

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОБИРАТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОЙ РУДЫ

Ш. К. Амерханова, Р. М. Шляпов, А. С. Уали

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда*

Поступила в редакцию 21.10.2016 г.

**Аннотация.** Проведены исследования сорбционной способности серосодержащих собирателей на образцах медной руды. Рассчитаны величины энергии активации процесса сорбции собирателей. Показано, что наиболее эффективно на поверхности медной руды сорбируется бутиловый ксантогенат калия. Проведен расчет энтропии активации, энтальпии, свободной энергии активации процесса сорбции. Показано, что в случае дибутилдитиофосфата калия, натрия и бутилового ксантогената калия на поверхности формируются компактные адсорбционные комплексы. Причем в определенных условиях сорбция дибутилдитиофосфата калия более предпочтительна по сравнению с дибутилдитиофосфатом натрия. Поэтому бутиловый ксантогенат калия может быть использован при коллективной флотации медьсодержащих руд, а дибутилдитиофосфат калия и дибутилдитиофосфат натрия преимущественно для селективной либо комбинированной флотации медной руды.

**Ключевые слова:** серосодержащие собиратели, энергия активации сорбции, флотореагент, адсорбционный комплекс.

**Abstract.** Researches of sorption capacity of sulfur-collectors on samples of copper ore were carried out. The activation energy values of sorption process of collectors were calculated. It is shown that potassium butyl xanthate is adsorbed most efficiently on the surface of copper ore. Performed calculation of the entropy of activation, enthalpy and free energy of activation of the sorption process were calculated. It is shown that compact adsorption complexes were formed on the surface in the case potassium- and sodium- dibutyldithiophosphate, potassium butyl xanthate. Moreover, in a certain conditions, the sorption of potassium dibutyldithiophosphate is more preferable compared to sodium dibutyldithiophosphate.

Therefore potassium butyl xanthate may be used in a collective flotation of ores containing copper, and potassium dibutyldithiophosphate and sodium dibutyldithiophosphate is advantageously for the selective or combined flotation of copper ore.

**Keywords:** sulfur-containing collectors, the activation energy of sorption, flotoreagent, the adsorption complex.

Методы повышения селективности, выходов концентратов и степени обогащения, используемые в технологии флотации, основаны на процессах адсорбции компонентов из водной фазы на поверхности руд, минералов обладающих полупроводниковыми, магнитными и другими свойствами. Физико-химические параметры образующихся при этом мономолекулярных или полимолекулярных слоев в основном определяются скоростью и характером протекания начального этапа взаимодействия водной фазы с поверхностью [1].

В работе [2] указано, что различают два вида адсорбции – физическая и химическая адсорбция. Физическая адсорбция вызвана Ван – дер – ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента. Эти силы невелики и поэтому теплота физической адсорбции составляет ~ 10 – 30 кДж/моль. Химическая адсорбция, или хемосорбция, обязана химической связи, возникающей между адсорбатом и адсорбентом. При этом образуются поверхностные соединения. Теплота хемосорбции составляет ~ 100 – 400 кДж/моль, а сам процесс хемосорбции носит активационный характер. Цель данной работы – определение кинетических параметров сорбции серосо-

держателем собирателей на образцах медной руды месторождения Нурказган. Это дает возможность оценить процессы связывания анионных собирателей на поверхности руды и имеет определенное практическое значение вследствие расширения области применения флотации.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

pH-метрические измерения проводили на pH-метре марки pH МЕТЕР-pH 410 с помощью стеклянного электрода марки ЭСК –10601/7. Измерения стационарных потенциалов проводились на pH-метре милливольтметре pH-121. Для проведения опытов с заданным интервалом температур (298-318 К) был использован термостат марки UTU-2/77. Точность термостатирования составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  [3]. Потенциометрические измерения проведены на иономере И-500 с использованием ионоселективного электрода на основе халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Электролитический мостик был заполнен гелем агар-агара выдержанном в растворе нитрата натрия. Электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод марки ЭСЛ-1М. Потенциал рабочего электрода пересчитывался относительно н.в.э. (нормального водородного электрода).

Определение к.т.т. и концентрации собирателя проводили по методике, описанной в работе [4]. Сорбционные свойства собирателей определены по методике, описанной в работе [5].

Расчет кинетических характеристик проводился по методике [6-7]. Титрантом служили растворы  $\text{CuSO}_4$  концентрацией  $10^{-4}$  моль/л, адсорбатом - растворы бутилового ксантогената калия, которые были приготовлены растворением точной навески в бидистиллированной воде, рабочие растворы дибутилдитиофосфата калия, натрия, аммония и диизооктилдитиофосфата аммония разбавлением до  $10^{-4}$  моль/л. В качестве реального объекта использовалась медная руда месторождения Нурказган, крупностью 0.074 мм. Расчет «приведенных» произведений активностей проводился по формуле  $\lg L_0^{\frac{1}{m}} = \lg([M^{n+}] \cdot \gamma_{M^{n+}} \cdot [A^-]^m \cdot \gamma_{A^-}^m)^{\frac{1}{m}}$ , где

$M^{n+} - \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$ ;  $A^- - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2, (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2$ ;  $\gamma_{M^{n+}}, \gamma_{A^-}^m$  – средний коэффициент активности ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$  и ксантогенат-, дибутилдитиофосфат-ионов при ионной силе ( $\text{NaNO}_3$ ) равной 0.1 и  $T=298 \text{ K}$ ;  $1/m$  для ксантогенатов меди (I) равен 1, для дибутилдитиофосфатов меди (II) равен 0.5.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важнейшим понятием при описании явления адсорбции является среднее время жизни молекул на поверхности, или время адсорбции. Это время, в течение которого адатом находится на поверхности адсорбата. Если между молекулой и поверхностью действуют силы притяжения, то, согласно уравнению Френкеля, среднее время жизни молекулы на поверхности зависит от теплоты адсорбции [2]. Поэтому были рассчитаны величины энергии активации процесса адсорбции (таблица 1).

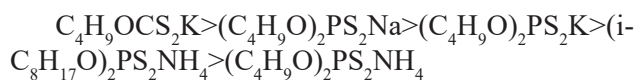
Экспериментально определенная величина энергии активации адсорбции серосодержащих собирателей на медной руде показывает, что протекает активированная адсорбция, лимитирующей стадией для дибутилдитиофосфатов натрия, калия и ксантогената калия является диффузия, тогда как для диизооктилдитиофосфата аммония и дибутилдитиофосфата аммония имеет место кинетический режим.

Из данных по энтропии активации видно, что наиболее структурированные комплексы собирателей на медной руде образует бутиловый ксантогенат калия, наименее - дибутилдитиофосфат аммония [7]. Указанные соединения образуют на поверхности частиц руды малорастворимые соединения меди, для которых «приведенные» произведения активностей  $\lg L_0^{1/m}$  равны -11.29 ксантогенат меди (I), - 3.37 дибутилдитиофосфат меди (II), что и обуславливает высокую сорбционную способность ксантогенат-иона и низкую - дибутилдитиофосфат-иона в присутствии иона аммония. По результатам расчетов построен ряд снижения степени упорядоченности собирателей на поверхности руды:

Таблица 1.

*Изменение кинетических характеристик процессов адсорбции флотореагентов на поверхности медной руды*

Собиратель	$E_a$ , кДж/моль	lnA	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль К		
			298 К	308 К	318 К
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$	45.20	15.54	22.63	22.52	22.40
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$	67.34	23.37	87.73	87.61	87.50
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$	10.98	2.04	-89.60	-89.72	-89.84
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$	21.60	5.95	-57.10	-57.22	-57.33
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K}$	7.61	0.64	-101.00	-101.40	-101.50



Далее были рассчитаны величины энтальпии активации и свободной энергии активации, кажущейся константы адсорбции (таблицы 2).

Проводя сравнительный анализ данных по величинам энтальпии активации минимальные значения позволяют судить о процессах преодоления потенциального барьера связанного с теплотами гидратации как ионов металлов кристаллической решетки минерала, так и катионов входящих в состав флотореагента [8]. Минимум свободной энергии активации переходного состояния характерен для дибутилдитиофосфата натрия, следовательно образуемый переходный комплекс нестабилен и разлагается на продукты реакции, максимум свободной энергии активации характерен для дибутилдитиофосфата аммония, т.е. структура сорбционного комплекса аналогична переходному состоянию, в которое включены молекулы растворителя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены расчеты энергии активации процесса адсорбции серосодержащих собирателей на поверхности медной руды. Показано, что бутиловый ксантогенат калия образует более прочный сорбционный комплекс с ионами меди кристаллической решетки минералов руды.

2. Рассчитаны энтропия, энтальпия и свободная энергия активации сорбции. Установлено, что максимальной стабильностью при высоких температурах обладает адсорбционный комплекс дииззоктилдитиофосфата аммония, при низких температурах дибутилдитиофосфата натрия. Показано, что величиной определяющей способность сорбироваться на поверхности минерала является энтропия активации и свободная энергия активации сорбционного равновесия.

3. Получены ряды сорбционной способности для серосодержащих собирателей. Установлено,

что наиболее эффективно сорбируются бутиловый ксантогенат калия, дибутилдитиофосфат калия, дибутилдитиофосфат натрия. Следовательно, бутиловый ксантогенат калия может служить собирателем для коллективной флотации, а дибутилдитиофосфат калия и дибутилдитиофосфат натрия для селективной флотации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинетика мономолекулярной адсорбции молекул из газовой среды на металлической поверхности / З.Х. Калажоков [и др.] — Нальчик: Изд-во Каб.-Балк. ун-та, 2004. — 37 с.
2. Щукин Е.Д. Коллоидная химия/ Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. — Москва: Изд-во «Высшая школа», 2004. — 445 с.
3. Амерханова Ш.К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика / Ш.К. Амерханова. — Караганда: Изд-во «Профобразование», 2002. — 141 с.
4. Helena M. The system L-malic acid+oxovanadium (IV); a potentiometric and spectroscopic study / M. Helena, S.F. Teixeira, J. Costa Pessoa, L.F. Vilas Boas// Polyhedron. — 1992. — Vol.11. — №6. — P.697-708.
5. Практикум по коллоидной химии/Под ред. М.И. Гельфмана. — СПб.: Изд-во «Лань», — 2005. — 256 с.
6. Термодинамика сорбции ионов на синтетических катионитах / Л.Г. Смирнова [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. — 2007. — №1. — С. 475-478.
7. Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов / Х.К. Оспанов. — Алматы: Изд-во «Комплекс», 2006. — 328 с.
8. Пимнева Л.А. Кинетика сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4п-2/Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова// Вестник Омского университета. — 2011. — №2. — С. 130–134.

Таблица 2

Изменение энтальпии активации и свободной энергии активации сорбции серосодержащих собирателей на поверхности медной руды

Собиратель	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль			$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль		
	298 К	308 К	318 К	298 К	308 К	318 К
$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$	42.68	42.64	42.56	35.98	35.70	35.43
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$	64.82	64.78	64.70	38.72	37.79	36.87
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	8.46	8.42	8.34	35.20	36.05	36.90
$(C_4H_9O)_2PS_2K$	19.08	19.04	18.96	36.14	36.66	37.19
$C_4H_9OCS_2K$	5.09	5.05	4.97	35.30	36.27	37.24

*Амерханова Ш. К., Шляпов Р. М., Уали А. С.*

*Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова*

*Амерханова Ш. К., доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии*

*Тел.: +7 (7212) 34-19-40*

*E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru*

*Шляпов Р. М., кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии*

*Тел.: +7 (7212) 34-19-40*

*E-mail: rshljap-22@mail.ru*

*Уали А. С., кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии*

*Тел.: +7 (7212) 34-19-40*

*E-mail: ualieva.84@mail.ru*

*Karaganda state university named after E.A.Buketov*

*Amerkhanova S. K., Doctor of chemical sciences, professor of physical and analytical chemistry department*

*Ph.: +7 (7212) 34-19-40*

*E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru;*

*Shlyapov R. M., candidate of chemical sciences, associate professor of chemical engineering and petrochemistry department*

*Ph.: +7 (7212) 34-19-40*

*e-mail: rshljap-22@mail.ru,*

*Uali A. S., candidate of chemical sciences, associate professor of chemical engineering and petrochemistry department*

*Ph.: +7 (7212) 34-19-40*

*E-mail: ualieva.84@mail.ru*