

ного центробежного сепаратора с двухслойной разделительной средой. Аналитическим решением дифференциальных уравнений движения частиц в аппарате определены гидродинамические параметры перемещения легких и тяжелых частиц в рабочей зоне. Изготовлена и успешно испытана на искусственных смесях кварца и галенита лабораторная модель сепаратора. Выявлено, что взаимозасорение продуктов сепарации не превышает 5 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Лященко П.В.* Гравитационные методы обогащения. М.: Госгортехиздат, 1940.
2. *Лопатин А.Г.* Центробежное обогащение руд и песков. М.: Недра, 1985.
3. Справочник по обогащению руд. Т. 2. Ч 1, 2. М.: Недра, 1974.
4. *Берт Р.О.* Технология гравитационного обогащения. М.: Недра, 1990.

УДК 553.4:351.823

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫБОРА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

© 2014 г. **Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали**

Карагандинский государственный университет им. акад. Е.А. Букетова,  
г. Караганда, Казахстан

Статья поступила в редакцию 29.08.12 г., доработана 25.01.13 г., подписана в печать 31.01.13 г.

Проведены исследования комплексобразующей способности серосодержащих собирателей по отношению к ионам металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) при температуре 298 К и ионной силе 0,075–0,75 моль/л ( $\text{NaNO}_3$ ). Установлено, что для фосфорсодержащих собирателей наибольшим средством к ионам металлов обладает дибутилдитиофосфат калия, а максимальную комплексобразующую способность проявляет ион  $\text{Co}^{2+}$ . Получены ряды термодинамической стабильности, а также рассчитаны величины изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, температурно-независимые вклады в  $\Delta G^0$  комплексов ионов металлов с анионами собирателей.

**Ключевые слова:** серосодержащие собиратели, ксантогенат, флотореагент, константа устойчивости, термодинамические параметры.

Investigations of complexing ability of sulfur-containing collectors in relation to ions of metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) have been carried out at the temperature of 298 K and ionic strength of 0.075–0.75 mole/liter ( $\text{NaNO}_3$ ). It is established that potassium dibutylthiophosphate possesses the largest affinity to metal ions among the phosphorus-containing collecting agents and  $\text{Co}^{2+}$  ion exhibits the maximum complexing ability. The rows of thermodynamic stability are obtained as well as the values of enthalpy, entropy, and Gibbs energy changes, temperature-dependent and temperature-independent contributions into  $\Delta G^0$  of metal ion complexes with collector anions are calculated.

**Key words:** sulfur-containing collectors, xanthogenate, flotation agent, stability constant, thermodynamic parameters.

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание ведущих ученых в области координационной химии и технологов обогащательной отрасли сосредоточено на вопросах,

касающихся оценки влияния физико-химических свойств собирателей на комплексобразующую способность [1]. Однако публикаций, посвященных

**Амерханова Ш.К.** – докт. хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ (100028, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28). E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru.

**Шляпов Р.М.** – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии КарГУ.

**Уали А.С.** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: ualiev.a.84@mail.ru.

анализу термодинамических функций процессов связывания ионов металлов различными флотореагентами и их взаимосвязи с практическим выходом высококондиционных концентратов, в литературе практически не встречается. Поэтому цель настоящей работы — изучение флотационной активности ксантогенатов. В качестве объектов исследования были выбраны железосодержащая руда, бутиловый ксантогенат калия, дибутилдитиофосфат калия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы солей металлов, дибутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония, а также бутилового ксантогената калия, содержащие  $10^{-3}$  моль/л  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , были приготовлены растворением точной навески в бидистиллированной воде; рабочие растворы разбавлялись до концентраций  $10^{-4}$  моль/л.

pH-метрические измерения проводили на pH-метре марки 410 по методике [2]. ИК-спектры полученных комплексных соединений были сняты на спектрометре Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR [3]. Расчет констант связывания металла выполняли по методике [4]. Термодинамические параметры определяли на основании температурной зависимости констант устойчивости комплексов по уравнениям Улиха, Гиббса, Гиббса—Гельмгольца [5]. Анализ флотационной способности собирателей проводили согласно [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения структуры образующихся комплексов меди с дибутилдитиофосфатом калия и бутиловым ксантогенатом калия были сняты их ИК-спектры (рис. 1), анализ которых показал, что для ионов переходных металлов характерно образование связей металл—сера различной прочности, обусловленной влиянием pH среды, строением молекулы лиганда, а также гидратационными процессами в растворе. Отсутствие расщепления полосы при  $\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$  для координационного соединения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с бутиловым ксантогенатом калия отражает процесс распада комплекса металл—лиганд состава  $M : L = 1 : 2$  на диксантогенид и комплекс с  $M : L = 1 : 1$ . Об этом свидетельствуют увеличение пропускания полос  $600\text{—}500 \text{ см}^{-1}$  и  $1700\text{—}1600 \text{ см}^{-1}$ , а также исчезновение полосы при  $2100 \text{ см}^{-1}$  [7].

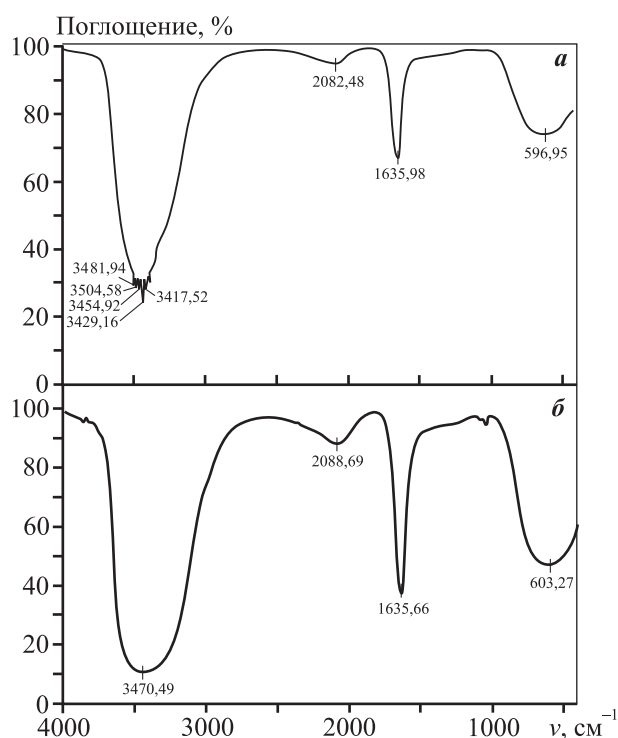


Рис. 1. ИК-спектры комплексов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с дибутилдитиофосфатом калия (а) и бутиловым ксантогенатом калия (б) ( $M : L = 1 : 1$ )

Для остальных ионов металлов существенных изменений в положении полос и их интенсивности не наблюдается, что обусловлено формированием однотипных структур, в которых ион металла связан с лигандом посредством атомов серы, донорно-акцепторными и ионными связями. Сдвиг полос для ионов железа вызван образованием связей либо с гидроксогруппами, либо с молекулами воды. Для ионов серебра изменение положения полос обусловлено процессами обмена молекул воды между первой и второй гидратными оболочками. Причем скорость обмена зависит от величины положительного заряда иона металла, которая в случае дибутилдитиофосфата калия выше, а следовательно, скорость обмена ниже [8].

По результатам pH-метрического титрования при температуре 298 К и различных значениях ионной силы (табл. 1) были рассчитаны константы устойчивости комплексов серосодержащих собирателей с ионами меди и первого переходного ряда, экстраполированные к нулевой ионной силе (табл. 2).

Из представленных данных следует, что для фосфорсодержащих собирателей наибольшим средством к ионам металлов обладает дибутилдитиофосфат калия. Это обусловлено высоким значением

Таблица 1  
**Результаты рН-метрического титрования**  
**10<sup>-4</sup> М раствора сульфата меди**  
**10<sup>-4</sup> М раствором дибутилдитиофосфата калия**

V <sub>т</sub> , мл	рН				
	0,075 I	0,1 I	0,25 I	0,5 I	0,75 I
0	8,69	8,11	8,47	7,91	7,28
1	8,57	7,98	8,36	7,75	7,12
2	8,60	7,90	8,17	7,60	7,52
3	8,56	7,79	8,04	7,54	7,47
4	8,52	7,75	7,93	7,45	7,39
5	8,48	7,66	7,81	7,39	7,33
6	8,41	7,75	7,74	7,33	7,26
7	8,36	6,78	7,68	7,29	7,20
8	8,32	6,76	7,12	7,2	7,15
9	7,55	6,81	7,08	6,68	7,10
10	7,49	6,80	7,04	6,65	7,06

Таблица 2  
**Константы устойчивости комплексов**  
**ионов d-металлов с серосодержащими собирателями**  
**в соотношении 1 : 2 для ионов переходных металлов**

L	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCS <sub>2</sub> K	9,44	18,01	8,68	28,47
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> K	11,58	12,73	11,93	11,34
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Na	8,47	10,53	10,53	4,48
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Na	6,30	6,77	5,33	6,87
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	4,14	4,50	4,60	3,99

константы диссоциации дибутилдитиофосфорной кислоты и максимальной величиной энтальпии образования иона калия. С другой стороны, замена дибутилдитиофосфат-аниона на ксантогенат-анион, содержащий менее электроотрицательный атом углерода, приводит, во-первых, к увеличению энергии разрыва связи с атомом серы и, во-вторых, к возникновению на нем большего по величине отрицательного заряда. Следствием этого является повышенная способность ксантогенатных комплексов к диссоциации, на что указывают относительно низкие значения констант устойчивости [6]. В то же время среди ионов металлов максимальной комплексообразующей способностью обладает Co<sup>2+</sup>, что находится в соответствии с электронной структурой атома, исключение составляют лишь данные, относящиеся к дибутилдитиофосфату ам-

мония. Для остальных ионов металлов (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) комплексообразующая способность изменяется в зависимости от типа лиганда. Для ионов Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> в реакциях с дибутилдитиофосфат-анионом реализуются плоскоквadratные комплексы, стабилизированные растворителем [8].

На основании данных, приведенных в табл. 1, были получены ряды термодинамической стабильности комплексов ионов металлов с анионами собирателей. Для дибутилдитиофосфатов калия и натрия это выглядит следующим образом: Co > Ni > Fe > Cu. Для бутилового ксантогената калия наблюдается обращение ряда в случае подгруппы меди, что связано с процессами восстановления ионов Cu<sup>2+</sup> до одновалентного состояния вследствие проявления каталитической активности по отношению к серосодержащему собирателю, которая совпадает с изменением величины потенциала ионизации катионов.

Указанные выше ряды находятся в симбатной зависимости с энтропией образования гидратированных ионов металлов в растворах. Для дибутилдитиофосфата аммония имеет место ряд: Ni > Co > Fe > Cu, который соответствует изменениям теплового эффекта образования ионов в растворе и радиуса катионов. Для иона кобальта лиганды располагаются следующим образом: бутиловый ксантогенат калия > дибутилдитиофосфат калия > дибутилдитиофосфат натрия > диизопропилдитиофосфат натрия > дибутилдитиофосфат аммония.

Как видно из представленных данных по реакционной способности серосодержащих лигандов, координационные соединения ионов железа (II) с дибутилдитиофосфатом калия являются наиболее устойчивыми, следовательно, в условиях флотации они будут образовывать мономолекулярный слой с достаточной для закрепления пузырька гидрофобностью. В то же время комплексы бутилового ксантогената калия с ионами Fe<sup>2+</sup> не только менее устойчивы, но и способны окисляться в растворе, что приводит к формированию диксантогенида, меньшей прочности адсорбционной связи комплекса с поверхностью минерала и, как следствие, низкой селективности лиганда.

Далее были рассчитаны термодинамические параметры реакции образования комплексов при температуре 298 К и нулевой ионной силе (табл. 3).

Приведенные выше данные позволяют судить о характере связей в комплексах: для Co<sup>2+</sup> прочность связей определяется электростатическими или

Таблица 3

**Термодинамические параметры процессов взаимодействия *d*-металлов с серо- и фосфорсодержащими собирателями**

L	$-\Delta_r H_{298}^0$ , кДж/моль				$-\Delta_r S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)			
	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCS <sub>2</sub> K	56,80	-395,77	-354,23	259,02	9,83	-983,19	-1354,87	324,12
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> K	-16,37	32,66	-21,31	-59,62	276,76	261,85	300,84	-417,26
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Na	-58,73	-51,63	70,57	-31,98	-359,31	-374,80	35,17	-193,15
( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Na	1,87	549,05	120,30	7,58	-110,34	1712,86	290,23	-73,55
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	-84,18	37,25	94,35	16,33	-359,90	38,86	544,95	-21,53

энергетическими составляющими, а для остальных ионов доминирующую роль играет стерический эффект. Исключение составляют бутиловый ксантогенат калия и дибутилдитиофосфат натрия, для которых строение лиганда является определяющим.

Анализ табл. 3 показывает, что процесс формирования комплексов ионов *d*-металлов, за исключением Co<sup>2+</sup> с дибутилдитиофосфатом калия, характеризуется положительными значениями изменения энтальпии ( $\Delta H^0$ ), что указывает на преобладающую роль энтропийного слагаемого [9, 10]. В то же время для остальных флотореагентов реакции образования комплексных соединений протекают с выделением тепла. Максимальные отрицательные величины  $\Delta H^0$  характерны для ионов Co<sup>2+</sup> в случае диизопропилдитиофосфата натрия. Высокие положительные значения изменения теплового эффекта наблюдаются для комплексов ионов Fe<sup>2+</sup> с дибутилдитиофосфатом аммония и Cu<sup>2+</sup> с дибутилдитиофосфатом калия. Таким образом, высокие отрицательные величины энтальпии позволяют судить о максимальной степени ионности связей в комплексе, а также значительной прочности соединений.

Далее были рассчитаны температурно-зависимые (ТЗ) и температурно-независимые (ТНЗ) характеристики процессов взаимодействия ионов металлов с серосодержащими собирателями (табл. 4) [11].

Среди ионов *d*-металлов максимальной комплексообразующей способностью обладает Co<sup>2+</sup>, о чем свидетельствуют высокие значения ТЗ-составляющей изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) для бутилового ксантогената калия и ТНЗ-составляющей для диизопропилдитиофосфата натрия. В случае ионов меди имеет место образование электростатических комплексов с дибутилдитиофосфатом калия, диизопропилдитиофосфатом натрия, а также дибутилдитиофосфатами аммония и натрия. Однако с бути-

ловым ксантогенатом калия ион меди (II) образует донорно-акцепторные комплексы. Для остальных лигандов доля ковалентности уменьшается в ряду: дибутилдитиофосфат калия > дибутилдитиофосфат аммония > дибутилдитиофосфат натрия > диизопропилдитиофосфат натрия. В связи с этим ТЗ- и ТНЗ-составляющие изменения энергии Гиббса, наряду со степенью гидратации иона в растворе, могут служить критерием выбора собирателей.

Ион железа (II) проявляет себя как комплексообразователь промежуточного типа, например: с бутиловым ксантогенатом калия его соединения характеризуются и как донорно-акцепторные, и как электростатические. Описанные выше эффекты связаны с особенностями строения лигандов, склонностью их к диссоциации, а также степенью делокализации электронной плотности на атоме углерода или фосфора. Самыми высокими комплексообразующими свойствами обладает бутиловый ксантогенат калия по отношению к ионам меди, никеля и кобальта. Далее по уменьшению комплексообразующей способности располагаются диизопропилдитиофосфат натрия, дибутилдитиофосфат калия, дибутилдитиофосфат аммония и дибутилдитиофосфат натрия.

На основании данных табл. 4 был предложен механизм комплексообразования ионов металлов с фосфорсодержащим собирателем в водных растворах (рис. 2).

В ходе исследований термодинамики процессов комплексообразования установлено высокое сродство дибутилдитиофосфата калия к ионам переходных металлов подгруппы железа при концентрациях собирателя, используемых в практике флотации. Для подтверждения теоретических положений были проведены лабораторные испытания флотационной активности бутилового ксантогената и дибутилди-

Таблица 4

Температурно-зависимые и независимые характеристики процессов взаимодействия ионов металлов с флотореагентами  $M^{2+} + 2L^- = MeL_2$

L	M	$-\Delta_r G_{ТЗ}^0$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{ТЗ}^0$ , кДж/моль	$-\Delta_r G_{ТНЗ}^0 = -\Delta_r H_{ТНЗ}^0$ , кДж/моль	$-\Delta_r S_{ТЗ}^0$ , Дж/(моль·К)
$C_4H_9OCS_2K$	$Cu^{2+}$	-69,55	24,66	241,93	316,12
	$Ni^{2+}$	-140,30	49,74	244,82	637,71
	$Co^{2+}$	219,82	-77,94	-200,02	-999,19
	$Fe^{2+}$	1,36	0,48	72,41	-6,16
$(C_4H_9O)_2PS_2K$	$Cu^{2+}$	95,32	-33,79	-10,69	-433,26
	$Ni^{2+}$	-62,66	22,21	150,64	284,84
	$Co^{2+}$	-25,99	9,22	118,53	118,14
	$Fe^{2+}$	-57,37	20,34	143,38	260,76
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	$Cu^{2+}$	46,01	-16,31	0,53	-209,15
	$Ni^{2+}$	-4,22	1,495	84,21	19,17
	$Co^{2+}$	85,97	-30,48	-6,01	-390,79
	$Fe^{2+}$	82,57	-29,27	-14,321	-375,31
$(i-C_3H_7O)_2PS_2Na$	$Cu^{2+}$	84,48	-29,95	-25,39	-384,00
	$Ni^{2+}$	-7,03	2,49	57,313	31,94
	$Co^{2+}$	-373,309	132,35	431,83	1696,86
	$Fe^{2+}$	-125,17	44,38	181,038	568,97
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$	$Cu^{2+}$	59,09	-20,95	-16,45	-268,61
	$Ni^{2+}$	-83,13	29,47	129,29	377,88
	$Co^{2+}$	-1,36	0,481	44,88	6,17
	$Fe^{2+}$	46,10	-16,35	-1,82	-209,54

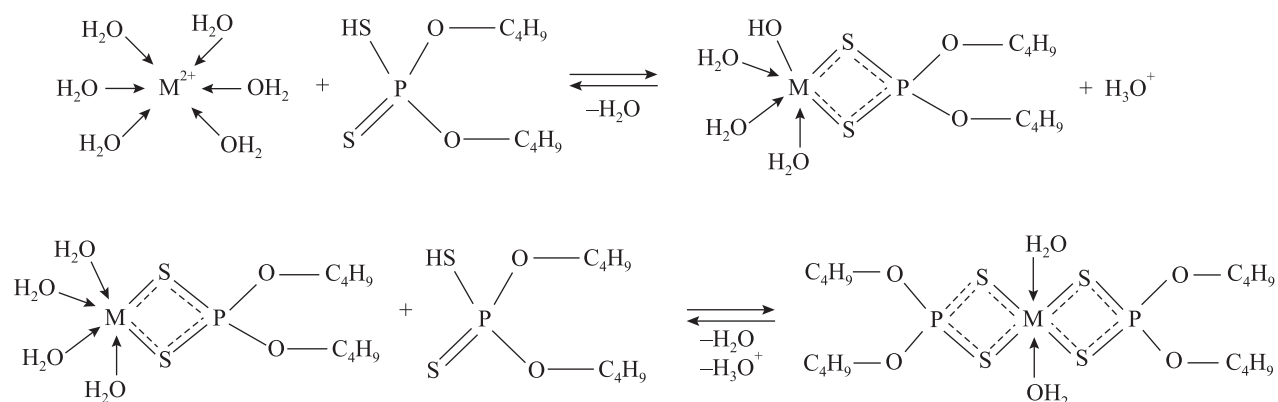


Рис. 2. Механизм образования комплексов ионов переходных металлов с серосодержащими лигандами ( $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ )

тиофосфата калия на образцах железосодержащей руды (табл. 5), результаты которых показали следующее.

Более высокая степень извлечения металла при использовании дибутылдифтиофосфата калия обус-

лавливает применение этого реагента в качестве собирателя для проведения флотации пирита, так как он обладает высокой селективностью по отношению к железосодержащим рудам. С другой стороны, обращают на себя внимание хорошие показатели выхода

Таблица 5  
**Результаты определения флотационной активности собирателей**

Реагент	$m_{\text{руда}}$ , г	$m_{\text{конц-т}}$ , г	$\omega_{\text{конц-т}}$ , %	$\alpha$ , %	$\beta$
Дибутилдитио-фосфат калия	200	33,10	16,55	76,13	9,10
Бутиловый ксантогенат калия		103,90	51,95	19,40	2,30
<p>Примечание. Условия флотации: <math>T = 308</math> К, содержание реагента – 250 г/т, извести – 10 кг/т.  <math>\omega_{\text{конц-т}}</math> – выход концентрата, %, <math>\alpha</math> – извлечение металла, %, <math>\beta</math> – степень обогащения.</p>					

концентрата, полученные для бутилового ксантогената калия, следовательно, данный флотореагент может быть применен для коллективной флотации руд. Данные табл. 5 полностью согласуются с теоретическими выкладками авторов, касающимися термодинамических характеристик формирования комплексов и оценки селективности собирателей.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены расчеты термодинамических параметров процессов связывания ионов металлов молекулами серосодержащих собирателей.

2. Получены ряды реакционной способности металлов и лигандов, позволяющие прогнозировать избирательное взаимодействие между компонентами раствора.

3. Рассчитаны температурно-зависимые (ТЗ) и температурно-независимые (ТНЗ) составляющие изменения энергии Гиббса реакций образования комплексов ионов переходных металлов с фосфорсодержащим собирателем.

4. Предложен механизм образования комплексов ионов металлов с серосодержащими лигандами.

5. Проведена пенная флотация железосодержащей руды, установлена селективность дибутилдитиофосфата калия по отношению к сульфиду железа.

6. Показано, что прочность координационных связей комплексов  $d$ -металлов с серо- и фосфорсодержащими лигандами может быть охарактеризована с нескольких позиций: теории гидратации, принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), анализа ТЗ- и ТНЗ-вкладов в термодинамические функции процесса комплексообразования, теории Дебая–Хюккеля. Полученные на основании расчета термодинамических параметров ряды реакционной способности могут служить критериями подбора органических лигандов для осуществления процессов флотации полиметаллических руд.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Брыляков Ю.Е., Гершенков А.Ш., Лыгач В.Н. // Прогрессивная технология комплекс. перераб. минер. сырья. 2008. Т. 5, № 5. С. 265.
2. Амерханова Ш.К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Профобразование, 2002.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
4. Бек М., Надьпал Р. Новейшие методы исследования комплексообразования в растворах. М.: Мир, 1989.
5. Пырзу Д.Ф., Хренова Е.В., Козловский Е.В. // Координационная химия. 2008. Т. 34, № 10. С. 759–763.
6. Аверьянов В.А. Лабораторный практикум по общей химической технологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
7. Shaqidulin R.R., Vinogradova A.V., Mukhametov F.S. Organophosphorus Compounds: Interpreted spectrograms. Springer, 1991.
8. Бакеев М.И. Теория гидратации и свойства растворов электролитов. Караганда: КарГУ, 2007.
9. Большой химический справочник / Под ред. А.И. Волкова, И.М. Жарского. М.: Современная школа, 2005.
10. Королев В.П. // Журн. структ. химии. 2006. Т. 47, № 6. С. 1094–1101.
11. Васильев В.П., Волков А.В., Горболетова Г.Г. Кочергина А.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 590–593.