

## ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ С ОЛЕАТОМ НАТРИЯ НА ОБРАЗЦАХ КОЛЧЕДАННО-МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ

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

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

Поступила в редакцию 21.10.2016 г.

**Аннотация.** В связи с обеднением основных крупных месторождений рудных минералов на первый план выходит усиление переработки труднообогатимого сырья, что требует использования новых технологических приемов и реагентных режимов. В связи с этим целью работы является выявление закономерностей направленного действия реагентов на поверхность колчеданно-медно-цинковой руды.

В работе использованы следующие методы анализа: элементный, рентгенофазовый. По результатам элементного, рентгенофазового анализа установлен состав руды: пирит, халькопирит, халькозин, галенит, сфалерит.

Кондуктометрическим методом определены константы ассоциатообразования в растворах смесей собирателей. Потенциометрическим методом определены константы сорбционного равновесия в системе смесь флотореагентов (кислород- и серасодержащих собирателей) – колчеданно-медно-цинковая руда. На основании положений теории объемного заполнения микропор были рассчитаны энергетические характеристики сорбции индивидуальных собирателей. Получены ряды устойчивости сорбционных комплексов индивидуальных собирателей.

Показано, что для смеси дибутилдитиофосфат натрия – олеат натрия достигается максимальная величина сорбции. Рассчитаны величины констант равновесия сорбции согласно уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ для каждого из компонентов смеси.

**Ключевые слова:** собиратели, константы равновесия сорбции, смесь флотореагентов, уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха.

**Abstract.** Intensification a processing of refractory raw material comes to the fore in connection with the depletion of major large deposits of ore minerals, which requires the use of new technological methods and reagent regimes. In this regard, the aim of the studying is to identify patterns of directional reagents on the surface of pyrite-copper-zinc ore. The elemental-, X-ray analysis were used in this studying.

The composition of the ore was established by X-ray diffraction method, which includes pyrite, chalcopyrite, chalcocite, galena, sphalerite. The constants of sorption equilibrium in the system of “flotation reagents’ mixture (O- and S-containing collectors) - pyrite-copper-zinc ore were determined by potentiometric method.

Also the energy characteristics of sorption of individual collectors and mixtures were calculated under the provisions of the theory of volume filling of micropores. The numbers of sorption complexes stability for individual collectors have been obtained.

It is shown that maximum in sorption value is achieved for a mixture of sodium dibutyldithiophosphate - sodium oleate. The values of sorption equilibrium constants have been calculated by Langmuir, Freundlich and BET equations for each of the mixture components.

**Keywords:** collectors, the sorption equilibrium constants, mixture flotoreagents, Langmuir, Freundlich equations.

Вовлечение в переработку труднообогатимых руд цветных, и редких металлов, а также техно-

генного минерального сырья, которые характеризуются очень тонкой вкрапленностью (вплоть до эмульсионной), низкой контрастностью физико-химических и технологических свойств раз-

деляемых минералов, поставило перед учеными новую задачу - разработка новых процессов и методов, режимов обогащения, обеспечивающих их эффективную и комплексную переработку. Предлагаемые методы обогащения должны быть высокотехнологичными и высокоэкологичными, обеспечивающими эффективное комплексное извлечение металлов в концентрат, а также получение конкурентноспособной товарной продукции.

Подбор реагентов-собираателей, обеспечивающих повышение эффективности процессов флотации полиметаллических руд, чаще всего носит эмпирический характер и не имеет достаточного теоретического обоснования, что связано, во-первых, с недостаточной изученностью труднообогатимых полиметаллических руд, как объектов флотации, во-вторых, с недостаточной разработанностью подходов к подбору флотореагентов и, в-третьих, с недостаточной изученностью механизма взаимодействия реагентов с поверхностью руды.

Цель работы - установление термодинамических характеристик сорбции смесей сульфидных и оксидных собирателей на поверхности колчеданно-медно-цинковой руды.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Адсорбция воды на поверхности минералов была изучена методами функционала плотности и микрокалориметрии. Показано, что галенит и молибденит являются гидрофобными, а пирит и сфалерит – гидрофильными. Причем для сфалерита процесс сорбции воды протекает более интенсивно, чем на пирите [1]. Тем самым подтверждается наличие пленки воды на поверхности минералов, а также то, что молекулы воды наряду с растворенным кислородом принимают участие в окислительно-восстановительных процессах. Вопросы сорбции бутилового ксантогената на сульфидных минералах, изучались следующими авторами [2], выявлено, что сорбция на халькопирите имеет первый порядок, описывается уравнением Френдлиха, а процесс заключается в образовании ксантогената меди. Согласно результатам, изложенным в работе [3] равновесие в системе галенит – этиловый ксантогенат калия включает реализацию окислительно-восстановительной пары ксантогенат свинца-диксантогенит.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Методика элементного анализа.

Микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе

MIRA 3 (TESCAN). Параметры исследования: Укоряющее напряжение 20 кВ. Интенсивность зонда: 10. Детектор вторичных электронов SE (secondary electrons). Энергодисперсионный анализ был проведен с помощью системы рентгеновского микроанализа X-Act (Oxford Instruments). Параметры исследования: Укоряющее напряжение 20 кВ. Интенсивность зонда: 20. Рабочее расстояние: 15 мм [4-5].

Методика рентгенофазового анализа.

Пробоподготовка образцов. Образцы тщательно растирали в тонкодисперсный порошок в агатовой ступке. Максимальный размер частиц в подготовленных образцах составлял не более 5-10 мкм. Проведение измерений. Съемка рентгеновских дифрактограмм была выполнена на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance, фирмы "Bruker" (Германия) в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении (длина волны 0.15406 нм) с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Для всех предоставленных образцов использовались одинаковые режимы измерения: шаг сканирования —  $0.05^\circ$ , время накопления сигнала - 2 секунды в точке, напряжение и ток накала 40 кВ и 40 мА, соответственно. Исследованная область углов дифракции по  $2\theta$  составляла:  $4-80^\circ$ . Расшифровка полученных дифрактограмм проведена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDDPDF-2, 2006 года [6].

Методика кондуктометрических измерений.

Кондуктометрические измерения проводили на кондуктометре марки ОК-102, согласно методике [7]. Рабочий электрод изготовлялся из пары платиновых пластин площадью  $1 \text{ см}^2$ . Объем ячейки составлял 50 мл, температура раствора 298 К. Расчет констант диссоциации электролита проведен согласно методике [7].

Расчет константы диссоциации кислоты проводился по нескольким этапам:

1. Вычислена эквивалентная электропроводность каждого раствора по формуле:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C} \quad (1)$$

2. Построен график зависимости  $1/\lambda = f(\lambda C)$ .

3. По графику  $1/\lambda = f(\lambda C)$  найти  $1/\lambda^\infty$  посредством экстраполяции зависимости на ось ординат  $1/\lambda$  и вычислены  $\lambda^\infty$ .

4. Рассчитаны значения степени диссоциации для каждого электролита по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} \quad (2)$$

5. Вычислено значение константы диссоциации по уравнению:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (3)$$

Методика измерения рН среды.

Для определения рН среды использовался рН метр марки рН МЕТЕР-рН 410, снабженный комбинированным стеклянным электродом.

Методика определения сорбционных характеристик.

В качестве собирателей были выбраны дибутилдитиофосфаты натрия и аммония, изооктилзобутилдитиофосфат аммония, бутиловый ксантогенат калия, олеат натрия («х. ч.»).

Исследования сорбционных свойств смесей и расчет констант сорбции собирателей на поверхности полиметаллической руды месторождения Акбастау проведены согласно методике, изложенной в работе [8]. Концентрация рабочих растворов составляла  $10^{-4}$  М, для олеата натрия величина ККМ составляет  $1.1 \cdot 10^{-3}$  М, для остальных анионных собирателей с меньшим числом  $-\text{CH}_2-$  групп, величина ККМ также не может быть достигнута. рН растворов был равен 8.0.

По результатам потенциометрического титрования растворов индивидуальных собирателей и смеси их, раствором сульфата меди (II), с использованием в качестве индикаторного электрода датчика на основе халькозина, проведен расчет концентрации дибутилдитиофосфата до и после адсорбции по формуле (4):

$$C_{(C_4H_9O)_2PS_2Na} = C_{Cu^{2+}} \frac{V_{Cu^{2+}}}{V_{(C_4H_9O)_2PS_2Na}} \quad (4)$$

где  $C_{(C_4H_9O)_2PS_2Na}$  и  $C_{Cu^{2+}}$  – соответственно концентрации дибутилдитиофосфата и сульфата меди (II);  $V_{Cu^{2+}}$ ,  $V_{(C_4H_9O)_2PS_2Na}$  - их объемы.

Из полученных значений рассчитаны значения адсорбции по уравнению

$$\frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (5)$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  - начальная и равновесная концентрация раствора, моль/л;  $V$  - объем раствора, в котором происходит процесс адсорбции, мл;  $m$  - количество адсорбента, г.

Для обработки данных использованы линейные формы уравнений:

$$\text{Фрейндлиха} \\ \lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p \quad (6)$$

Значения  $\frac{x}{m}$  и  $C_p$  логарифмируют и определяют постоянные в уравнении Фрейндлиха (3) графически или методом наименьших квадратов. Записывают полученное уравнение с числовыми коэффициентами  $K$  и  $n$ :  $K$  – константа соответ-

ствующая количеству адсорбированного вещества при  $C_p = 1$  моль/л.

Константы изотермы Ленгмюра  $K$  и  $a_m$  определены графическим способом. Для этого уравнение Ленгмюра приводят к следующему линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m \cdot K \cdot P} \quad (7)$$

Константы уравнения полимолекулярной адсорбции БЭТ определяют графически, согласно линейной форме:

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln \frac{P_s}{P}}{E} \right)^n \right] \quad (8)$$

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный:  $\frac{1}{A_x C}$ , тангенс угла наклона прямой равен:  $\text{tg} \alpha = \frac{C-1}{A_x C}$ .

В уравнениях вместо  $p_s$  использовано значение  $C_s$  (растворимость собирателя г/100 мл, пересчитанная в моль/л), вместо величины  $p$ , Па в случае сорбции газов и паров, в случае сорбции из растворов использована величина  $C$ , моль/л.

Расчет энергетических характеристик сорбции согласно модели Дубинина-Радушкевича.

Расчет энергетических характеристик сорбции проводился на основании уравнения:

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln \frac{P_s}{P}}{E} \right)^n \right] \quad (9),$$

где  $n$ ,  $E$  и  $a_0$ -параметры ( $a_0 = a$  при  $p = p_s$ )

Пересчет изотерм адсорбции с одного адсорбтива на другой приближенно допускают, что  $E_1 / E_2 \approx P_1 / P_2 = \beta^1$  и что  $a_{01} / a_{02} \approx V_1 / V_2$ , где  $P_i$ -парахор,  $V_i$ -мольный объем адсорбтива [9]. Для расчета мольного объема исследуемых адсорбтивов были использованы величины плотности этилового ксантогената калия ( $\rho_4^{20} = 1.558$  г/см<sup>3</sup>) [10] и изопропилового ксантогената натрия ( $\rho_4^{20} = 1.263$  г/см<sup>3</sup>) [11], олеата натрия ( $\rho_4^{20} = 1.1$  г/см<sup>3</sup>) [12]. Величины парахора рассчитывались из данных для парахоров атомов, связей на основании свойства аддитивности по методике, описанной в работе [13]. Парахоры натрия и калия были рассчитаны по данным поверхностного натяжения расплавов металлов при температуре кипения [14].

Материалы.

Рабочие растворы смесей собирателей (в соотношении 1:1 по объему, для двухкомпонентных, в

соотношении 1:1:1 по объему для трехкомпонентных смесей) были приготовлены путем разбавления более концентрированных растворов ( $10^{-2}$  моль/л) индивидуальных собирателей до концентрации  $10^{-4}$  моль/л. Растворы олеата натрия, бутилового ксантогената калия, сульфата меди (II) концентрацией  $10^{-4}$  М были приготовлены растворением точной навески в бидистиллированной воде. Платиновые электроды подготавливались к работе согласно методике [15].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный и рентгенофазовый анализ образцов  $Pu-Cu-Zn$  руды.

Полиметаллические медно-свинцово-цинковые руды являются наиболее трудными для обогащения с технологической точки зрения. Как правило, это вкрапленные руды. Кроме галенита и сфалерита в них входят первичные (халькопирит), вторичные (борнит, халькозин, ковеллин) и окисленные медные минералы. Сложность руд усугубляется присутствием большого количества пирита. Для этих руд характерна агрегативная вкрапленность сульфидов в пустой породе. Выделение сульфидных агрегатов происходит при измельчении руды до 45-50 % класса – 0.074 мм [16-17]. Месторождение Акбастау располагается в вулcano-тектонической кальдере проседания, руды локализованы в зонах разломов и расщелачивания. Оруденение приурочено к вулcanoген-

но-осадочным породам средне-позднеордовикского возраста. Месторождение характеризуется одинаковыми парагенетическими ассоциациями минералов и близкими по величине соотношениями основных и попутных компонентов [18]. Для установления состава образцов полиметаллической руды месторождения Акбастау были проведены элементный и рентгенофазовый анализы результаты приведены в таблице 1, на рисунке 1.

Таблица 1.  
Элементный состав медно-цинковой руды месторождения Акбастау

Элемент	Мас.доля, %	$\sigma$	$Z_{a/2} + \sigma/\sqrt{(n)}$
O	48.31	$1.06 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-5}$
Mg	1.39	$1.01 \cdot 10^{-7}$	$1.40 \cdot 10^{-7}$
Al	5.59	$2.35 \cdot 10^{-7}$	$3.26 \cdot 10^{-7}$
Si	27.90	$1.17 \cdot 10^{-7}$	$1.63 \cdot 10^{-7}$
S	3.24	$4.69 \cdot 10^{-7}$	$6.50 \cdot 10^{-7}$
K	1.45	$3.90 \cdot 10^{-8}$	$5.41 \cdot 10^{-8}$
Ca	0.46	$1.44 \cdot 10^{-8}$	$2.00 \cdot 10^{-8}$
Ti	0.30	$1.41 \cdot 10^{-9}$	$1.95 \cdot 10^{-9}$
Mn	0.10	$6.25 \cdot 10^{-10}$	$8.66 \cdot 10^{-10}$
Fe	6.26	$3.16 \cdot 10^{-6}$	$4.38 \cdot 10^{-6}$
Ni	0.03	$6.25 \cdot 10^{-12}$	$8.66 \cdot 10^{-12}$
Cu	0.67	$6.01 \cdot 10^{-9}$	$8.32 \cdot 10^{-9}$
Zn	0.33	$1.00 \cdot 10^{-8}$	$1.39 \cdot 10^{-8}$
Mo	0.37	$8.10 \cdot 10^{-9}$	$1.12 \cdot 10^{-8}$
Ba	2.53	$9.92 \cdot 10^{-8}$	$1.38 \cdot 10^{-7}$
W	0.78	$1.52 \cdot 10^{-7}$	$2.11 \cdot 10^{-7}$
Pb	0.31	$1.00 \cdot 10^{-8}$	$1.39 \cdot 10^{-8}$

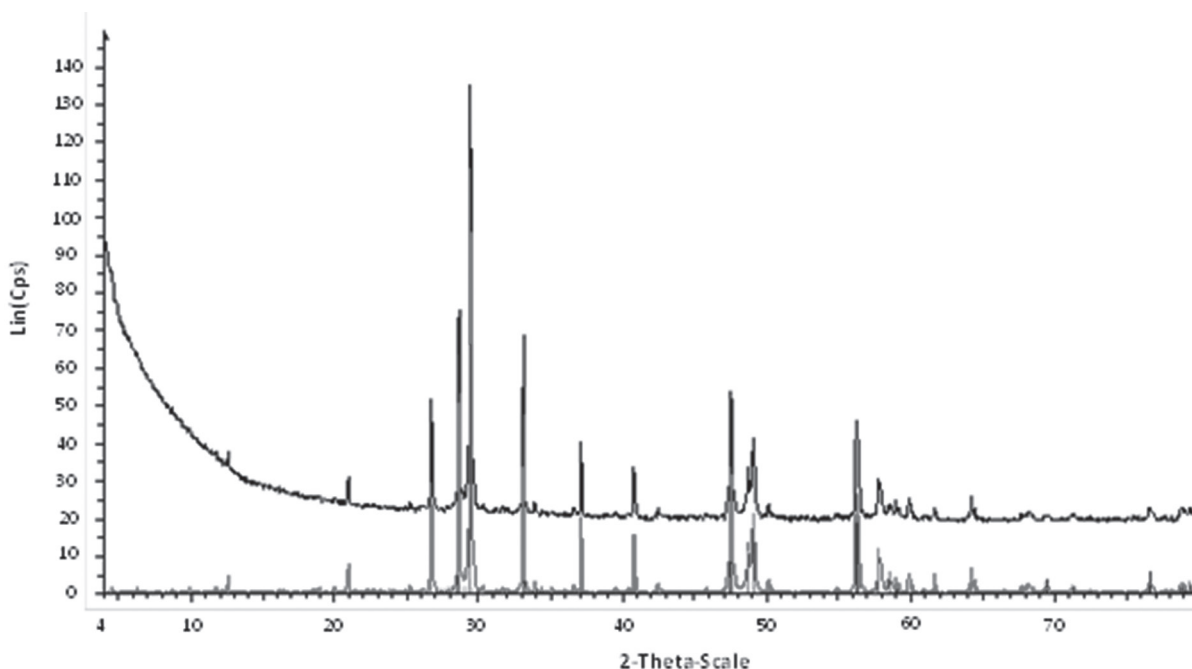


Рис. 1. Дифрактограмма фазового состава медно-цинковой руды месторождения Акбастау



По результатам, представленным в таблице 1 видно, что полезная часть руды представлена пиритом, сульфидами меди (халькопиритом), сфалеритом, галенитом, пустая порода представлена кварцем, баритом, кальцитом.

Для установления распределения фаз был проведен рентгенофазовый анализ, который включал несколько этапов. На рисунке 1 приведена экспериментальная рентгеновская дифрактограмма медно-цинковой руды месторождения Акбастау.

Расшифровка дифрактограммы показала, что исследованные образцы многофазны и характеризуются присутствием одинакового набора фаз:  $\text{FeS}_2$  кубическая модификация (минералогическое название - pyrite),  $\text{CuFeS}_2$  (минералогическое название - chalcopyrite) тетрагональная модификация,  $\text{ZnS}$ , причем сульфид цинка выявлен преимущественно в вюрцитоподобной форме с гексагональной решеткой, но также частично имеется и в сфалеритной форме с кубической решеткой,  $\text{SiO}_2$  как примесь во всех образцах. Наличие кубической модификации пирита служит подтверждением высокотемпературного характера месторождения Акбастау [19], в отличие от пирита халькопирит тетрагональной модификации является низкотемпературным, т.е. он сформировался из охлажденных расплавов-растворов, далее обнаруженный сульфид цинка в гексагональной модификации служит доказательством протекания низкотемпературного гидротермального оруденения. Следовательно, пирит является доминирующим минералом, далее следуют халькопирит, вюрцит, сфалерит, причем как вюрцит так и сфалерит образуют соединения-включения с халькопиритом, что подтверждает сложность процесса разделения сульфидов между собой. Сорбционные центры представлены сульфидами металлов, которые согласно диаграммам Пурбе при  $\text{pH}=7.5-8.0$  имеют на поверхности следующие соединения (ионы)  $\text{ZnS}|\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{FeS}_2|\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}|\text{CuO}$ . На минералах свинца образуется пленка карбоната свинца [20]. Поэтому основным механизмом, посредством которого реализуется сорбция является

комплексообразование анионных собирателей с ионами металлов кристаллической решетки минералов. В связи с этим использование только одного (индивидуального) собирателя нецелесообразно с точки зрения технологии флотационного обогащения, что в свою очередь приводит к необходимости применения смесей собирателей в указанных процессах, а поскольку исследования сорбции являются одним из инструментов оценки флотационной способности, то нами было изучено поведение смесей собирателей на поверхности образцов полиметаллической руды месторождения Акбастау.

Определение констант диссоциации ассоциатов в растворе смеси собирателей.

Кондуктометрическим методом были определены константы диссоциации смесей собирателей. Результаты определения констант равновесия реакций образования комплексов между компонентами смеси серасодержащих и кислородсодержащих реагентов приведены в таблице 2.

Анализ данных рК (таблица 2) показал, что для различных смесей один из компонентов будет обладать протонодонорными, а другой протонакцепторными свойствами. Поскольку в смеси диизооктилдитиофосфат натрия – олеат натрия более сильной кислотой является олеиновая рК-4.86, а слабой кислотой - диизооктилдитиофосфорная кислота, то константа диссоциации этой смеси будет определяться количеством олеата натрия. Полученные результаты позволяют установить взаимовлияние лигандов в образовании нерастворимых соединений на поверхности руды, а, следовательно, констант равновесия сорбции.

Определение сорбционных свойств смесей собирателей.

Следующим этапом работы было исследование сорбционных характеристик индивидуальных собирателей и смесей с использованием различных моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, а также термодинамической модели сорбции в теории объемного заполнения микропор т.н. уравнение Дубинина-Радужкевича. Вышеупомя-

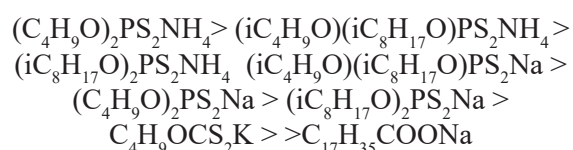
Таблица 2.

Результаты определения констант диссоциации комплексов в смеси

Собиратель	K	pK
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	$7.91 \cdot 10^{-8}$	8.10
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} + (i\text{-C}_8\text{H}_{17})(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PS}_2\text{NH}_4 + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	4.91
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	$9.72 \cdot 10^{-5}$	4.01
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} + (i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	3.98

нудое уравнение позволяет проводить расчет изотерм сорбции в случае микропористых сорбентов по одному веществу, принимаемому в качестве стандарта. Так для микропористых углей, в работе [21] стандартом служил бензол. В случае же колчеданных руд, которые также являются микропористыми материалами [22], наиболее изученные реагенты - это бутиловый ксантогенат калия [23] и дибутилдитиофосфат натрия [24]. Поэтому при рассмотрении термодинамики процессов сорбции необходимо базироваться на положениях теории объемного заполнения микропор и уравнении Дубинина –Радушкевича. Следует отметить, что в уравнении Дубинина –Радушкевича величина  $E$  является характеристической энергией адсорбции, индивидуальной для каждого вещества при определенной степени заполнения микропор, поэтому данная величина будет служить количественным показателем сорбционной способности собирателя на исследуемом сорбенте [21]. Поскольку бутиловый ксантогенат калия и дибутилдитиофосфат натрия на колчеданных рудах сорбируются в молекулярной форме (дисульфид) [23], то уравнением, наиболее адекватно описывающим процесс сорбции веществ в молекулярной форме служит уравнение Фрейндлиха. Поэтому, исходя из данных по константам равновесия процессов сорбции для бутилового ксантогената калия по модели Фрейндлиха ( $\lg K_F = 5.62$ ) и дибутилдитиофосфата натрия ( $\lg K_F = 8.94$ ), на основе положений теории объемного заполнения микропор были рассчитаны энергетические характеристики сорбции олеата натрия и других собирателей на активных центрах поверхности частиц руды (таблица 3), которые согласно результатам рентгенофазового анализа представлены сульфидами железа, меди, цинка, в форме пирита, халькопирита, сфалерита/вюрцита породообразующая среда сложена ортоклазом ( $K[(Si,Al)_4O_8]$ ), монтмориллонитом.

Показано, что максимальной сорбционной способностью обладает дибутилдитиофосфат аммония, а минимальной диизооктилдитиофосфат натрия. Анализ данных по величинам характеристической энергии сорбции и сорбционного потенциала, показал, что закрепление бутилового ксантогената калия и олеата натрия осуществляется посредством образования координационных связей с ионами металла кристаллической решетки сульфидов металлов. Тогда как для остальных собирателей, основной формой сорбции является физическая. В связи с этим на основании энергетических параметров сорбции были получены ряды устойчивости сорбционных комплексов:



Следовательно, дибутилдитиофосфат натрия и аммония сорбируются на поверхности пирита с образованием комплексов с ионами железа (II) [8], которые окисляются до дисульфида, причем последний сорбируется посредством образования ван-дер-ваальсовых связей на поверхности образцов [24]. Однако использование индивидуальных собирателей в обогащении колчеданных руд не эффективно и не позволяет достичь требуемого качества концентрата. Поэтому, были проведены исследования сорбции смесей собирателей на поверхности образцов колчеданно-медно-цинковой руды. Расчет величин сорбции осуществлялся по каждому собирателю в смеси, результаты представлены на рисунках 2-7 в виде изотерм сорбции.

Определены константы сорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ для смесей кислород- и серасодержащих собирателей (ди-

Таблица 3.

Сорбционные характеристики для серосодержащих и кислородсодержащих собирателей

Собиратель	$C_s, M$	$E, кДж/моль$	$a_m, моль/г$	$V_n, см^3/г$	$P, г^{1/4} \cdot см^3 \cdot с^{1/2} \cdot моль^{-1}$
$C_4H_9OCS_2K$	5.32	8.64	$1.34 \cdot 10^{-2}$	204.72	1144.00
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	2.72	4.90	$1.78 \cdot 10^{-2}$	271.05	1046.00
$C_{17}H_{35}COONa$	0.17	10.60	$1.37 \cdot 10^{-2}$	276.77	1280.00
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$	2.69	2.82	$1.66 \cdot 10^{-2}$	249.19	601.70
$(iC_8H_{17}O)_2PS_2Na$	1.99	6.34	$1.84 \cdot 10^{-2}$	278.21	1354.21
$(iC_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$	1.96	4.26	$1.76 \cdot 10^{-2}$	266.49	909.70
$(iC_4H_9O)(iC_8H_{17}O)PS_2NH_4$	1.87	3.52	$1.72 \cdot 10^{-2}$	259.27	752.10
$(iC_4H_9O)(iC_8H_{17}O)PS_2Na$	1.78	5.61	$1.82 \cdot 10^{-2}$	271.75	1196.62

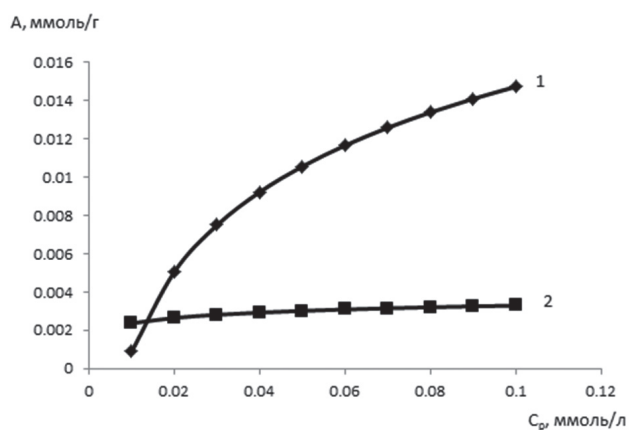


Рис. 2. Изотерма сорбции смеси дибутилдитиофосфат натрия (1) – олеат натрия (2).

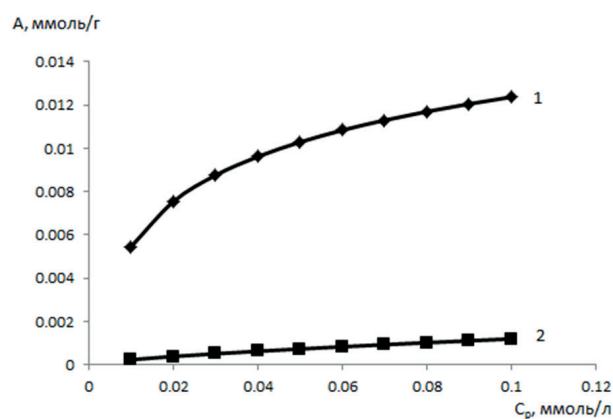


Рис. 4. Изотерма сорбции смеси диизооктилдитиофосфат натрия (1) – олеат натрия (2).

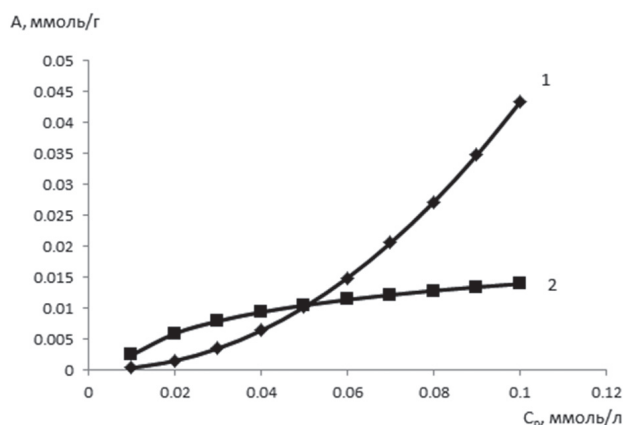


Рис. 3. Изотерма сорбции смеси бутиловый ксантогенат калия (1) – олеат натрия (2).  
бутилдитиофосфат натрия – олеат, бутиловый ксантогенат калия – олеат натрия, изооктилизобутилдитиофосфат аммония – олеат натрия, диизооктилдитиофосфат натрия – бутиловый ксантогенат

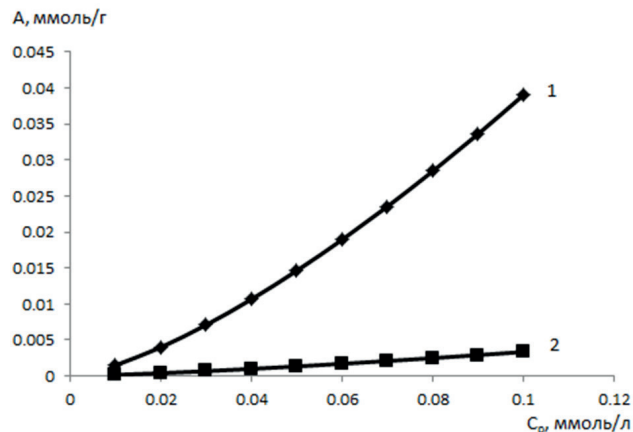


Рис. 5. Изотерма сорбции смеси изооктилизобутилдитиофосфат аммония (1) – олеат натрия (2).  
калия – олеат натрия, изооктилизобутилдитиофосфат аммония – бутиловый ксантогенат калия – олеат натрия) на образцах руды месторождения Акбастау (таблица 4).

Таблица 4.

Результаты расчета констант равновесия сорбции по моделям для смесей кислород- и серусодержащих сорбатов

Сорбат	Компонент	Уравнение Ленгмюра	Уравнение Фрейндлиха	Уравнение БЭТ
		$\lg K_L$	$\lg K_F$	$\lg K_B$
$(C_4H_9O)_2PS_2Na - C_{17}H_{33}COONa$	$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	4.19	-6.72	4.53
	$C_{17}H_{33}COONa$	4.99	-11.46	5.42
$C_4H_9OCS_2K - C_{17}H_{33}COONa$	$C_4H_9OCS_2K$	-	9.20	-
	$C_{17}H_{33}COONa$	4.31	-7.39	3.56
$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na - C_{17}H_{33}COONa$	$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na$	4.59	-8.85	4.94
	$- C_{17}H_{33}COONa$	3.78	-7.13	3.08
$(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4 - C_{17}H_{33}COONa$	$(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4$	-	2.88	-
	$C_{17}H_{33}COONa$	-	-0.43	-
	$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na$	5.12	-10.55	5.93
$C_4H_9OCS_2K - (i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na - C_{17}H_{33}COONa$	$C_4H_9OCS_2K$	-	50.30	-
	$C_{17}H_{33}COONa$	-	-37.35	-
	$(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4$	-	19.52	-
$(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4 - C_4H_9OCS_2K - C_{17}H_{33}COONa$	$C_4H_9OCS_2K$	-	50.30	-
	$C_{17}H_{33}COONa$	-	-35.46	-
	$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na$	-	-	-

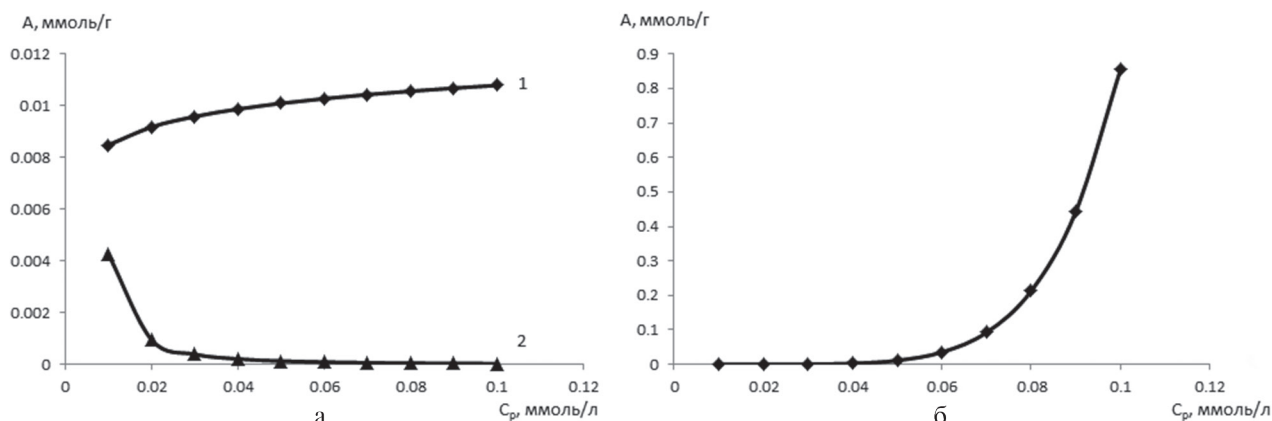


Рис. 6. Изотерма сорбции смеси бутиловый ксантогенат калия (1а) – диизооктилдитиофосфат натрия (2а) - олеат натрия (б).

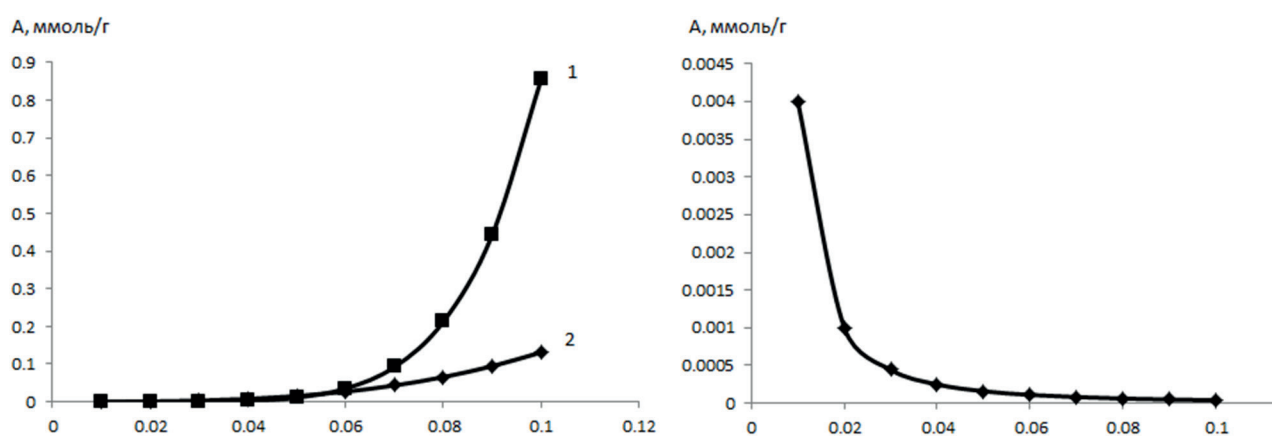


Рис. 7. Изотерма сорбции смеси бутиловый ксантогенат калия (1а) – изооктилизобутилдитиофосфат аммония (2а) – олеат натрия (б).

Из данных таблицы 4 следует, что при использовании смеси дибутилдитиофосфат натрия – олеат натрия сорбция протекает на неоднородной поверхности с различной теплотой сорбции, причем как олеат натрия, так и дибутилдитиофосфат образуют полимолекулярные слои. В растворе смеси бутилового ксантогената калия и олеата натрия высокой сорбционной способностью обладает бутиловый ксантогенат калия, максимальное значение константы равновесия в уравнении Фрейндлиха, что свидетельствует о сорбции молекулярной формы сорбтива и в данном случае отвечает дисульфиду. В свою очередь олеат натрия преимущественно образует мономолекулярный слой. Для смеси изооктилизобутилдитиофосфат аммония имеет место сорбция молекул дисульфида, тогда как олеат натрия не закрепляется на поверхности. Для трехкомпонентных смесей максимальной сорбционной способностью обладает бутиловый ксантогенат калия причем в молекулярной форме (дисульфид) (смесь  $C_4H_9OCS_2K - (i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na - C_{17}H_{33}COONa$ ). В составе смеси  $(i-C_8H_{17}O)$

$(i-C_4H_9O)PS_2NH_4 - C_4H_9OCS_2K - C_{17}H_{33}COONa$  бутиловый ксантогенат калия и изооктилизобутилдитиофосфат аммония также закрепляются в виде молекул, однако исходя из данных по константам равновесий (таблица 2) в изучаемой системе возможно образование ассоциата изооктилизобутилдитиофосфат-иона с ксантогенат-ионом, который сорбируется в молекулярной форме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определен элементный состав образцов руды месторождения Акбастау, согласно которому руда содержит высокое количество железа, меди, серы, (> 1 % цинка, свинца). Установлен фазовый состав, который показал наличие пирита, халькопирита, сфалерита, вюрцита, определены параметры кристаллической решетки.

2. Кондуктометрическим методом определены константы равновесий образования ассоциатов в смеси сульфгидрильных собирателей и олеата натрия. Показано, что ассоциаты характеризуются высокой стабильностью.



3. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса сорбции согласно ТОЗМ, получен ряд сорбционной способности смесей индивидуальных собирателей. Рассчитаны константы сорбции согласно моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ для каждого компонента смесей олеата натрия и сульфгидрильных собирателей на образцах руды месторождения Акбастау. Показано, что максимальной сорбционной способностью, согласно константам равновесия по модели Ленгмюра и БЭТ обладает смесь дибутилдитиофосфат натрия - олеат натрия.

*Исследования выполнены в рамках проекта грантового финансирования научных исследований КН МОН РК 0514/ГФ4 «Направленное формирование свойств поверхности руд за счет применения смеси собирателей различной полярности с целью коллективно-селективного разделения руд цветных металлов» (государственная регистрация №0115РК00933).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao C. Study of H<sub>2</sub>O adsorption on sulfides surfaces and thermokinetic analysis/ C. Zhao, J. Chen, X. Long, J. Guo // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. — 2014. — Vol. 20, Iss. 2. — P. 605–609.
2. Mustafa S. Xanthate adsorption studies on chalcopyrite ore / S. Mustafa, A. Hamid, A. Naeem// International Journal of Mineral Processing. — 2004. — Vol. 74, Iss. 1–4. — P. 317–325.
3. Pritzker M.D. Thermodynamic calculations on sulfide flotation systems: I. Galena-ethyl xanthate system in the absence of metastable species / M.D. Pritzker, R.H. Yoon// International Journal of Mineral Processing. — 1984. — Vol. 12, Iss. 1–3. — P. 95–125.
4. Петрова В.И. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микро- анализ в 2 томах. Т. I / В.И. Петрова. — Москва: Изд-во «Мир», 1984. — 303 с.
5. Петрова В.И. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микро- анализ в 2 томах. Т. II / В.И. Петрова. — Москва: Изд-во «Мир», 1984. — 348 с.
6. Кузьмичева Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении. Ч. I / Г.М. Кузьмичева. — Москва: Изд-во «МИТХТ им. М.В.Ломоносова», 2005. — 45 с.
7. Задачи практикума по физической химии «Электропроводность растворов электролитов»/ М.В. Жирякова [и др.]. — Москва: Изд-во «МГУ», 2016. — 25 с.
8. Амерханова Ш.К. Физико-химические параметры процессов адсорбции дибутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония на границе твердое тело- жидкость/ Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2011. — №5. — С. 607–614.
9. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин. — Москва: Изд-во «ВАХЗ», 1972. — 360 с.
10. ChemSpider. Search and share chemistry Available at: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8491.html?rid=4f462d9b-b36c-40d4-a002-79fcb76678fc> (дата обращения 12 января 2016).
11. BE-LONG corporation. url. Available at: <http://www.be-long.com/upfiles/Sodium-isopropyl-xanthate-MSDS.pdf.index.html> (дата обращения 12 января 2016).
12. Open Chemistry Data Base Available at: [http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium\\_oleate#section=Solubility](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_oleate#section=Solubility) (дата обращения 12 января 2016).
13. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин / К.П. Мищенко, А.А. Равдель. — Москва: Изд-во «Химия», 1974. — 200 с.
14. Сумм Б.Д. Эмпирические корреляции поверхностного натяжения жидких металлов со скоростью звука и постоянной Планка / Б.Д. Сумм // Вестник Московского университета. — Сер. 2. Химия.— 2002. —Т. 43, №1. — С. 44-46.
15. Bulatovic S.M. Handbook of Flotation Reagents, Chemistry, Theory and Practice Flotation of Sulfides Ores/S.M. Bulatovic. — Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 2007. — 446 p.
16. Неудачина Л.К. Электрохимические методы анализа / Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, Н.В. Лакиза, Е.Л. Лебедева. — Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. —136 с.
17. Сырвевая база свинца и цинка, меди, золота Казахстана. — Алматы, 2002. — 102 с.
18. Дергачев А. Л. Эволюция вулканогенного колчеданообразования в истории Земли: автореф. дис. ... докт. геол.- мин. Наук: 25.00.11 /Дергачев Александр Лукич. — Москва, 58 с.
19. Пшеничкин А.Я. Технология поиска и локального прогноза золоторудных месторождений по типоморфным свойствам пирита / А.Я. Пшеничкин // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В. А., Усова М. А., Урванцева Н. Н. до наших дней: материалы Всерос. форума с междунар. участием, посвящ. 150-летию академика Обручева В. А., 130-летию академика

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

Усова М. А. и 120-летию профессора Урванцева Н. Н. — Томск, 2013. — С. 409-423.

20. Brookins D.G. Eh-pH diagrams for geochemistry / D.G. Brookins. — Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. — 176 p.

21. Толмачев А.М. Термодинамика адсорбции газов, паров и растворов (спецкурс) / А.М. Толмачев. — Москва: Изд-во «МГУ», 2012. — 240 с.

22. Chojnacka M. Kinetics of pyrite oxidation in acidic potassium dichromate solutions / M. Chojnacka, D. Wawrzak, W. Mulak, A. Szymczycha-madeja // Physicochemical Problems of Mineral Processing. — 2007. — Vol. 41. — P. 117-124.

23. Кузнецова И.Н. Кинетические особенности формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сфалерита и его влияние на флотированность / И.Н. Кузнецова, Э.А. Шрадер, В.Е. Вигдергауз // Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья: материалы междунар. совещ. «Плаксинские чтения–2007». — КНЦ РАН. — Апатиты, 2007. — С. 273-275.

24. Игнаткина В.А. Исследование модифицированных дитиофосфатов при флотации сульфидных минералов меди, железа, цинка и золота / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, В.В. Степанова, Т.И. Кустова // Обогащение руд. — 2005. — №. 6. — С. 45-48.

*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*

*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;*

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

*Тел.: +7 (7212) 34-19-40*

*E-mail: rshljap-22@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,*

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

*Тел.: +7 (7212) 34-19-40*

*E-mail: ualiev.a.84@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: ualiev.a.84@mail.ru*