

УДК 622.765

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С СУЛЬФИДРИЛЬНЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ ПРИ НЕПОЛНОЙ ИНФОРМАЦИИ О СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ (НА ПРИМЕРЕ ГАЛЕНИТА)

© 2014 г. **Б.Е. Горячев, А.А. Николаев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 17.09.13 г., доработана 15.05.14 г., подписана в печать 19.05.14 г.

Рассмотрена методика расчета свободной энергии Гиббса полуреакции при отсутствии сведений о значениях свободных стандартных энергий образования их исходных веществ и продуктов реакции. На примере галенита показано, что использование предлагаемой процедуры позволило решить задачу термодинамического расчета системы $PbS-H_2O-CO_2-(C_4H_9O)_2PSS^-$ и построить соответствующую диаграмму термодинамической стабильности. По полученным данным определен возможный состав сорбционного слоя на поверхности галенита в присутствии дибутилдитиофосфат-ионов и выявлена его связь с концентрацией ионов собирателя и окислительно-восстановительным потенциалом при заданном значении pH. Выполнено сравнение полученной диаграммы с подобной ей для системы $PbS-H_2O-CO_2-C_4H_9OCS^-$.

Ключевые слова: галенит, диаграмма термодинамической стабильности, свободная энергия Гиббса, полуреакция, дибутилдитиофосфат, бутиловый ксантогенат, флотация.

There were examined the calculation method of Gibbs free energy for half-reaction in the absence of findings on values of free standard energy of formation of its parent substances and resultant products. Through example of galena was showed that use of suggested procedure allows cope with a task of thermodynamic solving for system of $PbS-H_2O-CO_2-(C_4H_9O)_2PSS^-$ and construct respective graph of thermodynamic stability. According to received data was defined a possible composition of sorption layer on the galena surface in the presence of dibutyl dithiophosphate ion and identified its link with the concentration of ion collector and oxidation-reduction potential at prescribed value of pH. There was made comparison of graph with analogous system of $PbS-H_2O-CO_2-C_4H_9OCS^-$.

Keywords: galena, graph of thermodynamic stability, Gibbs free energy, half-reaction, dibutyl dithiophosphate, butyl xanthate, flotation.

В практике флотации руд цветных тяжелых металлов, в частности медно-цинковых и полиметаллических, используются различные сульфидрильные собиратели [1–4]. Наибольшее применение нашли ксантогенаты и дитиофосфаты калия или натрия с различной длиной углеводородного радикала [5–8]. В зарубежной практике это этиловый ксантогенат калия и диэтилдитиофосфат натрия, а в отечественной — их бутиловые и изопропиловые аналоги [1–8].

Одним из способов оценки условий формирования сорбционного слоя сульфидрильного со-

бирателя на поверхности сульфидного минерала, в частности галенита, является термодинамический метод [9–11], который позволяет рассчитать условия протекания реакции взаимодействия минерала с сульфидрильным собирателем при известных его концентрациях, величине pH и окислительно-восстановительном потенциале жидкой фазы минеральной суспензии.

Несмотря на известные ограничения, данный метод нашел довольно широкое применение при анализе условий взаимодействия практически всех про-

Горячев Б.Е. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологической обработки минерального сырья МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-50-57. E-mail: beg@misis.ru.

Николаев А.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: nikolaevopr@misis.ru.

мышленных сульфидных минералов меди, свинца, цинка, никеля и железа, прежде всего с бутилксантогенат-ионами [9–11]. Это выразилось в построении и анализе диаграмм термодинамической стабильности различных систем типа $PbS-H_2O-CO_2-C_4H_9OCSS^-$ [10, 11].

Как известно, на первом этапе построения подобных диаграмм рассчитывается изобарно-изотермический потенциал реакции (ΔG_p^0) взаимодействия минерала MS с различными ионно-молекулярными компонентами жидкой фазы минеральной суспензии, такими как OH^- , $C_4H_9OCSS^-$, CO_3^{2-} и т.д.

От наличия сведений о значениях стандартных энергий образования исходных веществ и продуктов реакции, участвующих в протекании той или иной реакции в исследуемой системе, зависит принципиальная возможность проведения термодинамического анализа. Так, отсутствие таких данных для дибутилдитиофосфат-ионов $(C_4H_9O)_2PSS^-$, дибутилдитиофосфатов свинца $Pb((C_4H_9O)_2PSS)_2$, цинка $Zn((C_4H_9O)_2PSS)_2$ и меди $Cu(C_4H_9O)_2PSS$ не позволяет провести подобный анализ. То же самое можно отнести и к термодинамической возможности протекания реакций с участием изопропилксантогенат- и дитиокарбамат-ионов.

Поэтому цель настоящей работы — создание методики по расчету свободной энергии Гиббса полуреакций с неизвестными значениями свободных стандартных энергий некоторых исходных веществ и продуктов реакции, а также расчет термодинамики взаимодействия галенита с ионами дибутилдитиофосфата.

В литературе по теории взаимодействия различных флотационных реагентов с поверхностью сульфидных минералов для объяснения их влияния широко пользуются произведениями растворимости (ПР) труднорастворимых соединений типа гидроксидов $M(OH)_2$ или карбонатов MCO_3 металла, а также ксантогенатов $M((ROCSS)_2)$, дитиофосфатов $M((C_4H_9O)_2PSS)_2$ и т.д., наличие которых предпо-

лагается на поверхности минерала [1, 2, 9]. Для величин ПР большинства таких труднорастворимых соединений имеются вполне надежные данные [12].

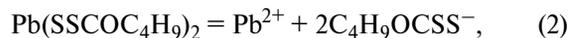
Рассмотрим связь между ПР карбоната и ксантогената одного и того же металла как одних из термодинамически возможных продуктов взаимодействия сульфидов цветных тяжелых металлов с карбонат- и ксантогенат-ионами [12]. Данное исследование выполним на примере карбоната и бутилового ксантогената свинца (табл. 1).

Запишем реакции диссоциации и выражения для произведений растворимости данных веществ, а также формулы для расчета изобарно-изотермического потенциала этих реакций:



$$ПР_{(1)} = [Pb^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}], \quad (1.1)$$

$$\Delta G_{(1)}^0 = \Delta G_{Pb^{2+}}^0 + \Delta G_{CO_3^{2-}}^0 - \Delta G_{PbCO_3}^0, \quad (1.2)$$



$$ПР_{(2)} = [Pb^{2+}] \cdot [C_4H_9OCSS^-]^2, \quad (2.1)$$

$$\Delta G_{(2)}^0 = \Delta G_{Pb^{2+}}^0 + 2\Delta G_{X^-}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0, \quad (2.2)$$

где X — $C_4H_9OCSS^-$.

Вычтем из (1.2) выражение (2.2):

$$\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(2)}^0 = (\Delta G_{CO_3^{2-}}^0 - 2\Delta G_{X^-}^0) - (\Delta G_{PbCO_3}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0),$$

и рассчитаем данную разность, исходя из известных значений стандартных энергий образования веществ — участников реакций (1) и (2) (см. табл. 1), а также используя ПР карбоната свинца $(3,63 \div 7,94) \cdot 10^{-14}$ [12]) и бутилового ксантогената свинца $(2,0 \cdot 10^{-17})$ [12]), по известной формуле при условии, что $K_p = ПР$:

$$\Delta G_p^0 = -1,364 \lg K_p. \quad (3)$$

Как следует из табл. 1, при использовании извест-

Таблица 1

Термодинамические характеристики процесса диссоциации труднорастворимых соединений свинца

Реакция	ПР	Стандартная энергия образования, ккал					ΔG_p^0 , ккал	
		$\Delta G_{Pb^{2+}}^0$	$\Delta G_{CO_3^{2-}}^0$	$\Delta G_{X^-}^0$	$\Delta G_{PbCO_3}^0$	$\Delta G_{PbX_2}^0$	из ПР	по $\Delta G_{вещ}^0$
(1)	$3,63 \cdot 10^{-14}$	-5,81	-126,22		-149,7	18,3	17,67	
	$7,94 \cdot 10^{-14}$					17,9		
(2)	$2,0 \cdot 10^{-17}$	-5,81		-15,98		-59,83	22,78	22,06

Таблица 2

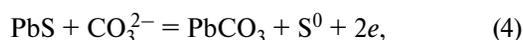
Термодинамические характеристики процесса взаимодействия галенита с карбонат- и бутилксантогенат- ионами

Реакция	Стандартная энергия образования, ккал						ΔG_p^0 , ккал	$\Delta G_{(4)}^0 - \Delta G_{(5)}^0$, ккал
	ΔG_{PbS}^0	$\Delta G_{S^0}^0$	$\Delta G_{CO_3^{2-}}^0$	$\Delta G_{X^-}^0$	$\Delta G_{PbCO_3}^0$	$\Delta G_{PbX_2}^0$		
(4)	-22,15	0	-126,22		-149,7		-1,33	4,39
(5)	-22,15	0		-15,98		-59,83	-5,72	

ного значения ПР бутилового ксантогената свинца $\Delta G_{(2)}^0 = 22,78$ ккал, а при ее расчете через стандартные энергии образования веществ, входящих в реакцию (2), — 22,06 ккал, т.е. относительная погрешность двух методов не превышает 3 %. Для реакции (1) значения $\Delta G_p^0 = 17,9 \div 18,3$ и 17,67 ккал соответственно. В этом случае погрешность составляет 3,4 и 1,2 %. Тогда искомая разность $\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(2)}^0 = -4,48 \div -4,88$ ккал для случая с ПР и -4,39 ккал при использовании стандартных энергий образования веществ участников реакций (1) и (2).

Рассмотрим такую же процедуру для двух однотипных реакций взаимодействия галенита PbS с теми же карбонат- и бутилксантогенат-ионами при условии, что сульфидная сера минерала окисляется до одного и того же состояния, например до элементной серы S⁰.

Как и ранее, запишем реакции взаимодействия галенита с карбонат- и бутилксантогенат-ионами и выражения для расчета их изобарно-изотермических потенциалов:



$$\Delta G_{(4)}^0 = \Delta G_{PbCO_3}^0 + \Delta G_{S^0}^0 - \Delta G_{PbS}^0 - \Delta G_{CO_3^{2-}}^0, \quad (4.1)$$



$$\Delta G_{(5)}^0 = \Delta G_{PbX_2}^0 + \Delta G_{S^0}^0 - \Delta G_{PbS}^0 - 2\Delta G_{X^-}^0. \quad (5.1)$$

Вычтем из (4.1) выражение (5.1) и сопоставим его с формулой для расчета разности $\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(2)}^0$:

$$\Delta G_{(4)}^0 - \Delta G_{(5)}^0 = (\Delta G_{PbCO_3}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0) - (\Delta G_{CO_3^{2-}}^0 - 2\Delta G_{X^-}^0),$$

$$\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(2)}^0 = (\Delta G_{CO_3^{2-}}^0 - 2\Delta G_{X^-}^0) - (\Delta G_{PbCO_3}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0).$$

Из сравнения этих уравнений следует, что

$$\Delta G_{(4)}^0 - \Delta G_{(5)}^0 = -1 \cdot (\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(2)}^0).$$

Убедимся в этом, проанализировав данные табл. 2. Действительно, $\Delta G_{(4)}^0 - \Delta G_{(5)}^0 = 4,39$ ккал (табл. 2) и $-1 \cdot (\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(2)}^0) = 4,48 \div 4,88$ ккал (см. табл. 1), т.е.

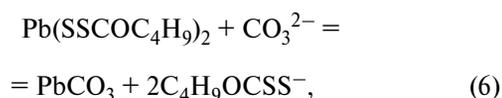
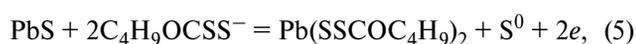
полученные значения находятся в пределах относительной погрешности 2–10 %, что соответствует точности экспериментального определения ПР большинства малорастворимых соединений свинца, цинка, меди и железа [12].

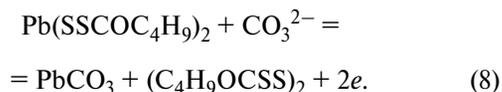
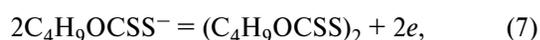
Таким образом, зная только произведения растворимости твердых продуктов реакций взаимодействия галенита с двумя анионами и изобарно-изотермический потенциал одной из реакций, с использованием рассмотренной процедуры можно определить его и для другой реакции, в которой стандартные потенциалы образования ее участников неизвестны. Это чрезвычайно важно для расчета диаграмм термодинамической стабильности систем, одной из составляющих которой являются соединения, стандартные энергии образования которых неизвестны.

Рассматривая структуру диаграмм термодинамической стабильности минералов цветных металлов в присутствии бутилового ксантогената калия [9–11], можно отметить четыре типа реакций, протекающих с участием его ионов:

- 1) взаимодействие сульфидного минерала с ксантогенат-ионами с образованием ксантогената металла;
- 2) окисление ксантогенат-ионов до молекул диксантогената;
- 3) замещение ксантогенат-ионов в ксантогенате металла на карбонат- или гидроксид-ионы;
- 4) замещение ксантогенат-ионов в ксантогенате металла на карбонат- или гидроксид-ионы с окислением замещенных ксантогенат-ионов до молекул диксантогената.

Для галенита, при условии окисления его сульфидной серы до элементной, такие реакции записываются следующим образом:

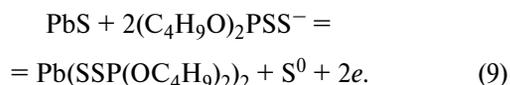




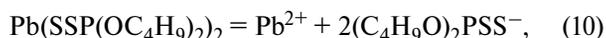
Для всех участников этих процессов имеются термодинамические данные энергий их образования [13–15], позволяющие построить диаграмму термодинамической стабильности $PbS-H_2O-CO_2-C_4H_9OCSS^-$ [9–11, 16].

Однако, как уже говорилось, в практике селективной флотации медно-цинковых и полиметаллических руд кроме ксантогенатов используют дитиофосфаты. В отличие от первых для различных соединений дитиофосфат-ионов с катионами свинца, цинка и железа термодинамические сведения отсутствуют. Поэтому для термодинамических расчетов диаграмм термодинамической стабильности систем $MS-H_2O-CO_2-(C_4H_9O)_2PSS^-$ применим вышеприведенную процедуру.

Все расчеты выполним на примере галенита при его взаимодействии с дибутилдитиофосфат-ионами по реакции



Запишем реакции (1) и (10) и рассчитаем разность $\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(10)}^0$ через известные значения ПП карбоната свинца ($7,94 \cdot 10^{-14}$, см. табл. 1) и бутилового дитиофосфата свинца ($6,1 \cdot 10^{-16}$ [17]):



$$PP_{(10)} = [Pb^{2+}] \cdot [(C_4H_9O)_2PSS^-]^2, \quad (10.1)$$

$$\Delta G_{(10)}^0 = \Delta G_{Pb^{2+}}^0 + 2\Delta G_{X^-}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0, \quad (10.2)$$

где X^- — $(C_4H_9O)_2PSS^-$ в данном случае.

В результате получаем $\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(10)}^0 = -2,88$ ккал. Аналогично вычисляем разность

$$\Delta G_{(4)}^0 - \Delta G_{(9)}^0 = -1 \cdot (\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(10)}^0),$$

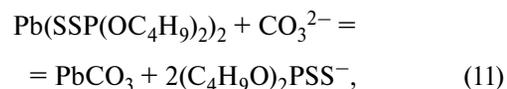
где $\Delta G_{(4)}^0 = -1,33$ ккал — известный изобарно-изотермический потенциал реакции (4) (см. табл. 2).

Тогда $\Delta G_{(9)}^0 = \Delta G_{(4)}^0 + (\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(10)}^0) = -1,33 + (-2,88) = -4,21$ ккал, $E_{(9)}^0 = -0,09$ В, и выражение для окислительно-восстановительного потенциала реакции (9) примет следующий вид:

$$E_{(9)} = -0,09 - 0,059 \lg[(C_4H_9O)_2PSS^-]. \quad (9.1)$$

Для реакции, эквивалентной (6), $\Delta G_{(11)}^0 = -1 \cdot (\Delta G_{(1)}^0 -$

$-\Delta G_{(10)}^0) = 2,88$ ккал, и соответствующее выражение для ее изобарно-изотермического потенциала имеет вид

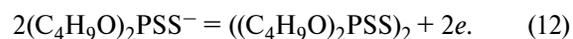


$$\begin{aligned} \Delta G_{(11)}^0 & = \Delta G_{PbCO_3}^0 + 2\Delta G_{X^-}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0 - \Delta G_{CO_3^{2-}}^0 = \\ & = (\Delta G_{PbCO_3}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0) - (\Delta G_{CO_3^{2-}}^0 - 2\Delta G_{X^-}^0). \end{aligned} \quad (11.1)$$

Логарифм константы равновесия реакции (11) будет равен $\lg K_{(11)} = -2,11$, тогда

$$\begin{aligned} & K_{(11)} = [(C_4H_9O)_2PSS^-]^2 / [CO_3^{2-}], \\ & -2,11 = 2 \lg[(C_4H_9O)_2PSS^-] - \lg[CO_3^{2-}]. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Запишем реакцию, эквивалентную (7):



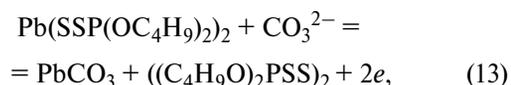
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{(12)}^0 = 0,122$ В [17], выражение для изобарно-изотермического и окислительно-восстановительного потенциалов реакции (12) примет вид ($\Delta G_{(12)}^0 = 5,63$ ккал):

$$\Delta G_{(12)}^0 = -\Delta G_{X_2}^0 - 2\Delta G_{X^-}^0, \quad (12.1)$$

где $X_2 = ((C_4H_9O)_2PSS)_2$,

$$E_{(12)} = 0,122 - 0,059 \lg[(C_4H_9O)_2PSS^-]. \quad (12.2)$$

В заключение рассмотрим реакцию, эквивалентную (8):



изобарно-изотермический потенциал которой вычисляется по формуле

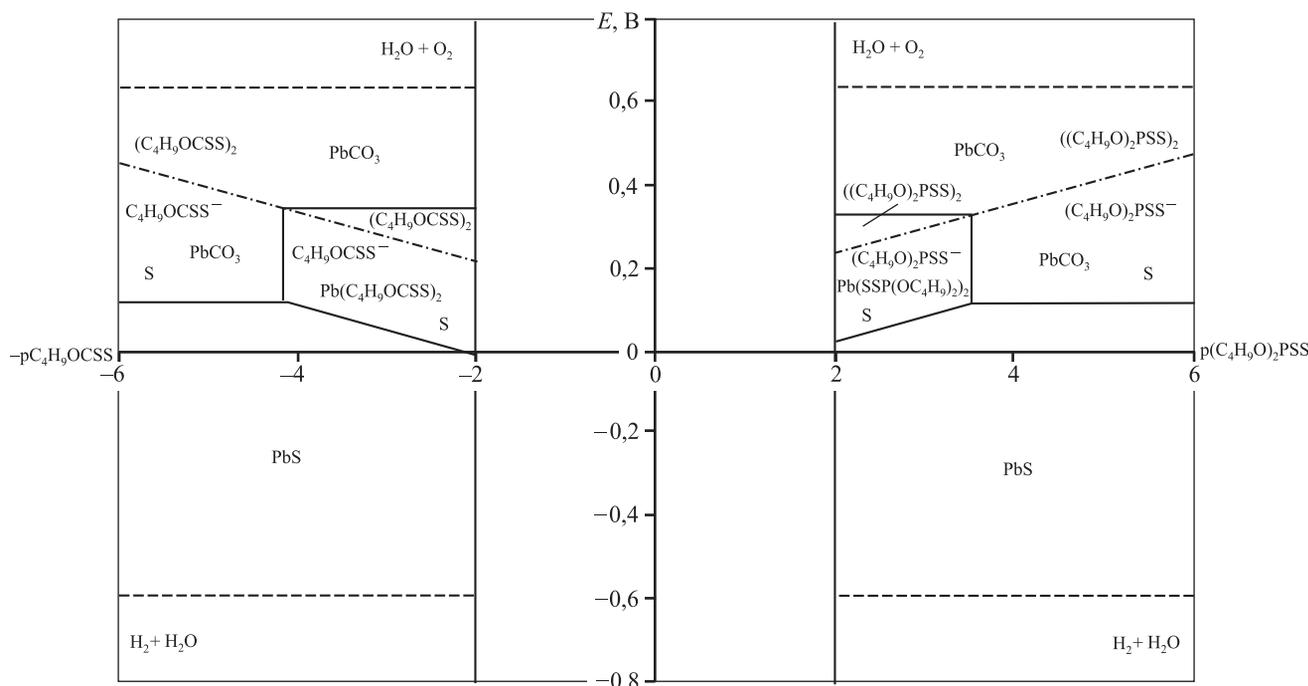
$$\Delta G_{(13)}^0 = \Delta G_{PbCO_3}^0 + \Delta G_{X_2}^0 - \Delta G_{PbX_2}^0 - \Delta G_{CO_3^{2-}}^0. \quad (13.1)$$

Аналогично [18] данная реакция может быть рассмотрена как сумма (11) и (12), тогда $\Delta G_{(13)}^0 = \Delta G_{(11)}^0 + \Delta G_{(12)}^0 = 2,88 + 5,63 = 8,51$ ккал.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции (13) будет равен 0,184 В, а выражение для ее окислительно-восстановительного потенциала будет иметь вид

$$E_{(13)} = 0,184 - 0,0295 \lg[CO_3^{2-}]. \quad (13.2)$$

Таким образом, изложенная выше методика позволила рассчитать изобарно-изотермические по-



Совмещенная диаграмма термодинамической стабильности систем $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-$ и $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ для случая окисления сульфидной серы минерала до элементной ($\text{pH} = 10$)

тенциалы реакций взаимодействия галенита с дибутилдитиофосфат-ионами и дибутилдитиофосфата свинца с карбонат-ионами с образованием дисульфида, не зная стандартных энергий образования дибутилдитиофосфата и продуктов его окисления и взаимодействия с галенитом. Используя предложенную процедуру, можно рассчитать значения ΔG^0 и для других участников рассматриваемой системы $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-$.

В работах [10, 11] представлена диаграмма термодинамической стабильности $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ в координатах $E\text{-pC}$, где pC — отрицательный десятичный логарифм равновесной концентрации ионов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$. Построим диаграмму подобного типа для системы $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-$ и оценим термодинамическую возможность образования сорбционного слоя рассматриваемого собирателя на поверхности галенита.

На рисунке изображена совмещенная диаграмма для обеих систем для случая окисления сульфидной серы минерала до элементной ($\text{pH} = 10$). Ее анализ показал, что на поверхности галенита, помещенного в водные щелочные растворы сульфгидрильных собирателей ($\text{pH} = 10$), возможно образование соединений различного состава.

Так, в присутствии $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-$ формирование бутилового дитиофосфата свинца на поверх-

ности галенита термодинамически возможно при более высоких окислительно-восстановительных потенциалах по сравнению с альтернативной реакцией образования ксантогената свинца. При концентрациях дибутилдитиофосфат-ионов, меньших $10^{-3,551}$ г-ион/л, и потенциале 0,118 В на поверхности галенита термодинамически невозможно образование сорбционного слоя собирателя.

Область диаграммы для системы $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-$, отвечающая гидрофобизации поверхности галенита за счет химической формы сорбции собирателя, ограничена линиями межфазных переходов $\text{PbS-Pb}((\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS})_2$, $\text{PbCO}_3\text{-Pb}((\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS})_2$ и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-\text{-}((\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-)_2$.

Формирование смешанного состава сорбционного слоя собирателя, представленного $\text{Pb}((\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS})_2$ и $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS})_2$, также возможно. Этому случаю соответствует область диаграммы, ограниченная линиями $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS}^-\text{-}((\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS})_2$ и $\text{Pb}((\text{C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PSS})_2\text{-PbCO}_3$.

Из диаграммы следует, что в присутствии ионов бутилового ксантогената область, отвечающая случаю гидрофобизации галенита за счет образования на его поверхности бутилового ксантогената свинца, существенно больше по сравнению с бутиловым дитиофосфатом. Область существования смешанного состава сорбционного слоя указанного соби-

рателя на поверхности галенита также шире для бутилового ксантогената, чем для дитиофосфата (см. рисунок).

Так, при концентрации ионов собирателя 10^{-2} г-ион/л окисление ионов бутилового ксантогената до диксантогенида происходит при потенциале 0,218 В, а ионов бутилового дитиофосфата до его молекулярной формы — при 0,240 В.

Связь между равновесными концентрациями ионов $(C_4H_9O)_2PSS^-$ и $C_4H_9OCSS^-$ при протекании реакций их взаимодействия с поверхностью галенита описывается следующим образом:

$$\lg[(C_4H_9O)_2PSS^-] = \lg[C_4H_9OCSS^-] + 0,576. \quad (14)$$

Анализ выражения (14) и совмещенной диаграммы термодинамической стабильности (см. рисунок) показал, что для образования на поверхности галенита бутилового дитиофосфата требуется существенно большая концентрация ионов бутилового аэрофлота по сравнению с концентрацией ионов бутилового ксантогената, необходимой для формирования бутилового ксантогената свинца, что еще раз подтверждает, что он является более слабым собирателем для флотации галенита по сравнению с бутиловым ксантогенатом.

ВЫВОДЫ

1. Предложена новая методика для расчета свободной энергии Гиббса полуреакции с неизвестными значениями свободных стандартных энергий исходных веществ и продуктов реакции. С ее использованием была рассчитана величина ΔG_p^0 реакций с участием бутилового аэрофлота, выполнены термодинамические расчеты и построена совмещенная диаграмма термодинамической стабильности для систем $PbS-H_2O-CO_2-(C_4H_9O)_2PSS^-$ и $PbS-H_2O-CO_2-C_4H_9OCSS^-$.

2. Диаграммы термодинамической стабильности позволяют по концентрациям ионов дибутилдитиофосфата и бутилового ксантогената, а также окислительно-восстановительным потенциалам однотипных полуреакций определить возможный состав сорбционного слоя на поверхности галенита.

3. Выявлена связь между равновесными концентрациями ионов бутиловых дитиофосфата и ксантогената, необходимых для образования $Pb((C_4H_9O)_2PSS)_2$ и $Pb(C_4H_9OCSS)_2$.

4. Термодинамически подтверждено, что бутиловый дибутилдитиофосфат по сравнению с бу-

тиловым ксантогенатом является более слабым собирателем для галенита. Для формирования $Pb((C_4H_9O)_2PSS)_2$ требуются значительно большие концентрации ионов бутилового дитиофосфата по сравнению с концентрацией ионов бутилового ксантогената для образования $Pb(C_4H_9OCSS)_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов А.А.* Флотационные методы обогащения. М.: Горная книга, 2008.
2. *Чантурия В.А., Вигдерегауз В.Е.* Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: ИД «Руда и металлы», 2008.
3. *Shen W.Z., Fornasiero D., Ralston J.* // *Miner. Eng.* 1998. Vol. 11, № 2. P. 145–158.
4. *Adkins S.J., Pearse M.J.* // *Ibid.* 1992. Vol. 5, № 3-5. P. 295–310.
5. *Woods R., Kim D.S., Yoon R.-H.* // *Inter. J. Miner. Process.* 1993. Vol. 39, № 1-2. P. 101–106.
6. *Corin K.C., Bezuidenhout J.C., O'Connor C.T.* // *Miner. Eng.* 2012. Vol. 36-38. P. 100–104.
7. *McFadzean B., Mhlanga S.S., O'Connor C.T.* // *Ibid.* 2013. Vol. 50–51. P. 121–129.
8. *Rao S.R., Finch J.A.* // *Inter. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 69, № 1-4. P. 251–258.
9. *Абрамов А.А.* Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. М.: Недра, 1978.
10. *Nikolaev A.A., Goryachev B.E.* // *J. Mining Sci.* 2007. Vol. 43, № 6. P. 670–679.
11. *Goryachev B.E., Nikolaev A.A.* // *Rus. J. Non-Ferrous Metals.* 2011. Vol. 52, № 4. P. 337–343.
12. *Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Производения растворимости. Новосибирск.: Наука, 1983.
13. *Латимер В.У.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
14. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
15. *Леонов С.Б., Матышкин Ю.Д.* // *Тр. Иркутск. политех. ин-та.* 1972. Вып. 75. С. 35.
16. *Авдохин В.М., Абрамов А.А.* Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М.: Наука, 1989.
17. *Каковский И.А., Силина Е.И.* // *Тр. НИПИ Уралмеханобр.* 1962. Вып. 9. С. 3–47.
18. *Богданов О.С., Гольман И.А., Каковский И.А.* и др. Физико-химические основы теории флотации. М.: Недра, 1983.