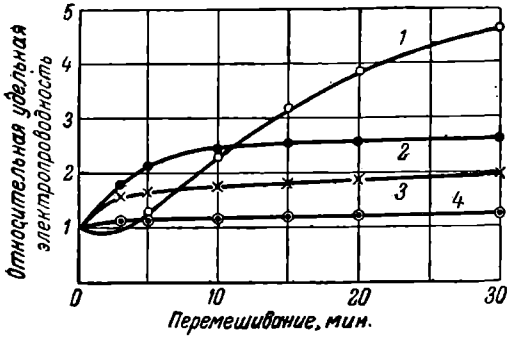


Рис. 12. Первый прием сульфидизации карбонатов сероводородом:
1 — смитсонита; *2* — малахита; *3* — азурита; *4* — церуссита.
Крупность 150—200 меш. H_2S 400 *мг/л*. Т : Ж для малахита 1 : 50. Навески остальных карбонатов пропорциональны удельному весу

Качественные определения CO_3^{2-} в сульфидизирующих растворах с помощью $Ba(OH)_2$ после перемешивания с малахитом и азуритом в первых приемах дали положительные результаты. В последующих приемах сульфидизации этих минералов конечные растворы при добавке $Ba(OH)_2$ оставались прозрачными. После агитации со смитсонитом во всех случаях от гидрата окиси бария выпадал объемистый рыхлый осадок.

Для опытов сульфидизации карбонатов растворами H_2S характерным является чрезвычайно слабое окрашивание растворов и интенсивное почернение минералов (кроме смитсонита).

Результаты потенциометрического определения H_2S и характер изменения электропроводности суспензий карбонатов в растворах H_2S, обусловленный в основном появлением угольной кислоты, показывают следующее:

1. Взаимодействие H_2S и карбонатов меди при сравнительно высоких расходах H_2S быстро ограничивается образующимся на минерале поверхностным покровом.

Замена при сульфидизации иона натрия ионом водорода может приводить к уплотнению (коагуляции) слоя сульфида меди на минерале, что и сказывается в резком падении активной поверхности малахита.

Возможно, такой эффект вызывается чрезвычайно низким значением концентрации S^{2-} и HS^--ионов в растворах сероводорода.

2. Взаимодействие H_2S и церуссита, ограниченное в первом приеме поверхностным покровом на минерале, затем возобновляется вновь. Взаимодействие в этих случаях носит совершенно иной характер, так как электропроводность суспензий уже не возрастает, а уменьшается.

3. Взаимодействие H_2S и смитсонита протекает до полного исчезновения H_2S из раствора. Реакционная способность минерала при последующих приемах сульфидизации свежими растворами H_2S изменяется мало. Взаимодействие H_2S и смитсонита сопровождается, повидимому, гидролизом продуктов реакции. Возможно искажение результатов измерений примесями, содержащимися в исходном карбонате.

Таким образом, результаты опытов по исследованию процесса сульфидизации малахита и других карбонатов тяжелых металлов растворимыми сульфидами позволяют сделать следующие выводы:

1. Взаимодействие сернистого натрия, а также других сульфидизаторов и малахита при условиях, отвечающих практическим, протекает с большой скоростью и до полного исчезновения Na_2S из раствора.

2. Кондуктометрический анализ измерения pH и определение концентрации карбонатов в суспензиях показывают, что растворимыми продуктами взаимодействия Na_2S и малахита являются $NaOH$ и Na_2CO_3. Количество их эквивалентно прореагировавшему Na_2S.

3. Получившийся в результате взаимодействия Na_2S и малахита сульфид меди с поверхности минерала частично переходит в коллоидный раствор. Количество сульфида меди в коллоидном растворе определяется концентрацией Na_2S и отношением Т Ж. При последовательной сульфидизации малахита одинаковыми количествами Na_2S общее количество сульфида уменьшается с увеличением числа приемов сульфидизации.

4. При сульфидизации малахита в слабощелочной среде (добавки $MgSO_4$, H_2SO_4) количество коллоидного сульфида в растворе значительно ниже. Коллоид почти не обнаруживается при сульфидизации в кислой среде (H_2S).

5. Сульфидный слой на малахите тем плотнее и устойчивее, чем ниже щелочность пульпы при сульфидизации.

Образование слоев различной устойчивости на поверхности минерала в зависимости от условий гетерогенной реакции — явление широко распространенное, но еще крайне слабо исследованное. В качестве примера на рис. 13 и 14 представлены результаты наших определений по изменению концентрации Na_2S в зависимости от времени взаимодействия с минералом и начальной концентрации раствора и аналогичные данные для взаимодействия H_2SO_4 и мрамора [1]. В том и другом случае, как указывают графики, наблюдается отчетливый минимум, отвечающий наибольшей плотности (непроницаемости) покрова на минерале.

3. Взаимодействие ксантата и малахита

Исследование процесса взаимодействия этилового и изоамилового ксантатов калия и малахита проведено над натуральным и сульфидизированным минералом. Методика опытов аналогична принятой при исследовании процесса сульфидизации карбонатов тяжелых металлов. Здесь кинетика взаимодействия также оценивалась по результатам потенциометрического титрования исходных и конечных растворов ксантогенатов с помощью ртутного электрода и проводилось кондуктометрическое исследование реакции ксантатов с малахитом.

При перемешивании суспензий растворы этилксантата окрашивались в зеленовато-желтый цвет и мутнели. Интенсивность окраски и помутнения, вызванная, судя по эффекту Тиндаля, частицами коллоидного характера, незначительная при малых расходах, возрастала с увеличением исходной концентрации ксантата в растворе. При работе с изоамилксантатом раствор оставался прозрачным и лишь слегка окрашивался в желтовато-зеленый цвет. Интенсивность окраски раствора почти не менялась при изменении концентрации ксантата.

В случае этилксантата с увеличением концентрации растворов и продолжительности взаимодействия более резко повышалась интенсивность пожелтения малахита. При затянутой продолжительности перемешивания и высоких начальных концентрациях как этилового, так и изоамилового ксантатов наблюдалась флокуляция малахита. Порошок минерала при соприкосновении с поверхностью жидкости флотировал.

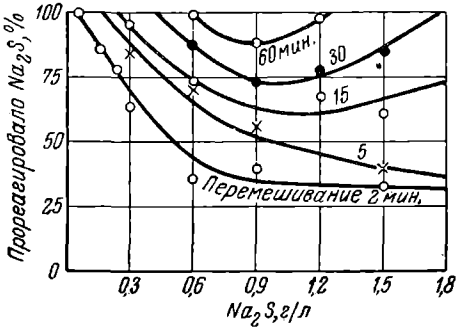


Рис. 13. Взаимодействие Na_2S и малахита при постоянном времени перемешивания:
Крупность 150—200 меш. Т : Ж = 1 50

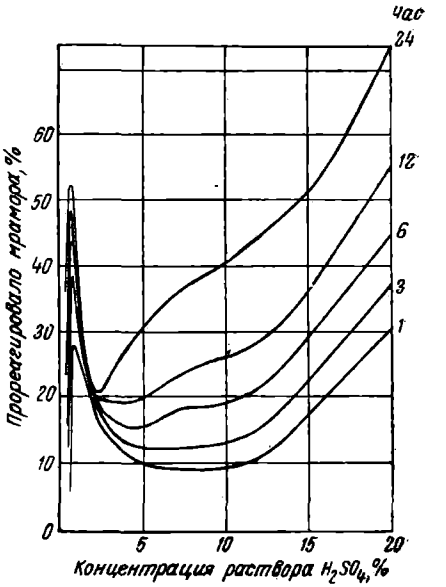


Рис. 14. Результаты опытов обработки мрамора крупностью 28—35 меш растворами серной кислоты различной концентрации

Взаимодействие ксантатов (этилового и изоамилового) с малахита при концентрациях растворов не выше 300 *мг/л* протекает с большой скоростью, до полного исчезновения ксантатов из растворов (рис. 15, табл. 17). При более высоких начальных концентрациях ксантата в растворе наблюдается замедление скорости взаимодействия, вызываемое слоем нерастворимых продуктов на поверхности малахита. Падение скорости взаимодействия особенно резко выражено в случае изоамилового ксантата.

На рис. 16 показаны количества изоамилового ксантата, прореагировавшего с малахитом, в зависимости от концентрации раствора при постоянной продолжительности взаимодействия. Результаты опытов пересчитаны на навеску минерала 10 *кг*, т. е. на 1% малахита в руде. Количество прореагировавшего ксантата, начиная с концентрации 600 *мг/л*, не зависит от концентрации раствора и определяется только длительностью взаимодействия. Расчет показывает, что для этилового ксантата аналогичное ограничение взаимодействия нерастворимыми продуктами

Таблица 17

Кинетика взаимодействия малахита и ксантогенатов калия

Крупность малахита 150—200 меш
Отношение Т : Ж = 1 : 50

Продолжительность взаимодействия, мин.	Концентрация ксантогенатов в растворе, *мг/л*				
	Этилового				
0	60	165	311	632	1300
2	36,2	109	232	496	1100
5	,5	48,7	144	381	922
10	Следы	28,2	110	325	872
25		2,5	21,8	158	648
60			Нет	100	493
	Изоамилового				
0	65,8	168	333	690	1385
2	29	99,6	236	560	1220
5	8,1	46,7	150	438	1105
10	Следы	13,6	89	355	1025
25		1,3	22,2	278	940
60		—	Следы	248	820

реакции наступает при более высоких начальных концентрациях ксантата, равных примерно 1300 *мг/л*.

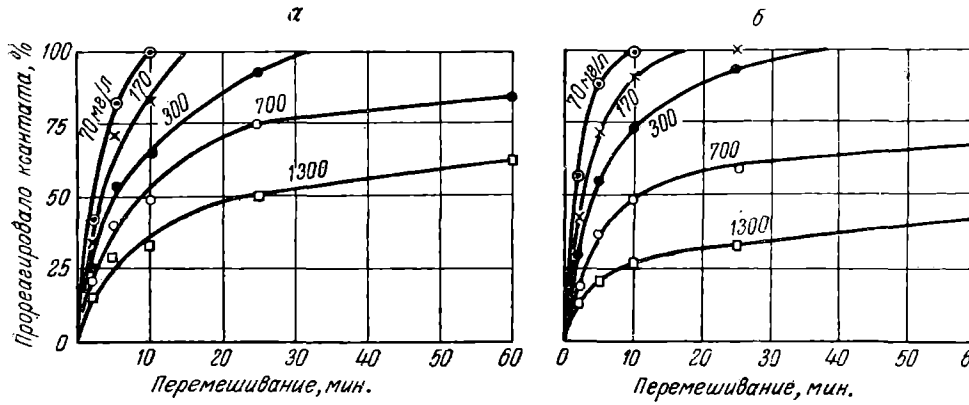


Рис. 15. Взаимодействие малахита и ксантатов калия:
а — этилового; *б* — изоамилового.
Крупность 150—200 меш. Т : Ж = 1 : 50

Взаимодействие ксантата с церусситом (рис. 17) протекает почти с той же скоростью, что и с малахитом. Однако тормозящий эффект нерастворимых продуктов взаимодействия на поверхности минерала в этом случае сказывается при сравнительно невысоких концентрациях ксантата в растворе.

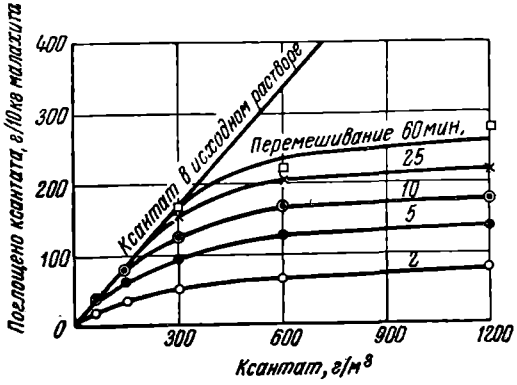


Рис. 16. Количество прореагировавшего изоамилового ксантата калия при взаимодействии его с малахитом:
Крупность 150—200 меш. Т Ж = 1 50

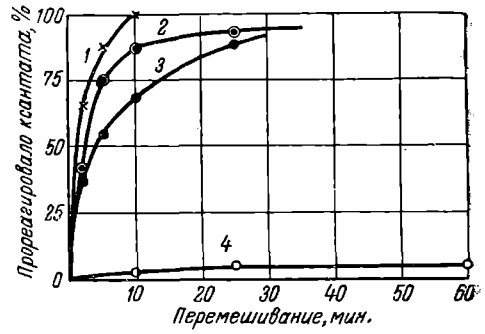


Рис. 17. Взаимодействие изоамилового ксантата калия и минералов:
1 — малахита; *2* — церуссита; *3* — хризоколлы; *4* — смитсонита.
Крупность 150—200 меш. Т Ж для малахита 1 50. Навески остальных минералов пропорциональны удельному весу. Изоамилксантат 70 *мг/л*

Смитсонит по сравнению с другими карбонатами обладает наименьшей сорбционной способностью. При перемешивании в течение часа количество изоамилксантата, связанного с минералом, не превышает 5% от начального (см. рис. 17). Возможно, этот результат объясняется высокой растворимостью ксантогената цинка. В этом случае анализ раствора учитывает одновременно и ксантат, прореагировавший с поверхностью смитсонита.

Для выяснения причины резко выраженного депрессирующего действия малых количеств щелочи при флотации малахита ксантатами проведены опыты потенциометрической оценки хода процесса ксантатизации в присутствии различных количеств едкого натра (рис.18). Количество щелочи в опытах по отношению к ксантатам изменялось от 0,1 до 12 (по числу грамм-эквивалентов).

Действие малых добавок щелочи выражается в замедлении исчезновения ксантатов из раствора. Наименьшая скорость наблюдается для этилксантата при эквивалентном расходе щелочи и для изоамилксантата — при расходе NaOH, составляющем примерно 0,4 от числа грамм-эквивалентов ксантата. Увеличенный против этих количеств расход NaOH приводит уже к возрастанию скорости взаимодействия, особенно в случае амилксантата. Замедление взаимодействия, повидимому, вызывается специфическими особенностями поведения ксантогенатов меди в щелочных растворах. Не исключена возможность понижения сорбционной способности минералов, измененных действием щелочи.

При кондуктометрическом исследовании процесса ксантатизации карбонатов каждая навеска минерала последовательно обрабатывалась растворами ксантатов 2—7 раз. Методика опытов аналогична принятой при исследовании процесса сульфидизации. Полученные значения элек-

тропроводности растворов чистых веществ сопоставлены с измерениями других авторов [10] в табл. 18.

Таблица 18

Удельная электропроводность моноэлектролитных растворов

Электролит	Концентрация *мг-экв/л*	Электропроводность растворов (18°)					
		наши измерения				измерения других авторов [10]	
		при этилксантате		при амилксантате			
		удельная $ом^{-1}см^{-1}10^4$	относительная	удельная $ом^{-1}см^{-1}10^4$	относительная	удельная $ом^{-1}см^{-1}10^4$	относительная
K_2CO_3	3,3	3,74	1000	3,78	1000	4,12	1000
KOH	3,3	7,00	1870	7,35	1940	7,64	1860
KEtX	3,3	3,08	825	—		—	
KAmX	3,3			2,87	759		—

Расхождение в значениях удельных электропроводностей растворов вызвано, повидимому, действием не исключенного в опытах CO_2. Совпадение значений относительной электропроводности, вполне удовлетворительное для наших целей, гарантирует элиминирование ошибок отдельных измерений.

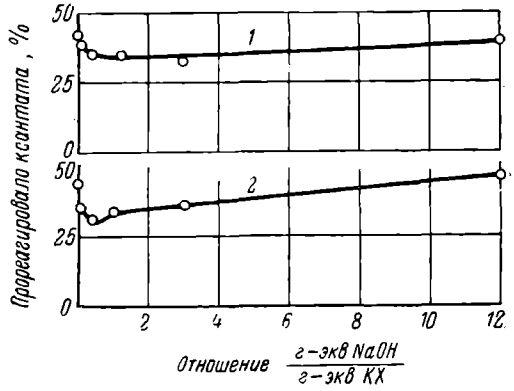
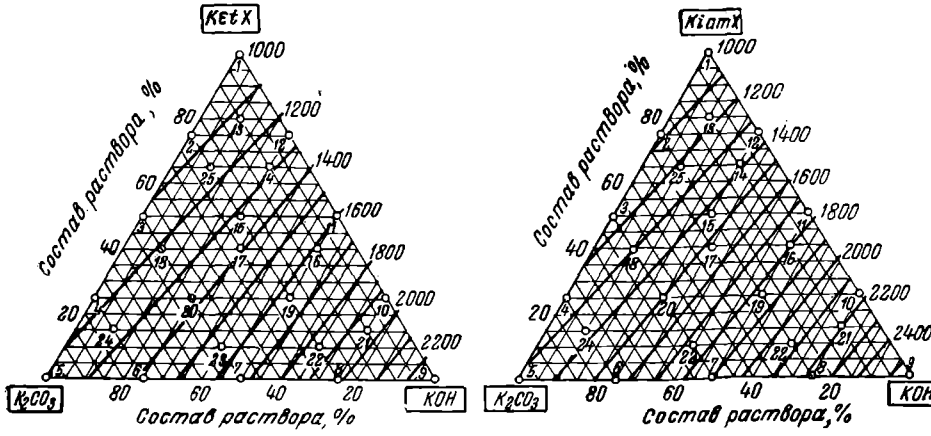


Рис. 18. Взаимодействие малахита и ксантатов при различных концентрациях NaOH:
1 — этилового (50 *мг/л*); *2* — изоамилового (70 *мг/л*).
Крупность 150—200 меш. Т : Ж = 1 : 50. Перемешивание 5 мин.

Для оценки состава растворов по величине удельной электропроводности здесь, так же как и в случае кондуктометрии процесса сульфидизации малахита, измерены удельные электропроводности растворов, содержащих ксантат, карбонат калия и едкое кали. Результаты измерений электропроводности двойных и тройных растворов с постоянной суммарной концентрацией электролитов, равной 3,3 *мг-экв/л*, приведены на рис. 19. Удельная электропроводность ксантатов принята условно за 1000. Электропроводности остальных растворов выражены относительными числами. Растворы с одинаковой относительной электропроводностью соединены на графиках кривыми — изокондуктами. Точками на диаграммах отмечены составы растворов, для которых определялась электропроводность.

С помощью этих диаграмм можно по найденной электропроводности растворов, зная концентрацию в нем одного из электролитов, найти кон-

центрацию остальных или, при известном отношении каких-либо двух, определить концентрацию всех трех.



а *б*

Рис. 19. Относительная электропроводность растворов:
а — KetX, KOH и K_2CO_3; *б* — KiamX, KOH и K_2CO_3

Результаты измерений электропроводности растворов ксантатов при последовательной обработке одной и той же навески малахита представлены на рис. 20, данные потенциометрического титрования конечных растворов — в табл. 19, колориметрических измерений pH растворов — в табл. 20.

Таблица 19

Концентрация ксантатов в конечных растворах при последовательной ксантатизации малахита

Крупность 150—200 меш. Отношение Т : Ж = 1 50

Прием обработки	Концентрация исходного раствора, *мг/л*				
	этилового			изоамилового	
	52	560	1620	61	700
	ксантат в растворе после перемешивания,			от исходного	
I	Нет	13	51,1	Нет	37
II		53	81,0	»	84
III	Следы	69	—	»	93
IV	3,7	77	—	4,5	—
V	4,6			7,3	
VI	20,0			17,6	—
VII	24,5			25,8	

Значительное повышение электропроводности растворов вызывается в результате взаимодействия ксантатов и малахита заменой ксантата электролитом с более подвижными ионами (CO_3^{2-} и OH^-). Количества карбоната и щелочи для первых приемов перемешивания, найденные помощью тройных диаграмм по электропроводности конечных растворов и концентрации ксантатов, приведены в табл. 21.

Таблица 20

Значение pH конечных растворов при последовательной ксантатизации малахита

Ксантат	Концентрация ксантата в исходном растворе		pH растворов после перемешивания с малахитом					
			прием обработки					
			I		IV	V	VI	VII
Этиловый	53	0,33	10,1	10,2	10,1	10,1	10,1	10,1
Изоамиловый	70	0,33	9,8	10,3	10,1	—	10,1	—
Этиловый	530	3,3	11,0	10,6	10,4		—	
Изоамиловый	700	3,2	10,3	9,8	—			

Таблица 21

Концентрация K_2CO_3 и KOH в конечных растворах при ксантатизации малахита по результатам кондуктометрии

Ксантат	Концентрация ксантата в исходном растворе		Прореагировало ксантата	Концентрация в конечном растворе			
				мг-экв/		% от прореагировавшего ксантата	
		мг-экв/л	*мг-экв/*	K_2CO_3	KOH	K_2CO_3	KOH
Этиловый	556	3,47	3,02	,35	1,67	45	55
Изоамиловый	700	3,46	2,18	,31	0,87	60	40

Для контроля результатов кондуктометрии были поставлены опыты[1] ксантатизации больших масс малахита с аналитическим определением получающейся при реакции углекислоты (табл. 22).

Таблица 22

Концентрация CO_2 в конечных растворах при ксантатизации малахита по результатам химического анализа

Ксантат	Прореагировало ксантата		Найдено CO_2 (без CO_2 воды)		CO_2, % от прореагировавшего ксантата
	мг/	*мг-экв/л*	*мг/л*	*мг-экв/л*	
Этиловый	1440	9,6	120	5,45	60
Изоамиловый	1640	8,1	104	4,70	58

Некоторый избыток CO_2 по сравнению с данными кондуктометрии связан, повидимому, с поглощением углекислоты воздуха при фильтровании анализируемых растворов.

[1] Объем раствора 500 *мл*, крупность 150—200 меш, Т Ж = 1 : 25, продолжительность перемешивания 30 мин. Слитые с навески малахита после перемешивания растворы ксантатов осветлялись добавкой $MgSO_4$ и фильтровались. Определение CO_2 производилось весовым методом: улавливание CO_2, выделяющейся из подкисленного кипящего раствора, сухими поглотителями [3]. Содержащаяся в воде двуокись углерода (4—9 *мг/л*) в каждом случае учитывалась.

Результаты аналитического определения CO_2 и данные кондуктометрии согласно указывают на то, что основное количество ксантата вступает с малахитом в реакцию обменного разложения. Но, судя по данным кондуктометрии, процесс ксантатизации не сводится к одной только этой реакции. На рис. 20 пунктирными линиями показаны вычисленные электропроводности растворов для первых приемов обработки малахита растворами ксантатов. Количество ксантатов, прореагировавших с малахитом, установлено графической интерполяцией данных потенциометрического анализа. Значения электропроводности растворов определены по диаграммам тройных систем в предположении, что весь прореагировавший ксантат заменяется равными между собой количествами

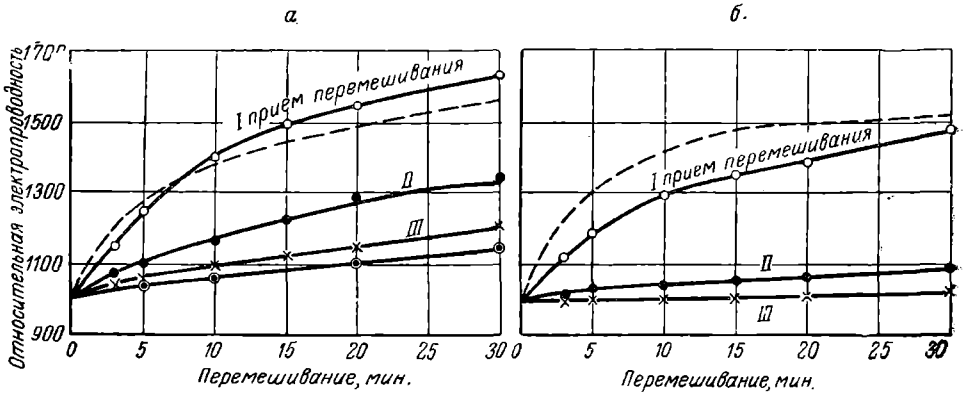


Рис. 20. Электропроводность растворов ксантатов при последовательной обработке одной навески малахита крупностью 150—200 меш:
а — этилового (500 *мг/л*); *б* — изоамилового (700 *мг/л*). Т Ж = 1 50

карбоната калия и щелочи, эквивалентными в сумме прореагировавшему ксантату.

Расхождение вычисленных и экспериментальных кривых изменения электропроводности растворов изоамилксантата, выходящее за пределы возможных ошибок опыта, указывает на сложность процесса взаимодействия ксантатов и малахита. Пониженная против расчетной электропроводность раствора в первые моменты перемешивания может быть вызвана тем, что часть прореагировавшего ксантата замещается менее подвижными, чем предположено, ионами. Расшифровка всех этих особенностей процесса ксантатизации малахита требует постановки дальнейших исследований.

Проведенное исследование процесса ксантатизации малахита приводит к следующим выводам:

1. Взаимодействие малахита и ксантатов представляет в основном обменную реакцию с образованием в растворе K_2CO_3 и КОН, идущую до полного исчезновения ксантатов из растворов малой концентрации. При повышенных расходах ксантатов эта реакция тормозится нерастворимыми продуктами, покрывающими малахит, и достигает скорости, не зависящей от концентрации ксантата. При повышенных расходах амилксантата основная обменная реакция сопровождается легко обнаруживаемым сорбционным процессом, при котором исчезающий из раствора ксантат не замещается указанными продуктами реакции.

При этилксантате это явление, вероятно, также имеет место, но, повидимому, делается заметным в условиях наших опытов только при расходах, значительно превышающих применяемые на практике.

Навеска малахита обрабатывалась в заданных условиях различными сульфидизаторами. Материал после отделения сульфидизирующего раствора промывался двумя последовательными наполнениями колбы дистиллированной водой. В результате промывки концентрация продуктов сульфидизации в растворе становилась настолько малой, что ею при последующих процессах можно было пренебречь. Сразу после промывки сульфидизированный малахит заливался раствором ксантата и суспензия перемешивалась в течение заданного промежутка времени. Для каждой выбранной продолжительности взаимодействия, как и раньше, использовалась отдельная навеска малахита. Растворы ксантатов при работе с сульфидизированным малахитом в отличие от опытов ксантатизации чистого малахита оставались бесцветными и прозрачными.

Чтобы оценить влияние трудно устранимого при промывке окисления сульфидного слоя на последующий процесс ксантатизации, при некоторых опытах сульфидизированный малахит промывался вместо дистиллированной воды разбавленными растворами Na_2SO_3.

Таблица 23

Сорбция изоамилового ксантата сульфидизированным малахитом при различных условиях промывки

Перемешивание 5 мин.

Условия промывки	Концентрация Na_2S при сульфидизации, *мг/л*				
	70	170	330	700	1700
	прореагировало изоамилксантата, % от исходного				
Дистиллированной водой	68	74	79	82	86
Раствором 0,01 М Na_2SO_3	72	73	80	87	88

Количества ксантата, реагирующего с сульфидизированным малахитом, как свидетельствуют данные табл. 23, практически не зависят от условий промывки. Ничтожное развитие процессов окисления в условиях опытов могут характеризовать также результаты измерений электропроводности промывной воды при перемешивании с сульфидизированным малахитом. Максимальное приращение электропроводности воды при таком перемешивании составляло всего $2\ 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$

Кинетика взаимодействия ксантатов и малахита, обработанного эквивалентными количествами различных сульфидов (для Na_2S — 330 *мг/л*), показывает, что при низких концентрациях ксантатов (0,33 *мг-экв/л*) предварительная сульфидизация понижает скорость взаимодействия малахита с ксантатами (рис. 21). Различие в скорости взаимодействия ксантатов и сульфидизированного малахита объясняется различной плотностью сульфидного слоя на малахите, зависящей от природы сульфидизатора и условий опыта. При эквивалентных расходах сульфидизаторов наибольшая плотность сульфидного слоя достигается в случае H_2S, наименьшая — Na_2S. Гидросульфид натрия занимает промежуточное положение. При испытанных низких концентрациях сульфидов и ксантатов (рис. 21, *а*) кинетика взаимодействия этил- и амилксантата остается одинаковой как в случае чистого, так и сульфидизированного

Na_2S и H_2S малахита. При повышенных же расходах сероводорода (рис. 21, *б*) скорость исчезновения изоамилового ксантата из раствора выше, чем этилового.

Влияние различных количеств сульфидизаторов на кинетику взаимодействия ксантатов и малахита было испытано на примере двух край-

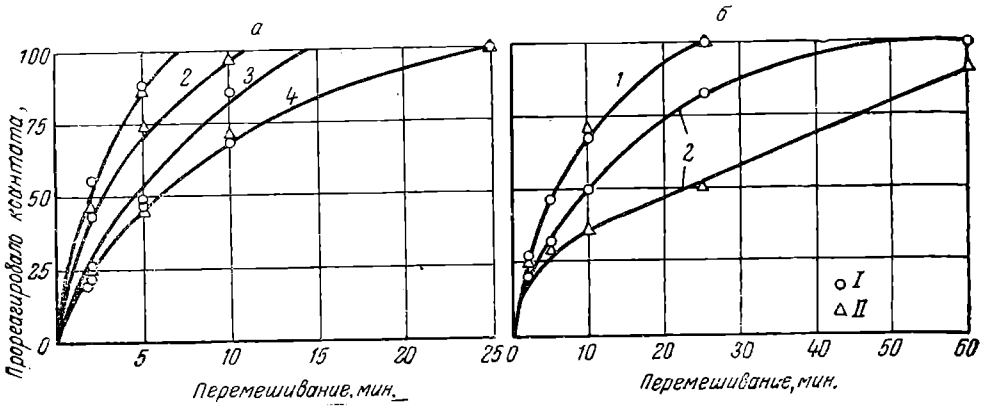


Рис. 21. Взаимодействие этилового и изоамилового ксантатов и малахита:
а — малахит, обработанный эквивалентными количествами сульфидизаторов; *1* — чистый малахит; *2* — сульфидизированный Na_2S; *3* — NaHS; *4* — H_2S; *б* — малахит сульфидизированный H_2S: *1* — 160 *мг/л*; *2* — 800 *мг/л*.
Сульфидизация 10 мин. Крупность 150—200 меш. Т Ж = 1 : 50. *I* — этиловый ксантат — 50 *мг/л*; *II* — изоамиловый ксантат — 70 *мг/л*

них по свойствам сульфидов Na_2S и H_2S. Концентрации сульфидизаторов в этих опытах изменялись от 70 до 2300 *мг/л*, считая на Na_2S. Продолжительность сульфидизации 10 мин. Концентрации ксантатов состав-

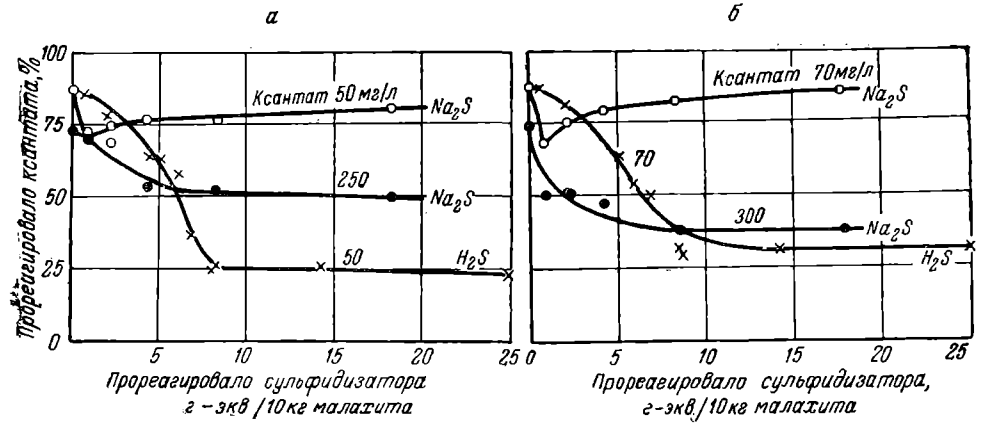


Рис. 22. Взаимодействие сульфидизированного малахита и ксантатов:
а — этилового; *б* — изоамилового. Крупность 150—200 меш. Т : Ж = 1 50. Перемешивание 5 мин.

ляли 0,33 и 1,65 *мг-экв/л*. Продолжительность ксантатизации 5 мин. (рис. 22).

Падение концентрации ксантатов в разбавленных растворах (0,33 *мг-экв/л*) при одинаковой продолжительности перемешивания с малахитом, сульфидизированным возрастающими количествами Na_2S, изменяется незначительно, но по сложному закону: вначале наблюдается понижение сорбции ксантатов, а затем медленное возрастание. Сложная

зависимость между количествами прореагировавшего Na_2S и ксантата (при низких концентрациях) может быть объяснена возрастанием рыхлости сульфидного слоя (при повышении расхода сульфидизатора), влиянием остатка коллоидной меди, коагулированной высокими концентрациями Na_2S, или, наконец, повышением роли сульфидного слоя в процессе сорбции ксантата.

Сульфидизация малахита сернистым натрием начинает сказываться на кинетике последующей ксантатизации только при высоких концентрациях ксантата в растворе. В этом случае предварительная сульфидизация малахита возрастающими количествами Na_2S понижает величину сорбции ксантата в 1,5—2 раза по сравнению с чистым малахитом. Из сопоставления рис. 21, *а* и *б* видно, кроме того, что этилксантат при малых концентрациях, как это и ранее отмечено, сорбируется сульфидизированным малахитом менее интенсивно, чем амилксантат. Эта особенность поведения этилового ксантата остается неясной. Учитывая меньшую величину молекул этилксантата, следовало бы считать нормальным обратный порядок. Возможно, в наших опытах остаточные концентрации этилксантата в растворах преувеличены за счет дефектов принятого метода, учитывающего продукты сложного процесса сорбции.

Сульфидизация малахита сероводородом приводит уже к значительному понижению величины сорбции ксантатов даже при малых начальных концентрациях ксантатов.

Кондуктометрическая оценка процесса ксантатизации сульфидизированного малахита проведена только над минералом, обработанным сернистым натрием и сероводородом (рис. 23). Концентрация Na_2S при сульфидизации принята равной 300 *мг/л*. Сероводород испытан при двух концентрациях — эквивалентной Na_2S и в три раза более высокой. Продолжительность сульфидизации 10 мин. Концентрации ксантатов 0,33 и 3,3 *мг-экв/л*. Продолжительность ксантатизации 30 мин.

Потенциометрический анализ после перемешивания с малахитом, сульфидизированным эквивалентными расходами Na_2S и H_2S, в конечных растворах ксантата не обнаружил. Результаты колориметрического измерения pH тех же растворов приведены в табл. 24.

Таблица 24

Значение pH растворов при ксантатизации малахита, сульфидизированного эквивалентными количествами сернистого натрия и сероводорода

Раствор	pH растворов					
	этилксантат			изоамилксантат		
	без сульфидизации	сульфидизация Na_2S	сульфидизация H_2S	без сульфидизации	сульфидизация Na_2S	сульфидизация H_2S
Исходный	6,9	—		6,8	—	—
После I приема агитации	10,1	9,7	9,7	9,9	9,8	9,7

Как видно из рис. 23, для малых расходов ксантатов при работе с малахитом, сульфидизированным Na_2S (300 *мг/л*),изменение электропроводности растворов при перемешивании почти совпадает с данными опытов над чистым минералом. Более заметно роль сульфидного слоя на минерале сказывается в случае сульфидизации малахита эквивалентными количествами H_2S.

Результаты кондуктометрии и анализа разбавленных растворов ксантатов после перемешивания с малахитом, сульфидизированным высокими расходами H_2S, приведены в табл. 25.

Таблица 25

Относительная электропроводность и остаточная концентрация ксантатов в конечных растворах при ксантогенизации малахита, сульфидизированного высокими расходами сероводорода (1000 *мг/л* по Na_2S)

Раствор	Относительная электропроводность (18°)		Концентрация ксантата % от исходного	
	этилксантат	изоамилксантат	этилксантат	
Исходный	1000	1000	100 (52 *мг/л*)	100 (62 *мг/л*)
После перемешивания с малахитом, сульфидизированным сероводородом	1045	1270	56	32

В случае малахита, сульфидизированного увеличенными количествами H_2S (рис. 23, кривые *4*), характер изменения электропроводности разбавленных растворов ксантата при перемешивании уже отличается от результатов опытов над чистым минералом. Сложный побег кривой

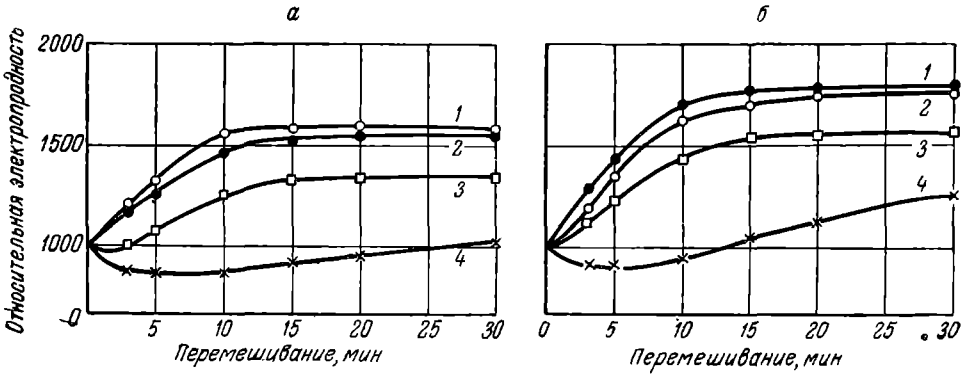


Рис. 23. Электропроводность растворов ксантатов при обработке сульфидизированного малахита:

а — этилового (50 *мг/л*); *б* — изоамилового (70 *мг/л*); *1* — чистый малахит при втором приеме перемешивания; *2* — сульфидизация Na_2S — 300 *мг/л*; *3* — сульфидизация H_2S — 130 *мг/л*; *4* — сульфидизация H_2S — 440 *мг/л*.

Крупность 150—200 меш. Т Ж = 1 : 50. Продолжительность сульфидизации 10 мин.

в этом случае может быть вызван одновременным течением двух процессов: сорбции ксантата сульфидным слоем малахита, приводящей к значительному падению электропроводности раствора, и реакции ксантата с малахитом, сопровождающейся появлением в растворе K_2CO_3 и KOH, и частично компенсирующей падение электропроводности, вызванное первым процессом. Появление в растворе в результате сорбции ксантата сульфидным слоем минерала кислых продуктов взаимодействия, связывающих ионы OH^-, может также привести к падению электропроводности раствора. И в том и в другом случае в первые моменты агитации большее значение имеет сорбция ксантатов сульфидным слоем.

Чтобы оценить долю участия сульфидного слоя в общем процессе сорбции ксантата сульфидизированным малахитом, в табл. 26 сопоставлены измеренные электропроводности суспензии с вычисленными по дан-

ным опытов с неизмененным малахитом и диаграммам электропроводности тройных растворов. В последнем случае при расчетах принималось, что ксантат в растворе замещается равными между собой количествами K_2CO_3 и KOH, эквивалентными в сумме сорбированному ксантату. Начальная концентрация ксантатов 3,3 *мг-экв/л*.

Таблица 26

Вычисленные и измеренные относительные электропроводности конечных растворов при ксантатизации малахита, сульфидизированного сернистым натрием

Ксантат	Концентрация ксантата в растворе % от исходного	Относительная электропроводность (18°)		
		измеренная	вычисленная	
			по тройным системам	по данным опытов с чистым малахитом
Этиловый	46	1370	1350	1400
Изоамиловый	58	1310	1360	1250

Близкое совпадение измеренных электропроводностей растворов с вычисленными указывает на малое изменение характера сорбции ксантата сульфидизированным малахитом по сравнению с необработанным. При высоких расходах ксантата реакция его с малахитом замедляется, но не прекращается.

Как показали результаты непосредственных определений CO_2, количество его в растворах, несмотря на предварительную сульфидизацию малахита, остается тем же, что и в опытах с чистым минералом (табл. 27).

Таблица 27

Концентрация CO_2 в конечных растворах при ксантатизации сульфидизированного малахита по данным химического анализа

Ксантат	Прореагировало ксантата		CO_2 в растворе *мг-экв/л*	CO_2, % от прореагировавшего ксантата	Условия сульфидизации		
		мг-экв/л			сульфидизатор	расход *мг/л*	число приемов сульфидизации
Этиловый	528	3,3	2,04	61	Na_2S	330	1
Изоамиловый	666	3,3	2,00	62	Na_2S	330	1
Изоамиловый	957	4,7	2,20	48	Na_2S	1000	1
Этиловый	709	4,4	1,82	41	Na_2S	330	12
Изоамиловый	911	4,6	1,54	33	Na_2S	330	12

Лишь после большого числа приемов сульфидизации количество CO_2 в растворе несколько понижается[1]. По этим данным, непосредственно прореагировало с малахитом 80% этилксантата и 70% изоамилксантата. Следовательно, сульфидным слоем на малахите сорбируется меньшая часть ксантата.

Таким образом, данные кондуктометрии разбавленных растворов ксантатов (50—70 *мг/л*) при перемешивании их с малахитом, сульфидизированным сернистым натрием (300 *мг/л*), данные измерений pH и

[1] Контрольное определение CO_2 показало, что содержание углекислоты в исходном растворе этилксантата (600 *мг/л*) мало отличается (1,5 раза) от содержания ее в воде. Следовательно, наличие остатка ксантата в растворах при анализе не может существенно сказаться на результатах определений углекислоты.

определений CO_2 очень близко совпадают с данными опытов над необработанным малахитом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сульфидный слой на малахите при испытанных концентрациях сернистого натрия не ограничивает существенно хода обменной реакции малахита с ксантатом, который попрежнему реагирует главным образом с малахитом. Более заметно роль сульфидного слоя на минерале сказывается в случае малахита, сульфидизированного эквивалентными количествами H_2S. При увеличенных же количествах сероводорода (плотный сульфидный слой на малахите) характер изменения электропроводности раствора указывает на возрастание роли сульфидного слоя на минерале, особенно в первые моменты опыта.

4. Флотация малахита бутиловым и изоамиловым ксантатами

Опыты флотации так же, как и исследование процесса ксантатизации, проводились с натуральным и сульфидизированным малахитом. При работе с натуральным малахитом определялось влияние расхода ксантата и различных электролитов на результаты флотации. В случае сульфидизированного малахита главное внимание обращалось на подбор оптимальных условий сульфидизации. С этой целью испытаны различные сульфидизаторы при различных расходах, различная длительность сульфидизации, дополнительные загрузки некоторых электролитов и т. д. Отдельные результаты опытов проверялись на других карбонатах тяжелых металлов.

Опыты проводились в 50-граммовом целлулоидном аппарате типа МС. Все реагенты употреблялись в виде слабых водных растворов, которые ежедневно возобновлялись. Вода во всех опытах использовалась водопроводная. Перемешивание пульпы с реагентами производилось стеклянной мешалкой в стаканчике.

Несульфидизированный малахит

При флотации карбонатов ксантатами сохранялись постоянными следующие условия: продолжительность перемешивания с коллектором 5 мин.; отношение Т Ж при перемешивании 1 12 и при флотации 1 15; расход соснового масла (загрузка в аппарат) 10 *г/м*^{3}; продолжительность флотации 10 мин.

Результаты опытов флотации различной крупности малахита изоамиловым ксантатом (рис. 24) и малахита крупностью 0,1—0,05 *мм* (рис. 25) подтверждают хорошо известные особенности флотации малахита ксантатами и согласуются с данными других авторов [3].

В табл. 28 сопоставлены концентрации ксантатов, необходимые для получения плотного сорбционного слоя на поверхности малахита, с концентрациями ксантатов, необходимыми для полного извлечения минерала при флотации.

Принятые в опытах ксантатизации и флотации малахита отношения твердого к жидкому различны. Поэтому для сравнения оптимальных концентраций ксантатов при этих операциях можно использовать только относительные данные. Как видно из таблицы, величина отношения концентраций этилового и изоамилового ксантатов, отвечающая полному извлечению малахита при флотации, значительно превышает величину, отвечающую плотному слою продуктов сорбции на поверхности минерала. Следовательно, для успешной флотации малахита этиловым ксантатом необходима более высокая плотность сорбционного слоя, чем амиловым.

Таблица 28

Оптимальные концентрации ксантатов при ксантатизации и флотации малахита
Условия ксантатизации: крупность 0,15—0,075 *мм*; Т : Ж = 1 : 50.
Условия флотации: крупность 0,10—0,05 *мм*; Т : Ж = 1 15

Ксантат	Концентрация ксантата					
	необходимая для насыщения при взаимодействии			необходимая для полного извлечения при флотации		
		мг-экв/	относительная			относительная
Этиловый .	1,7	10,5	3,0	5,0	31,2	15,6
Изоамиловый	0,7	3,5	1,0	0,4	2,0	1,0

Таблица 29

Значения pH пульпы при флотации малахита изоамиловым ксантатом в присутствии различных количеств $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и NaOH

$NaHCO_3$		Na_2CO_3		NaOH	
г/м³	pH	*г/м³*	pH	*г/м³*	pH
17	7,8	3,3	8,1	0,17	8,1
67	8,1	17	8,0	13	9,3
330	8,6	100	10,1	40	10,1
	—	500	10,7	130	10,6
		—	—	400	12,0

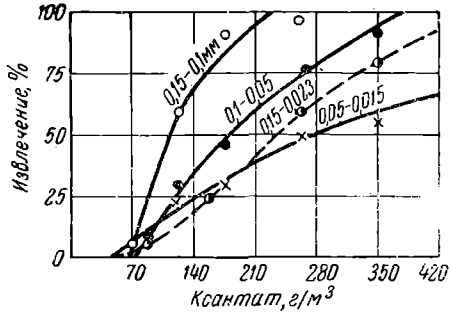


Рис. 24. Флотация различных классов крупности малахита изоамиловым ксантатом (без сульфидизации):
Т : Ж = 1 : 15. Перемешивание с ксантатом 5 мин. Сосновое масло 10 *г/м³*. Пунктирная кривая показывает результат флотации малахита из синтетических смесей с кальцитом по А. Годэну [3]

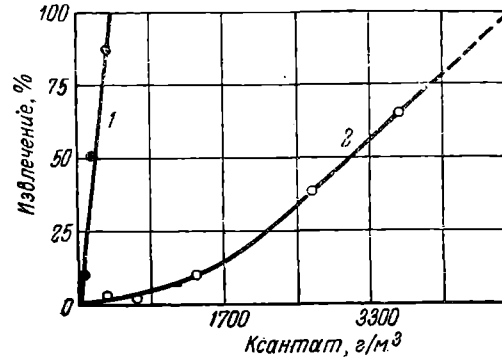


Рис. 25. Флотация малахита ксантатами:
1 — изоамиловым; *2* — этиловым.
Крупность 0,1—0,05 *мм*. Т : Ж = 1 12.
Сосновое масло 10 *г/м³*

Влияние некоторых электролитов (NaOH, Na_2CO_3 и $NaHCO_3$) на флотацию малахита испытано только на примере изоамилового ксантата.

Результаты опытов флотации малахита изоамиловым ксантатом в присутствии различных щелочных регуляторов (рис. 26) показали, что малые загрузки NaOH (примерно до 0,1 от числа грамм-эквивалентов ксантата) незначительно повышают извлечение малахита. Дальнейшее

увеличение расхода едкого натра вызывает при флотации уже резкую депрессию минерала. То же наблюдается при повышенных расходах Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. Наибольшим депрессирующим действием из числа испытанных электролитов обладает сода, самым слабым — $NaHCO_3$. Причем одинаковая депрессия малахита достигается в их присутствии при различных значениях pH пульпы (табл. 29).

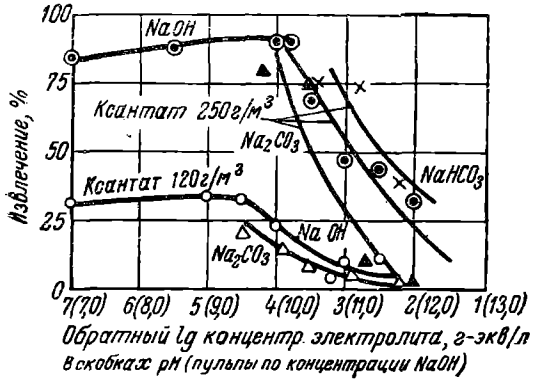


Рис. 26. Влияние добавок NaOH, Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ на флотацию малахита изоамиловым ксантатом:
Крупность 0,1—0,05 *мм*. Т : Ж = 1 15. Сосновое масло 10 *г/м*³

По указанным выше данным, характеризующим кинетику ксантатизации малахита, депрессия его при флотации не связана с изменением количества коллектора, сорбированного поверхностью минерала. Действительно, в отсутствии NaOH и при высоких концентрациях (в 5—10 раз превышающих концентрацию амилксантата) едкий натр взаимодействует с малахитом с одинаковой скоростью, поэтому и количество ксантата, сорбированного минералом, в обоих случаях должно быть одинаковым. Результаты же флотации при этих условиях резко различны: высокое извлечение малахита в отсутствии щелочи и почти полная депрессия при концентрации NaOH, равной $1{,}10^{-2}$ *г-экв/л* (400 *г/м*³).

Таблица 30

Флотация карбонатов тяжелых металлов изоамиловым ксантатом

Крупность — 0,07—0,02 *мм*. Т : Ж при малахите — 1 : 15; остальные навески пропорциональны удельным весам.
Расход изоамилового ксантата 0,070 *г/м*³; соснового масла — 10 *г/м*³

Минерал	Малахит	Церуссит	Смитсонит
	выход фракций		
1-я фракция	16,5	18,7	2,1
2-я »	20,3	7,5	1,5
3-я	12,4	5,9	1,5
4-я	6,7	4,6	1,3
5-я	4,8	4,3	1,1
Хвосты	39,3	59,0	92,5
Всего	100,0	100,0	100,0

Неожиданными получились и результаты опытов флотации других карбонатов тяжелых металлов изоамиловым ксантатом (табл. 30). Казалось вполне естественным ожидать высоких результатов флотации в условиях, обеспечивающих образование плотного сорбционного слоя коллектора на поверхности минеральных зерен; однако, несмотря на то, что при равных расходах ксантатов на церуссите, как указано выше, получается

более плотный, чем на малахите, слой нерастворимых продуктов, флотация церуссита не дала высоких результатов. Еще более низкие результаты получились для смитсонита.

Таким образом, различное поведение испытанных минералов при флотации нельзя объяснить различием плотности слоя нерастворимых продуктов взаимодействия на их поверхности. Определяющим условием является, повидимому, устойчивость ксантогенатов, образованных на поверхности минералов. Влиянием щелочности растворов на устойчивость ксантогенатов соответствующих металлов, возможно, следует объяснить не только депрессию малахита едким натром при флотации ксантатами, но и низкие результаты флотации этим коллектором церуссита и смитсонита. Как известно, в ряду металлов Zn — Pb — Cu устойчивость ксантогената цинка против взаимодействия щелочи должна быть наименьшей; ксантогенат свинца занимает среднее положение и наиболее устойчив ксантогенат меди. Воздействие даже слабощелочных растворов на ксантогенаты меди и серебра убедительно доказывается нашими опытами потенциометрического титрования с медным и серебряным электродами [7].

Сульфидизированный малахит

Во всех опытах флотации с применением сульфидизации продолжительность перемешивания с сульфидизаторами принята равной 10 мин. и с ксантатом 5 мин. Судя по приведенным ранее данным, принятая продолжительность сульфидизации при отношении Т : Ж = 1 : 15 обеспечивала в случае Na_2S полное использование всего введенного сульфидизатора,

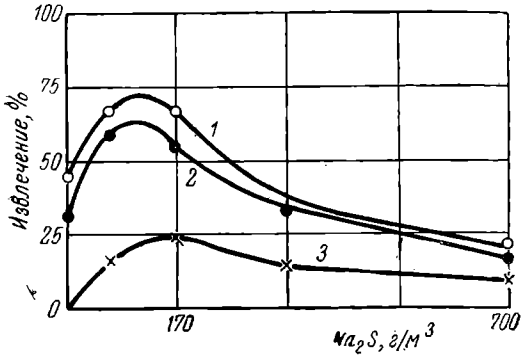


Рис. 27. Флотация малахита. Сульфидизация сернистым натрием:
Изоамиловый ксантат: *1* — 170 *г/м³*; *2* — 120 *г/м³*; *3* — 30 *г/м³*.
Крупность 0,1—0,05 *мм*. Т : Ж = 1 : 15.
Сосновое масло 10 *г/м³*

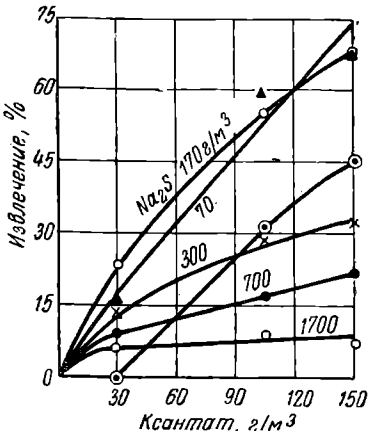


Рис. 28. Флотация малахита изоамиловым ксантатом при постоянных расходах Na_2S:
Крупность 0,15—0,05 *мм*.
Т : Ж = 1 : 15. Сосновое масло 10 *г/м³*

так что к моменту загрузки в пульпу ксантата сульфид натрия в растворе отсутствовал.

Результаты опытов флотации малахита при различных расходах Na_2S и изоамилового ксантата показали (рис. 27, 28), что только небольшие добавки Na_2S (50—100 *мг/л*) увеличивают извлечение минерала в концентрат. Более высокие расходы Na_2S оказывают вредное влияние на флотацию, особенно при крупных классах малахита. Увеличенные расходы ксантата в случае высоких расходов Na_2S практически не изменяют ре-

зультатов флотации. Не сказывается на них существенно и изменение продолжительности перемешивания с Na_2S (рис. 29). Хотя оптимальная продолжительность сульфидизации и превышает время, необходимое для полного исчезновения Na_2S из раствора, но и при оптимальной длительности

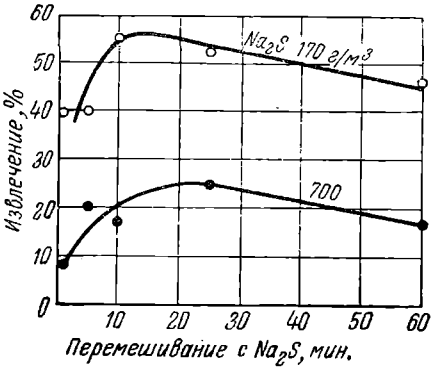


Рис. 29. Влияние продолжительности сульфидизации на флотацию малахита:

Крупность 0,15—0,05 *мм*. Перемешивание с ксантатом 5 мин. Изоамилксантат 120 *г/м*³. Сосновое масло 10 *г/м*³

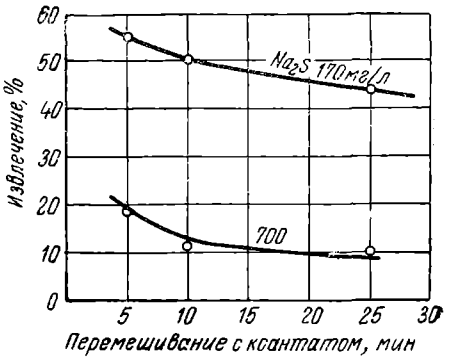


Рис. 30. Влияние продолжительности перемешивания с ксантатом на флотацию малахита:

Крупность 0,15—0,05 *мм*. Т Ж = 1 : 15. Перемешивание с Na_2S 10 мин. Изоамиловый ксантат 120 *г/м*³. Сосновое масло 10 *г/м*³

перемешивания с Na_2S извлечение малахита при высоких расходах сернистого натрия остается очень низким.

Помимо изменений в продолжительности сульфидизации, испытаны также вариации в продолжительности перемешивания с ксантатом

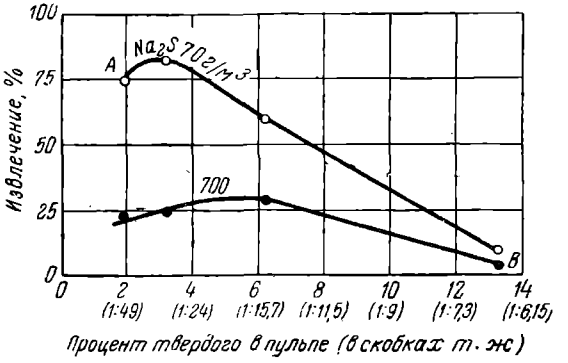


Рис. 31. Флотация малахита при различных значениях Т Ж:

Крупность 0,15—0,05 *мм*. Амиловый ксантат 120 *г/м*³; Сосновое масло 10 *г/м*³

(рис. 30). Сокращение длительности перемешивания с ксантатами повышает извлечение малахита, но не настолько значительно, чтобы существенно исправить влияние повышенных расходов Na_2S.

Не исправляет результатов флотации при высоких расходах Na_2S и изменение плотности пульпы. На рис. 31 приведены результаты флотации малахита, сульфидизированного Na_2S при различном отношении Т Ж. Судя по приведенным данным, результат флотации зависит не только от удельного расхода, но и от начальной концентрации сульфидизатора

в растворе. При высокой концентрации Na_2S (700 *мг/л*) широкие изменения в удельном расходе сульфидизатора не повышают извлечения минерала в концентрат. В то же время при низкой концентрации Na_2S легко подбираются условия, при которых малахит вполне успешно флотируется, причем удельные расходы реагентов при этом могут совпадать с удельными расходами при высоких концентрациях Na_2S (рис. 31, точки *A*, *B*).

Низкие результаты флотации малахита при повышенных расходах сернистого натрия, учитывая отсутствие сульфидизатора в растворе к моменту загрузки ксантата, можно объяснить или высокой щелочностью пульпы, обусловленной растворимыми продуктами взаимодействия Na_2S

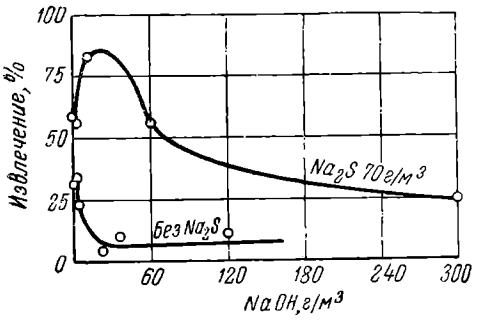


Рис. 32. Влияние NaOH на флотацию малахита изоамиловым ксантатом:

Крупность 0,1—0,05 *мм*. Т : Ж = 1 15. Изоамиловый ксантат 120 *г/м³*. Сосновое масло 10 *г/м³*

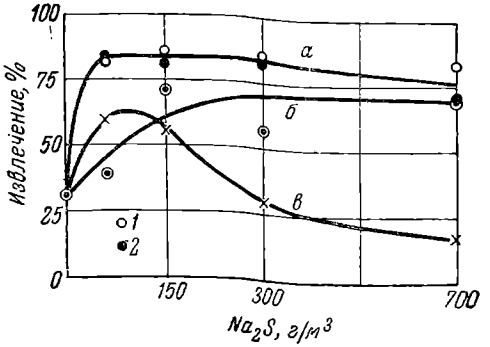


Рис. 33. Флотация малахита, сульфидизированного Na_2S:

а — отмывка водой; *б* — отмывка водой и добавки $NaCO_3$ + NaOH; *в* — без отмывки; *1* — водопроводная вода; *2* — вода, продутая водородом. Крупность 0,15—0,05 *мм*. Т : Ж = = 1 : 15. Изоамиловый ксантат 120 *г/м³*. Сосновое масло 10 *г/м³*

и малахита, или наличием в растворе значительных количеств коллоидного сульфида меди. Заметное повышение концентрации коллоидного сульфида меди в пенном продукте, наблюдавшееся при флотации, указывает на взаимодействие ксантата и коллоидного сульфида меди. Прямые опыты оценки количества ксантата, сорбированные коллоидным сульфидом меди, определили его высокую сорбционную емкость в отношении ксантатов, составляющую 20—24 *г* ксантата на 1 *г-экз* коллоидной CuS.

Для выяснения причины резкой депрессии малахита при повышенных расходах сернистого натрия проведены опыты флотации сульфидизированного малахита в присутствии различных количеств NaOH и опыты флотации с последовательным исключением из пульпы продуктов взаимодействия Na_2S и малахита (рис. 32).

Небольшое количество NaOH при флотации малахита с применением сульфидизации, как показано на графиках, значительно повышает извлечение минерала в концентрат. Депрессирующее действие NaOH начинает сказываться лишь при расходах в несколько раз выше критических для флотации с одним ксантатом.

Опыты флотации с последовательным исключением из пульпы продуктов взаимодействия Na_2S и малахита (рис. 33) проведены следующим путем. Навеска малахита сульфидизировалась при различных расходах Na_2S, как указано ранее. После сульфидизации раствор коллоидного сульфида меди декантировался и навеска путем декантации дважды промывалась водой. Для промывки использовалась водопроводная вода и вода, предварительно продутая водородом. После третьего наполнения стаканчика свежей водой в пульпу вводился ксантат, проводилось перемешива-

ние с коллектором в течение 5 мин. и пульпа переводилась во флотационный аппарат. В результате промывки концентрация продуктов взаимодействия в растворе уменьшалась примерно в 6000 раз.

Влияние растворимых продуктов взаимодействия Na_2S и малахита на результаты флотации сульфидизированного малахита оценивалось аналогичным путем. После промывки навески в пульпу вводилась смесь равных количеств NaOH и Na_2CO_3, в сумме эквивалентных расходу Na_2S, и, спустя 2 мин.,— ксантат. Величина pH пульпы после перемешивания с ксантатом по колориметрическим измерениям была следующей:

Na_2S при сульфидизации, *мг/л* .	70	130	330	700
pH пульпы при флотации сульфидизированного малахита в отсутствии коллоидного сульфида меди	10,5	10,9	,5	12,0

Опыты показали, что при исключении из пульпы всех продуктов взаимодействия Na_2S и малахита результаты флотации получаются почти одинаково хорошими, независимо от начальных расходов Na_2S (рис. 33).

Таким образом, основной причиной, вызывающей депрессию малахита при сульфидизации высокими расходами Na_2S, в условиях опытов является наличие в пульпе значительных количеств коллоидного сульфида меди, способного связывать ксантат. Депрессирующий эффект растворимых продуктов взаимодействия Na_2S и малахита имеет лишь подчиненное значение.

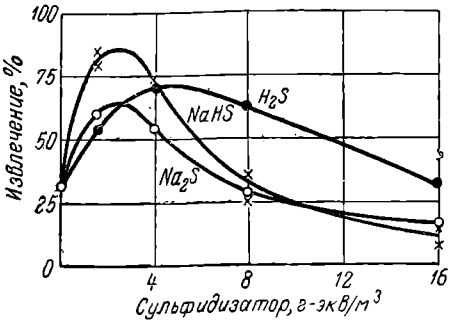


Рис. 34. Флотация малахита с различными сульфидизаторами:
Крупность 0,15—0,05 *мм*. Т : Ж = 1 15. Изоамиловый ксантат 120 *г/м³*. Сосновое масло 10 *г/м³*

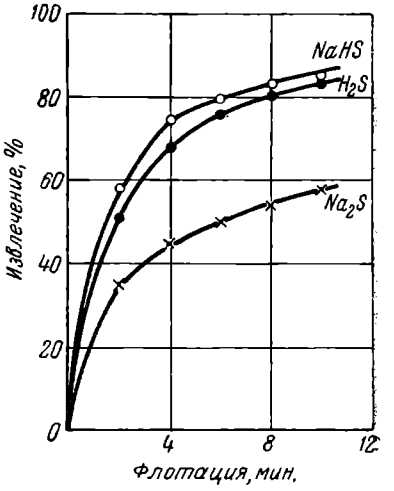


Рис. 35. Флотация изоамиловым ксантатом малахита, обработанного эквивалентными количествами сульфидизаторов:
Крупность 0,15—0,05 *мм*. Т : Ж = 1 15. Na_2S 170 *мг/л*. Ксантат 70 *мг/л*. Сосновое масло 10 *г/м³*

Это положение хорошо объясняет и результаты опытов, описанных Б. А. Давидовичем и Н. М. Лубамном [4]. Авторы сульфидизировали малахит высокими расходами Na_2S при подогреве на водяной бане. После сульфидизации навеска минерала тщательно промывалась на фильтре водой. Флотация сульфидизированного минерала изоамиловым ксантатом при всех испытанных расходах Na_2S дала извлечение ниже, чем необработанного сернистым натрием материала. Повидимому, при высоких концентрациях Na_2S золь сульфида меди получается грубодисперсным и промывка на фильтре сульфидизированного малахита значительно не уменьшает количества коллоида, поэтому и не дает никакого эффекта.

Помимо сернистого натрия, в качестве сульфидизаторов при флотации малахита испытаны также NaHS и H_2S (рис. 34). Расходы NaHS и H_2S при флотации эквивалентны расходам Na_2S в ранее показанных опытах.

Наличие в пульпе продуктов взаимодействия сульфидизаторов и минерала не позволило получить четких данных, характеризующих особенности сульфидного покрова на малахите в зависимости от природы сульфидизатора. Так, повышенные результаты флотации малахита при использовании гидросульфида натрия по сравнению с результатами, получен-

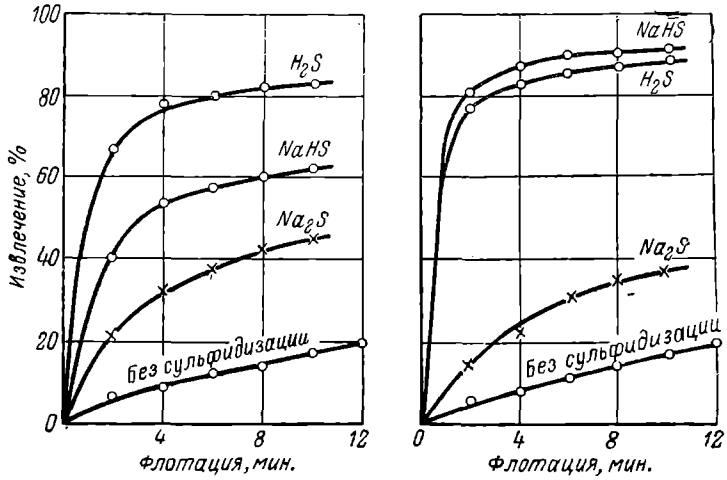


Рис. 36. Флотация изоамиловым ксантатом малахита, обработанного эквивалентными количествами сульфидизаторов: *а* — Na_2S 170 *мг/л*; *б* — Na_2S 710 *мг/л*. Крупность 0,074 — 0,02 *мм*. Т : Ж = 1 : 15. Ксантат 70 *мг/л*. Сосновое масло 10 *г/м*³

ными с Na_2S, несомненно, связаны, помимо изменения свойств сульфидного покрова на минерале, с пониженной концентрацией коллоидного сульфида меди в растворе. Сравнительно невысокие результаты опытов флотации с применением H_2S обязаны, повидимому, наличию в растворе свободной кислоты.

Чтобы исключить влияние продуктов взаимодействия сульфидизаторов и малахита на флотацию, в последующих опытах навеска малахита после 10-минутного перемешивания с сульфидизатором промывалась водопроводной водой (рис. 35, 36). Продолжительность перемешивания с ксантатом в опытах с отмытым малахитом сокращена до 1 мин.

Опыты показали, что наиболее высокие результаты флотации отмытого малахита достигаются при сульфидизации карбонатов H_2S и NaHS.

Интересно отметить, что при сульфидизации большими количествами H_2S (700 *мг/л*) хорошие результаты флотации малахита после отмывки получаются при использовании этилового ксантата.

Данные табл. 31 свидетельствуют о том, что при плотном сульфидном слое на малахите различие в активности этил- и изоамилксантатов практически исчезает.

Из сопоставления результатов флотации сульфидизированного малахита с активностью сульфидного слоя на минерале можно установить, что, чем меньше ксантата сорбировано сульфидизированным минералом

Таблица 31

Флотация сульфидизированного малахита ксантатами

Крупность малахита 0,074 — 0,050 *мм*

	Этиловый ксантат, *г/м*³		Изоамиловый ксантат, *г/м*³
	70	130	70
1-я фракция	81,4	86,0	87,9
2-я »	4,8	6,9	6,8
3-я »	1,7	1,0	2,0
4-я »	0,8	0,3	0,9
5-я »	0,9	—	0,7
Хвосты	10,4	5,8	2,7
Всего	100,0	100,0	100,0

(при прочих равных условиях), тем выше результаты флотации. Это положение дает в руки надежный метод контроля качества сульфидизации измерением остаточной концентрации ксантата и позволит легко найти оптимальные расходы и распределение реагентов по местам загрузки.

Изложенное приводит к следующему заключению:

1. Из испытанных сульфидизаторов наибольшей активностью обладают NaHS и H_2S, что согласуется с ранее сделанными выводами. При условии получения плотного сульфидного слоя на минерале (большой расход H_2S) возможны высокие результаты флотации и при использовании этилксантата. Флотационные свойства ксантата при этом отличаются менее резко, чем в случае необработанного малахита.

2. Флотация малахита, сульфидизированного возрастающими количествами Na_2S и H_2S, при небольшом расходе изоамилксантата также дает результаты, хорошо согласующиеся с оценкой активности сульфидного слоя на малахите: чем меньше ксантата вступает в реакцию непосредственно с малахитом, тем выше результаты флотации.

Выводы

Результаты исследований процессов взаимодействия растворимых сульфидов и ксантатов с малахитом и сопоставление этих результатов с данными опытов флотации ксантатами малахита, натурального и сульфидизированного, позволяют сделать следующие выводы:

1. Взаимодействие сернистого натрия и малахита при концентрациях Na_2S, принятых в практике флотации окисленных медных руд, не ограничивается поверхностным слоем нерастворимых продуктов взаимодействия на малахите и протекает до полного исчезновения сульфида натрия из раствора.

2. Измерение электропроводности суспензий минерала в растворах Na_2S, колориметрическое определение pH и определение CO_2 в растворах согласно показывают, что растворимыми продуктами взаимодействия Na_2S и малахита являются карбонат и гидрат окиси натрия.

3. В результате взаимодействия Na_2S и малахита в сульфидизирующем растворе обнаруживается коллоидный сульфид двухвалентной меди. Количество его, по результатам колориметрических определений, составляет 40—80% от прореагировавшего сернистого натрия.

4. При последовательной сульфидизации одной и той же навески малахита растворами Na_2S общее количество коллоидного сульфида меди в растворе для равных суммарных расходов Na_2S уменьшается с увеличением числа приемов сульфидизации.

5. Присутствие в сульфидизирующем растворе растворимых карбонатов, жидкого стекла, едкого натра, сульфита, тиосульфата или сульфата натрия практически не отражается на скорости взаимодействия Na_2S и малахита. Существенное влияние на скорость взаимодействия оказывает сульфат магния. Добавки $MgSO_4$ до расходов, эквивалентных введенному Na_2S, понижают скорость взаимодействия и уменьшают количество коллоидного сульфида меди в растворе. Дальнейшее повышение расхода $MgSO_4$ тормозящего эффекта этой соли не изменяет.

6. При использовании в качестве сульфидизаторов NaHS или H_2S возможно получение более плотного сульфидного слоя на малахите, что обнаруживается по падению скорости взаимодействия сульфидизаторов и минерала. При этих сульфидизаторах уменьшается также количество коллоидного сульфида меди в растворе.

7. Ксантат, введенный в суспензию малахита, реагирует с ним главным образом чисто химически, вступая в обменную реакцию, ограниченную при высоких расходах ксантата слоем ксантогената меди. Этот слой образуется на поверхности минерала и, возможно, в дальнейшем претерпевает более глубокие химические изменения. Различие между ксантатами (этил и амил) при концентрациях, применяемых в практике, в ходе этой реакции неизмеримо мало.

8. Ксантатизация сульфидизированного малахита, судя по результатам непосредственного определения растворимых продуктов взаимодействия, протекает, по крайней мере частично, как обменная реакция между ксантатом и малахитом. Она, вероятно, совершенно бесполезна для процесса флотации. Предварительная сульфидизация сказывается на повышении эффекта использования ксантата для флотации тем больше, чем плотнее слой и чем большая поверхность малахита покрыта им.

Сульфид натрия при низкой щелочности пульпы и кислые сульфидизаторы способствуют образованию слоя на малахите повышенной плотности и приводят к резкому повышению эффекта использования ксантата, даже такого мало активного, как этиловый.

ЛИТЕРАТУРА

Асеев Н. П., Белоглазов К. Ф., Грейвер Н. С. К вопросу о кислотной гидрометаллургической переработке известковых руд. Цветные металлы, 1931, № 5, стр. 570.

2. Белоглазов К. Ф., Осолодков Г А. Влияние щелочности пульпы на флотацию апатита. Записки Ленинградского горного института, 1935, т. IX, вып. 1.
3. Годен А. Основы флотации. ГОНТИ, 1933.
4. Давидович Б. А., Лубман Н. М. Флотация окисленных медных руд. Цветные металлы, 1930, № 7, стр. 977.
5. Иоу Д. Г Колориметрия. ОНТИ, 1935.
6. Крейтон Г. Основы электрохимии. Госхимтехиздат, 1934.
7. Осолодков Г А. Потенциометрическое титрование сульфида натрия и ксантата в разбавленных растворах при совместном их присутствии. Записки Ленинградского горного института, 1941, т. XIII, вып. 3.
8. Тредвелл. Курс аналитической химии, т. II, Госхимиздат, 1933.
9. Iellineck K., Czerwinski J. Z. phys. Chem., 1922, № 102.
10. Landolt, Börnstein. Phys. Chem. Tabl., 1923, B. II.