

УДК 547.022

Б. Акимбекова, А. Карилхан, Н.Ж. Балпанова

*Карагандинский государственный технический университет, Казахстан
(E-mail: nazerke_90@mail.ru)*

Комплексообразующие реагенты-модификаторы и их влияние на флотацию

В статье рассмотрена взаимосвязь между структурой органических и неорганических соединений, их адсорбируемостью на поверхности минералов и флотационными свойствами сульфидных минералов. Для изучения влияния структуры флотационных реагентов на флотацию сульфидных минералов подобраны неорганические и органические соединения с несколькими полярными группами в молекуле. Флотационные исследования по изучению влияния реагентов с несколькими гетерополярными группами проводились на минералах (галенит, халькозин) Жезказганского месторождения. Исследования с чистыми минералами проводили в трубке Халимонда. Были исследованы влияния органических соединений, содержащих в молекуле одновременно OH^- , COO^- и SO_3^{2-} группы. Органические соединения, содержащие в молекуле несколько реакционноспособных групп, обладают большей ковалентной связью, участвуют в образовании комплекса с катионами металлов меди свинца в зависимости от значения pH среды. В качестве исследуемых реагентов были использованы сульфосалициловая кислота, ализаринсульфонат натрия, тиосульфат натрия, образующие внутрикомплексные соединения с катионами металла. В результате исследований установлено, что при флотации галенита и халькозина с ализаринсульфонатом и тиосульфатом натрия в щелочной среде извлечение халькозина снижается, а галенита повышается. Механизм действия реагентов на поверхность минералов подтвердили экстракционно-спектрофотометрическим и дифференциально-термическим анализом в сочетании с термogravиметрическим. Различие в составе поверхностных соединений минералов создает условия для их селективной флотации. В результате исследований доказано, что флотационные реагенты, содержащие в молекуле несколько анионных групп, усиливают гидрофилизацию поверхности минерала и способствуют повышению селективной флотации минералов.

Ключевые слова: комплексообразующий реагент, галенит, халькозин, селективная флотация, извлечение, гидрофобизация, гидрофилизация, сера.

Введение

Изучение взаимосвязи между свойствами поверхности минералов, структурой органических соединений, их адсорбируемостью и флотационной активностью приобретает все большее значение. Органические соединения, содержащие в молекуле несколько реакционноспособных групп, обладают большей ковалентной связью, участвуют в образовании комплекса с катионами металлов меди, свинца и цинка в зависимости от значения pH среды.

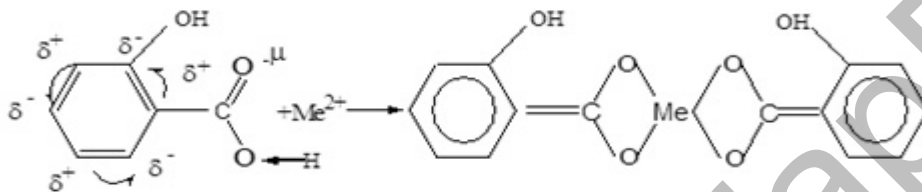
Наличие в молекуле нескольких анионных групп (OH^- , COO^- и SO_3^{2-}) усиливает депрессирующее действие реагентов, так как в молекуле наблюдается взаимное влияние атомов и групп. В результате смещения электронной плотности в молекуле усиливается мезомерный эффект, за счет которого образуются химическая связь между реагентом и катионами минеральной поверхности и внутримолекулярные комплексные соединения.

Гидроксильные ионы, вытесняя ионы сульфгидрильного собирателя, гидрофилизируют поверхность минерала. Гидрофильная поверхность минерала характеризуется преобладанием на ней нена-

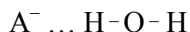
сыщенных ионных, атомных или полярных связей. Напротив, гидрофобная поверхность минерала отличается преобладанием на ней ненасыщенных молекулярных связей, слабо взаимодействующих с водной фазой флотационной пульпы.

Гидрофобность минералов, облегчающая их флотацию или гидрофильность, препятствующая последней, является мерой активности поверхности минерала к взаимодействию с водной, газовой фазами пульпы. Результатом этого взаимодействия является образование на поверхности минерала гидратной оболочки, толщина которой соответствует по размеру многим тысячам молекул воды и достигает 0,1 мкм. Гидратные оболочки образуются в тех случаях, когда энергия связи между диполями воды и поверхностью минерала больше, чем между диполями воды.

Механизм образования внутрикомплексного соединения можно представить следующим образом:



Анионные центры на поверхности минералов обычно положительно гидратируются путем образования обычных связей с молекулами воды:



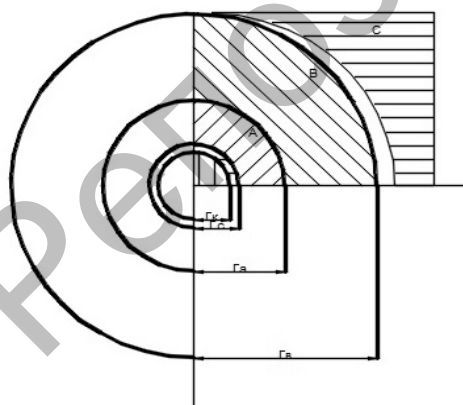
Чем короче длина связи $A^- \dots H$ или чем сильнее смещение водорода в сторону аниона $H-O^-$ в молекуле воды, тем сильнее водородная связь. Качественно установлен следующий ряд по убыванию сдвигов:



то есть ионы, стоящие правее воды в этом ряду, не образуют сильные водородные связи в воде, а стоящие левее — образуют [1].

Следовательно, на поверхности сульфидных минералов наиболее сильные водородные связи возникнут на анионах $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^-$.

Ионы при внесении в раствор оказывают несколько воздействий: гидратируются сами и образуют прочную монослойную первичную оболочку за счет водородных связей (зона А, рис. 1), но поскольку их заряд не компенсируется, то электростатическое воздействие распространяется дальше и изменяет структуру воды во вторичной гидратной оболочке (зона В, рис. 1). Вторичные гидратные оболочки находятся между первичной и объемной водой (рис. 1). Ее толщина может быть значительной.



- А — область иммобилизованной воды (химически связанная вода, первичная гидратация);
- В — область воды с нарушенной структурой по сравнению с объемной водой (вторичная гидратация, физически связанная вода);
- С — нормальная объемная вода;
- r_k — радиус кристалла;
- r_c — собственный радиус (радиус кристалла, увеличенный с учетом пустот в упаковке окружающей воды);
- r_a — радиус первичной гидратной оболочки;
- r_e — радиус вторичной гидратной оболочки

Рисунок 1. Модель гидратации иона в воде

Чем больше водородных связей разрывает ион во вторичной обкладке, тем сильнее он сам гидратируется.

Следовательно, ионы, вызывающие деструктурирование воды, должны образовать более прочные гидратные слои, тем самым усилить гидрофилизацию поверхности минерала.

Учитывая такой механизм взаимодействия реагентов с поверхностью минералов, исследовали гидрофилизующие свойства сульфосалициловой кислоты. Реакционноспособными группами являются карбоксильная группа и сульфогруппа. То есть возможен следующий механизм закрепления соединений с такой структурой (рис. 2).

Группа $-\text{COOH}$ может удерживать четыре молекулы воды, за счет которых образуется водородная связь, OH -группа связывает три молекулы воды, поэтому возможно образование водородной связи за счет наличия OH -группы в молекуле, то есть у молекул с такой структурой наибольшая вероятность закрепления на минеральной поверхности, усиливая смачиваемость поверхности сульфидных минералов.

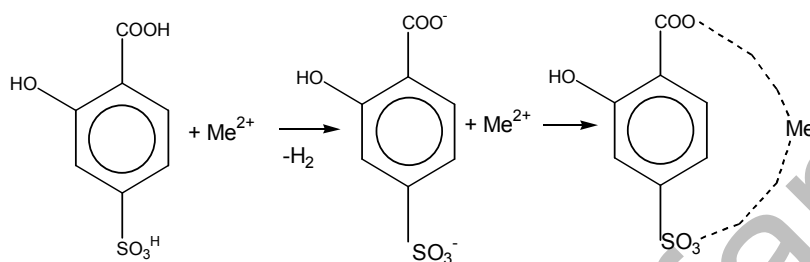


Рисунок 2. Механизм взаимодействия сульфосалициловой кислоты с катионом минеральной поверхности

Адсорбция гетерополярных молекул и органических ионов на поверхности гидрофобных молекул может происходить двумя путями: в виде физической адсорбции в порядке уравнивания фаз, что связано с понижением свободной энергии на межфазовых границах. При введении полярных собирателей или пенообразователя хорошо гидратируемая часть с функциональной группой должна быть направлена в сторону жидкой фазы пульпы, что будет способствовать понижению величины свободной энергии, а полярные концы — в сторону минерала, имеющего ковалентную связь и хуже смачиваемого водой. Такая ориентация гетерополярного соединения могла бы обеспечить селективную флотацию минералов [1].

При взаимодействии флотационных реагентов с водной средой флотационной пульпы протекают различные процессы, одним из которых является образование растворимых и достаточно устойчивых комплексных соединений на поверхности минералов.

Различие в составе соединений, образованных на поверхности минералов, обеспечивается за счет неодинаковых взаимодействий флотационных реагентов с активными центрами на минеральной поверхности. Наиболее гидратированными будут минералы с кислородсодержащими соединениями на поверхности сульфидных минералов. Эту задачу можно решить путем введения в пульпу селективно действующих реагентов-депрессоров.

Целью работы является изучение влияния органических и неорганических соединений с несколькими полярными группами в молекуле на селективную флотацию медносульфидных руд.

Экспериментальная часть

Исследования по изучению действия депрессоров сульфосалициловой кислоты, ализаринсульфоната натрия и тиосульфата натрия на халькозин, галенит проводили в аппарате по беспенной флотации. Масса навески составляла 500 мг, крупность помола 0,074 мм. В качестве регулятора щелочности пульпы применяли соду.

Поверхность каждого минерала обрабатывали 1 %-ным раствором соответствующего реагента подавителя в течение 1 мин и проводили флотацию в трубке Халимонда. Селективная флотация сульфидных минералов без собирателя основана на естественной флотиремости галенита и регулировании состава поверхностных соединений [2].

Спектрофотометрическим методом анализа измеряли количество элементарной серы на поверхности галенита и халькозина после обработки тиосульфатом натрия. Спектры поглощения гексанового экстракта измеряли на спектрофотометре при длине волны 330 нм.

Степень гидратации поверхности галенита и халькозина определяли дифференциально-термическим анализом в сочетании с термогравиметрическим. Сущность этого метода заключается в измерении температуры начала эндоэффекта t_n , теплоты десорбции Q_d и определении доли адсорбированной влаги от общей n .

Результаты и обсуждения

Результаты исследования по изучению действия pH пульпы и расхода реагентов сульфосалициловой кислоты, ализаринсульфоната натрия и тиосульфата натрия на халькозин, галенит, проведенного в аппарате по беспенной флотации, приведены на рисунках 3 и 4.

Оптимальный расход соды и исследуемых флотореагентов был установлен по максимальной разнице в извлечении халькозина и галенита при значении pH 9,5 и расходе реагентов 200 г/т (рис. 3 и 4). Наибольшая селекция галенита и халькозина наблюдается при флотации минералов с тиосульфатом натрия.

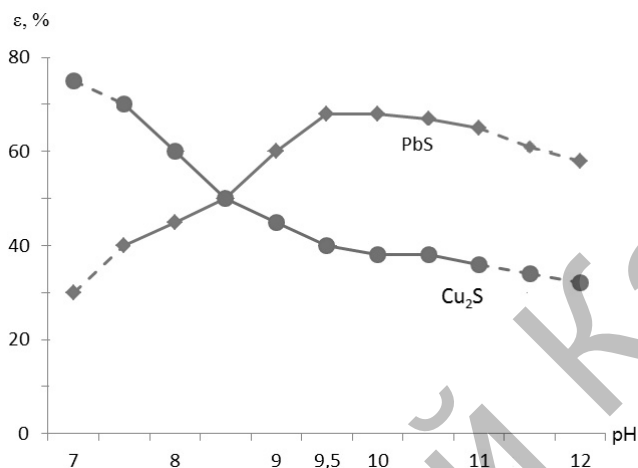
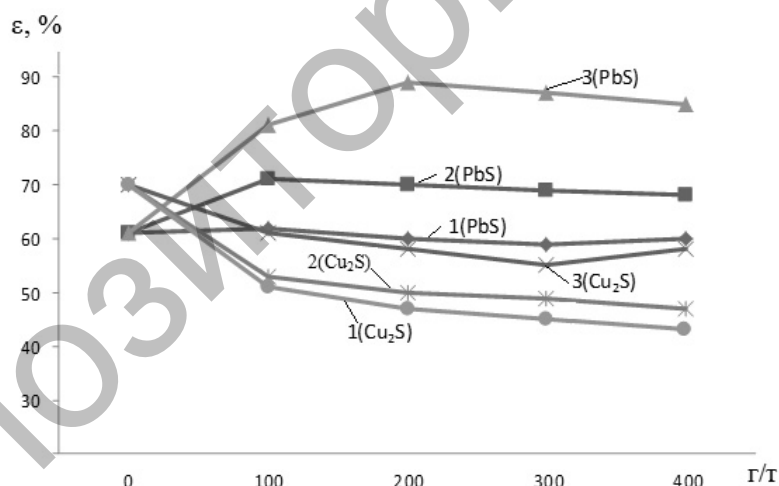


Рисунок 3. Влияние pH пульпы на извлечение халькозина и галенита



1 — сульфосалициловая кислота; 2 — ализаринсульфонат натрия; 3 — тиосульфат натрия

Рисунок 4. Влияние расхода флотореагентов на извлечение халькозина и галенита

Механизм действия тиосульфата натрия на поверхность халькозина заключается в увеличении кислородсодержащих гидрофильных участков в результате образования тиосульфатных комплексов меди. Тиосульфат натрия при взаимодействии с поверхностью галенита замедляет окисление элементарной серы и вследствие внутримолекулярного окисления-восстановления частично образует элементарную серу. Элементарная сера, образованная по поверхности сульфидных минералов, способствует усилению гидрофобизации [3, 4].

Результаты спектрофотометрического анализа показали, что при обработке поверхности галенита и халькозина тиосульфатом натрия количество адсорбированной серы на галените повыша-

ется в 2,5 раза, а на халькозине понижается в 2 раза, что способствует гидрофилизации поверхности халькозина. Эти результаты коррелируют с подавлением флотуемости халькозина.

С уменьшением температуры эндоэффекта возрастает гидрофобность поверхности, так как при более низкой температуре начинает испаряться адсорбированная влага, у которой водородные связи ослаблены.

Результаты ДТА приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Результаты дифференциального термического анализа и термограмметрии галенита и халькозина

Минерал	Реагент	Температура начала эндоэффекта, t_n , °С	Доля адсорбированной влаги, n , %	Теплота десорбции, Q_d , усл. ед.
Халькозин	Вода	68	9,15	8,76
Галенит	Вода	50	7,02	4,56
Халькозин	Тиосульфат натрия	59	10,46	10,85
Галенит	Тиосульфат натрия	32	2,17	3,97
Халькозин	Ализаринсульфонат натрия	70	4,43	7,64
Галенит	Ализаринсульфонат натрия	30	2,20	3,99
Халькозин	Сульфосалициловая кислота	48	5,86	5,23
Галенит	Сульфосалициловая кислота	37	3,42	4,78

Анализ табличных данных показывает, что при обработке поверхности минералов тиосульфатом натрия возрастает гидрофобность поверхности галенита по сравнению с халькозином. Это свидетельствует о том, что на поверхности галенита влага физически адсорбирована и энергия водородной связи незначительна [5].

Выводы

Таким образом, из полученных результатов исследований можно заключить, что применение модификаторов, способствующих изменению поверхностных соединений минералов, создает условия для селективной флотации галенита и халькозина. Из исследованных реагентов-модификаторов наиболее эффективным является тиосульфат натрия, обладающий двойным действием — окислительным и восстановительным.

Извлечение галенита из медно-сульфидных руд Жезказганского месторождения способствует повышению качества медного концентрата, а также снижению содержания свинца в отходящих газах медеплавильного завода.

Список литературы

- 1 Белобородов В.Л. Органическая химия / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина. — 2-е изд. — М.: Дрофа, 2003. — 640 с.
- 2 Козин В.З. Исследование руд на обогатимость / В.З. Козин. — Екатеринбург: УГТУ, 2008. — 350 с.
- 3 Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов. — М.: Мир, 2008. — 710 с.
- 4 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. — М.: Изд-во МГУ, 2012. — 54 с.
- 5 Журавлев Л.Г. Физические методы исследования металлов и сплавов / Л.Г. Журавлев, В.И. Филатов. — Челябинск: ЮУрГУ, 2004. — 157 с.

Б.Акимбекова, А.Карилхан, Н.Ж. Балпанова

Комплексурайтын реагенттер-модификаторлар және олардың флотацияға әсері

Мақалада органикалық және бейорганикалық қосылыстардың құрылымдық формулалары арасындағы байланыстар, қосылыстардың минералдардың беттік ауданына адсорбциялануы, сонымен қатар сульфидті минералдардың флотациялық қасиеттері қарастырылған. Сульфидті минералдардың флотациясына флотациялық реагенттердің құрылымының әсерін зерттеу үшін молекуласында

бірнеше полюсті топтар бар органикалық және бейорганикалық қосылыстар таңдалынып алынды. Бірнеше гетерополярлы топтары бар реагенттердің әсерінің флотациялық зерттеулері Жезқазған кен орнының минералдарына (галенит, халькозин) жүргізілді. Таза минералдармен зерттеу Халимонд түтікшесінде жүргізілді. Молекуласында OH^- , COO^- және SO_3^{2-} функционалдық топтары бар органикалық қосылыстардың әсерлері зерттелді. Молекуласында реакцияға қабілетті бірнеше топтары бар органикалық қосылыстар коваленттік байланыспен байланысады, ортаның рН мәніне байланысты, мыс және қорғасын металдарының катиондарымен комплекс түзуге қатысады. Зерттелінетін реагенттер ретінде металл катиондарымен ішкі кешенді қосылыстар түзуге қабілетті сульфосалицил қышқылы қолданылды. Зерттеу нәтижесінде сілтілік ортада натрий ализаринсульфонаты, натрий тиосульфатымен галенит және халькозинді флотациялауда халькозинді бөліп алу төмендейді, ал галенитті бөліп алу артады. Минералдардың беттік ауданына реагенттердің әсер ету механизмі экстракциялық-спектрофотометриялық және дифференциалды-термиялық талдаудың термогравиметриялық талдау әдістерінің үйлесімділігімен дәлелденді. Минералдардың беттік қосылыстарының құрамындағы айырмашылықтар флотацияның талғампаздығына жағдай жасайды. Зерттеу нәтижесінде молекулада бірнеше анион топтарының болуы минералдың беттік ауданындағы гидрофилизациясын арттырады, сонымен қатар минералдардың флотациясының талғампаздығының артуын қамтамасыз етеді.

Кілт сөздер: комплекстүзуші реагент, галенит, халькозин, талғампаз флотация, бөліп алу, гидрофобизация, гидрофилизация, күкірт.

B. Akimbekova, A. Karilkhan, N.Zh. Balpanova

Influence of complexing agents on the flotation of sulfide minerals

The aim of study is influence of the surface properties of minerals, structure and degree of adsorption of flotation reagents on the flotation of copper sulfide ores studies on regulation of surface compounds extent hydrophobic surface minerals have been performed. To study the effect of flotation reagents structure on flotation of sulfide minerals selected inorganic and organic compounds with a few polar groups in the molecule capable of forming complexes with metal cations. Flotation studies on the influence of reagents with several heteropolar groups were conducted on minerals (galena, chalcocite) Zhezkazgan deposit. The difference in the composition of the surface counts of minerals creates conditions for their selective flotation. Studies with pure minerals fulfilled in a tube Halimonda. We investigated the effect of organic compounds containing in the molecule simultaneously OH^- , COO^- and SO_3^{2-} group. As reagents studied sulfosalicylic acid, sodium alizarinsulfonate were used, sodium thiosulfate, forming chelate compounds with metal cations. The studies found that the flotation of the galena and chalcocite with alizarinsulfonate and sodium thiosulfate in alkaline medium chalcocite extract decreases and increases galena, and then the copper minerals is suppressed. The mechanism of action of reagents on the surface of minerals extraction-confirmed spectrophotometrically and differential thermal analysis in combination with thermogravimetric analysis. The variety in the composition of the surface compounds of minerals creates conditions for their selective flotation. The studies figured out that the flotation reagents containing in the molecule more anionic groups enhance hydrophilization mineral surface and contribute to the selective flotation of minerals.

Keywords: complexing agent, galena, chalcocite, selective flotation, extraction, surface mineral, thermal gravimetric analysis, organic compounds, hydrophobization, hydrophilization, elemental sulfur modifier.

References

- 1 Beloborodov, V.L., Zurabyan, S.E., Luzin, A.P., & Tuykavkina, N.A. (2003). *Organicheskaya khimiya — Organic chemistry*, 2nd ed., Moscow: Drofa [in Russian].
- 2 Kozin, V.Z. (2008). *Issledovanie rud na obogatimost — Study on ore washability*, Ekaterinburg: UGTU [in Russian].
- 3 Abramov, A.A. (2008) *Flotatsionnye metody obogashcheniya — Flotation methods of enrichment*, Moscow: Mir [in Russian].
- 4 Tarasevich, B.N. (2012). *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]*, Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 5 Zhuravlev, L.G., & Filatov, V.I. (2004) *Fizicheskie metody issledovaniya metallov i splavov [Physical methods of research of metals and alloys]*, Chelyabinsk: SUSU [in Russian].