

УДК 553.4 : 351.823

DOI 10.17073/0021-3438-2015-3-12-15

## ОЦЕНКА ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СМЕСИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОБИРАТЕЛЕЙ

© 2015 г. Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали

Карагандинский государственный университет (КарГУ) им. акад. Е.А. Букетова,  
Респ. Казахстан*Статья поступила в редакцию 20.08.13 г., подписана в печать 10.09.13 г.*

Проведены исследования комплексообразующей способности фосфорсодержащих собирателей по отношению к ионам меди (II). Рассчитаны величины ЭДС концентрационного элемента для смеси дибутилдитиофосфат аммония – диизооктилдитиофосфат аммония (1 : 1). Установлено, что максимальным сродством к ионам меди (II) обладает смесь фосфорсодержащих собирателей. Определены пенообразующие свойства дибутилдитиофосфата аммония, диизооктилдитиофосфата аммония и смеси в интервале концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  моль/л. Показано, что наибольшей устойчивости достигает пена, полученная в растворе смеси при концентрации веществ  $10^{-5}$  моль/л. Проведена оценка флотационной активности дибутилдитиофосфата аммония и его смеси с диизооктилдитиофосфатом аммония. Установлена возможность использования смеси для коллективной флотации медной руды месторождения «Нурказган».

**Ключевые слова:** фосфорсодержащие собиратели, константа стабильности, флотореагент, пенообразующие свойства, флотация.

The complexing ability of phosphorus-containing collectors relative to copper (II) ions is investigated. The values of EMF for the concentration element for the ammonium dibutyl dithiophosphate–ammonium diisooctyl dithiophosphate (1 : 1) mixture are calculated. It is established that a mixture of phosphorus-containing collectors possesses the maximal affinity to copper (II) ions. Foaming properties of ammonium dibutyl dithiophosphate, ammonium diisooctyl dithiophosphate, and their mixture in the concentration range of  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  mol/L are determined. It is shown that the foam prepared in a solution of the mixture with the concentration of substances of  $10^{-5}$  mol/L possesses the highest stability. The flotation activity of ammonium dibutyl dithiophosphate and its mixture with ammonium diisooctyl dithiophosphate is evaluated. The possibility of using the mixture for the collective flotation of the copper ore of the Nurkazgan deposit is established.

**Keywords:** phosphorus-containing collectors, stability constant, flotation agent, foaming properties, flotation.

### Введение

Флотация остается наиболее эффективным технологическим процессом разделения минералов тонковкрапленных руд цветных металлов. Вовлечение в переработку больших объемов труднообогатимого сырья требует использования новых технологических приемов. Контрастность поверхностных свойств минералов, обладающих близкими технологическими характеристиками, может быть повышена путем регулирования условий кондиционирования пульпы, а также посредством применения селективных реагентных режимов. Повышение селективности реагентных режимов при флотации сульфидных минералов достигается, прежде все-

го, за счет использования в качестве собирателей органических соединений сложной молекулярной структуры либо сочетания собирателей [1].

В работе [2] указано, что критерием селективности при выборе растворителей является отношение активностей вещества в двух средах, т.е. коэффициент распределения. В данном случае также имеет место изменение активности ионов металлов в водных растворах в зависимости от отсутствия или присутствия комплексообразующих агентов. Согласно уравнению Нернста активность иона металла в водном растворе связана с потенциалом электрода первого рода, погруженного в раствор соли одно-

*Амерханова Ш.К. – докт. хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ (100028, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28). Тел.: +7 (7212) 41-62-18. E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru.*

*Шляпов Р.М. – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и экологии КарГУ. E-mail: ualiev.a@mail.ru.*

*Уали А.С. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: ualiev.a@mail.ru.*

именного иона металла, в то же время присутствие лиганда приводит к смещению потенциала этого электрода в отрицательную сторону.

В реальном растворе активности ионов лиганда и комплексных ионов не равны единице, а концентрация ионов металла определяется ступенчатыми константами устойчивости комплекса, тогда ЭДС цепи концентрационного элемента служит критерием сродства лиганда к иону металла [3]. Чем выше ЭДС, тем большей комплексообразующей способностью обладает лиганд; другими словами, чем больше перепад значений электродного потенциала электрода, тем полнее происходит процесс связывания катионов металла.

### Используемые материалы и методики

pH-метрические измерения проводили на pH-метре-410 с помощью стеклянного электрода марки ЭСК-10601/7. Стационарные потенциалы измеряли на pH-метре милливольтметром pH-121. Для проведения опытов с заданным интервалом температур был использован термостат марки УТУ-2/77. Точность термостатирования составляла  $\pm 0,1$  °C [4].

Расчет констант образования комплексов проводили по методике, описанной в работе [5].

Пенообразующие свойства определены по методике [6].

Для обогащения исходной руды использовали лабораторную флотационную машину камерного типа с механическим перемешиванием марки ФЛ-120. Флотацию и расчеты выхода концентрата, степени обогащения и степени извлечения металла осуществляли по методике [7].

Модельными объектами служили растворы  $\text{CuSO}_4$  ( $10^{-3}$  моль/л) с различной ионной силой ( $I$ ) от 0,1 до 0,75 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , которые были приготовлены растворением точной навески в бидистиллированной воде; рабочие растворы дибутилдителиофосфата и диизооктилдителиофосфата аммония готовили разбавлением до  $10^{-4}$  моль/л. В качестве реального объекта использовали медную руду месторождения «Нурказган» (крупность 0,074 мм), а также известь, растворы дибутилдителиофосфата и диизооктилдителиофосфата аммония ( $10^{-6}$  моль/л).

### Результаты и их обсуждение

#### Расчет ЭДС концентрационного элемента

Из данных по константам устойчивости комплексов, приведенных в работе [8], были рассчитаны

величины ЭДС для комплексов дибутилдителиофосфата аммония с ионами меди: при  $T = 298$  К получено  $I = 0,1$  моль/л,  $\Delta E = 0,001$  мВ и  $I = 0,75$  моль/л,  $\Delta E = 0,03$  мВ.

Установлено, что процесс комплексообразования наиболее полно протекает при ионной силе  $I = 0,1$  моль/л, однако имеет место снижение констант стабильности ( $\lg\beta$ ) с увеличением температуры (рис. 1). Данный факт позволяет судить о формировании энергетически выгодных комплексов во всем интервале ионной силы. Влияние последней обусловлено образованием отрицательно заряженного диффузионного слоя преимущественно дальнего порядка [9]. В то же время константы стабильности не позволяют оценить в достаточной мере степень сродства и реакционную способность реагента по отношению к ионам металла, поэтому были рассчитаны величины ЭДС концентрационного элемента (табл. 1).

Известно, что максимальное изменение потенциала свидетельствует о высокой степени термодинамического сродства лиганда к иону металла. Анализ приведенных данных позволяет предположить,

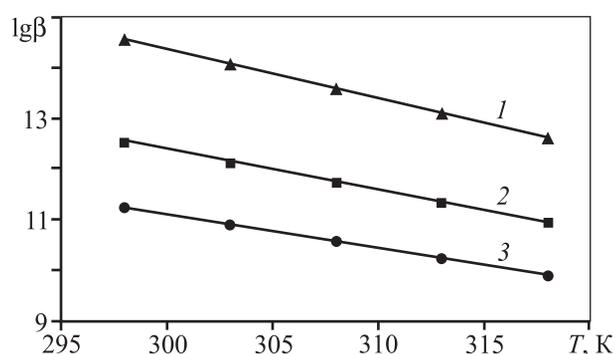


Рис. 1. Константы стабильности смешанно-лигандных комплексов меди (II) с дибутилдителиофосфатом аммония и диизооктилдителиофосфатом аммония

$I$ , моль/л – 0,1 (1), 0,5 (2), 0,75 (3)

$\beta$  – константа устойчивости комплекса

Таблица 1  
ЭДС (мВ) концентрационного элемента, содержащего дибутилдителиофосфат и диизооктилдителиофосфат аммония (1 : 1)

$I$ , моль/л	$T$ , К				
	298	303	308	313	318
0,1	0,188	0,176	0,164	0,151	0,151
0,5	0,120	0,115	0,105	0,094	0,083
0,75	0,087	0,079	0,070	0,060	0,051

что для исследуемого интервала температур наиболее высоким сродством к ионам меди (II) обладает дибутилдитиофосфат аммония при ионной силе  $I = 0,75$  моль/л. Следовательно, флотация должна проводиться с использованием сильных электролитов, что отрицательно сказывается на выходах концентрата.

Из данных табл. 1 видно, что максимальное изменение потенциала во всем интервале температур характерно для дибутилдитиофосфата аммония и диизооктилдитиофосфата аммония (1 : 1) в случае ионов Cu(II) при  $I = 0,1$  моль/л. Следовательно, смесь диалкилдитиофосфатов аммония является более эффективной в плане связывания ионов металлов и образования прочного комплекса по сравнению с дибутилдитиофосфатом аммония [10].

### Определение пенообразующих свойств собирателей

В данной работе были определены пенообразующие свойства фосфорсодержащих собирателей, а именно высота слоя пены и скорость распада пены для различных концентраций собирателей (рис. 2).

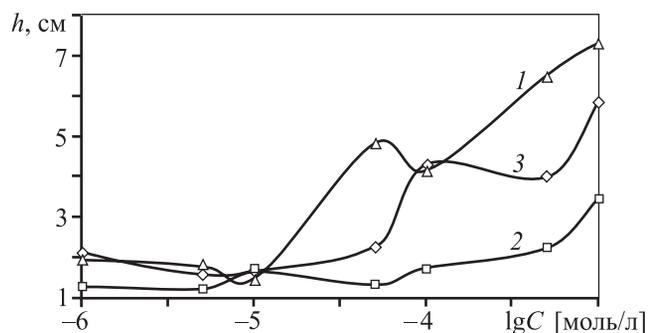
Известно, что устойчивость пен зависит от ряда факторов, в том числе от прочности их пленочного каркаса. Если пленки образованы чистыми низкомолекулярными жидкостями, то их прочность невелика и они чрезвычайно быстро разрушаются. Возможность получения устойчивых пен полностью определяется свойствами адсорбционных слоев, вязкостью и прочностью пленок жидкости, образующих стенки пузырьков газа [11]. В данном случае максимальная высота пены достигается для диизооктилдитиофосфата аммония во всем интервале концентраций, кроме  $10^{-5}$  моль/л, по сравнению с дибутилдитиофосфатом аммония. Как видно из данных рис. 2, добавление диизооктилдитиофосфата аммония к дибутилдитиофосфату аммония увеличивает высоту пенного слоя, а следовательно, и стабильность пены, в некоторых случаях ( $C = 10^{-4}, 10^{-6}$  моль/л) превышающую или равную таковой для чистого диизооктилдитиофосфата аммония. Далее проведен анализ кинетической устойчивости пены (табл. 2).

Таблица 2

**Изменение времени распада пены, образованной в растворах диалкилдитиофосфатов аммония и смеси «диизооктилдитиофосфат аммония—дибутилдитиофосфат аммония»**

pC	τ, мин		
	$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$	$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$	$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4-(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$
3,0	0,417	1,521	0,402
3,3	0,340	0,821	0,533
4,0	0,498	0,460	0,294
4,3	0,135	0,341	0,270
5,0	0,197	0,280	0,428
5,3	0,326	0,381	0,250
6,0	0,225	0,310	0,252

Устойчивость пены — это показатель, характеризующий продолжительность существования всего первоначального объема пены. Для устойчивых пен — это время, за которое разрушается 20 % первоначального объема, для неустойчивых — время полного разрушения. В данном случае все пены относятся к неустойчивым, поскольку образованы производными дитиофосфорных кислот с низкой молекулярной массой, а следовательно, в объеме раствора и адсорбционном слое они находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Показано, что максимальная стабильность пены характерна для диизооктилдитиофосфата аммония при концентрации  $10^{-3}$  моль/л, для дибутилдитиофосфата аммония — при  $C = 10^{-4}$  моль/л, а для их смеси данная величина снижается до  $10^{-5}$  моль/л, что практически совпадает с величиной расхода фосфорсодержа-



**Рис. 2.** Изменение высоты слоя пены в зависимости от содержания собирателя в растворе

1 — диизооктилдитиофосфат аммония  
2 — дибутилдитиофосфат аммония  
3 — смесь диизооктилдитиофосфата и дибутилдитиофосфата аммония в соотношении 1 : 1

Таблица 3

## Результаты определения флотационной активности собирателей

Реагент	Условия флотации				Выход концентрата		$\alpha$ , %	$k$
	$T$ , К	$m_{\text{реагента}}$ , г/г	$m_{\text{известия}}$ , г/м <sup>3</sup>	$m_{\text{руды}}$ , г	г	%		
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$	298	50	50	10	0,265	2,65	9,6	3,6
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4-(i-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$	298	50	50	10	0,127	1,27	18,54	14,06

Примечание. Здесь  $\alpha$  – степень извлечения металла,  $k$  – степень обогащения.

щих собирателей при флотации руд. Следовательно, совместное использование дибутилдитиофосфата аммония и диизооктилдитиофосфата аммония должно способствовать повышению стабильности слоя минеральной пены и выходов концентратов.

### Оценка флотационной активности фосфорсодержащих собирателей

На основе полученных результатов были проведены опытно-лабораторные испытания флотационной активности смеси собирателей на примере образцов медной руды месторождения Нурказган (табл. 3).

Сравнение степени извлечения металла (см. табл. 3) показывает, что смесь дибутилдитиофосфата и диизооктилдитиофосфата аммония (1 : 1) может быть использована в качестве собирателя для проведения флотации медьсодержащих руд, т.е. данный реагент обладает высокой флотационной активностью по отношению к медьсодержащим рудам. С другой стороны, обращают на себя внимание высокие показатели выхода концентрата, полученные для указанной смеси, а следовательно, данный флото-реагент может применяться для коллективной флотации руд без пенообразователя.

### Выводы

1. Проведены расчеты ЭДС концентрационного элемента, содержащего дибутилдитиофосфат аммония и диизооктилдитиофосфат аммония. Показано, что максимальным сродством к ионам меди обладает смесь лигандов.

2. Определены пенообразующие свойства индивидуальных соединений (дибутилдитиофосфата аммония, диизооктилдитиофосфата аммония) и их смеси в соотношении 1 : 1. Установлено, что максимальной пенообразующей способностью обладает диизооктилдитиофосфат аммония концентрацией

$10^{-3}$  моль/л, а в составе смеси с дибутилдитиофосфатом аммония — при концентрации  $10^{-5}$  моль/л.

3. Определена флотационная активность дибутилдитиофосфата аммония и его смеси с диизооктилдитиофосфатом аммония. Выявлено, что добавка диизооктилдитиофосфата аммония исключает использование пенообразователей, способствует увеличению выхода концентрата и степени обогащения медной руды.

### Литература

1. *Игнаткина В.А.* Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 2011.
2. *Крестов Г.А.* Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989.
3. *Колотыркин Я.М.* Электрохимия металлов в неводных растворителях. М.: Химия, 1974.
4. *Амерханова Ш.К.* Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Профобразование, 2002.
5. *Шлефер Г.Л.* Комплексообразование в растворах. М., Л.: Химия, 1964.
6. *Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Кузьмина В.П.* Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Химия, 1964.
7. *Аверьянов В.А.* Лабораторный практикум по общей химической технологии: Уч. пос. / Под ред. В.С. Бескова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
8. *Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2014. № 3. С. 10–15.
9. *Бакеев М.И.* Теория гидратации и свойства растворов электролитов. Караганда: КарГУ, 2007.
10. *Лукачина В.В.* Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. Киев: Наук. думка, 1988.
11. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: МГУ, 1992.