

УДК 622.7

В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Б.Т. Пунцукова, Д.А. Алексейчук
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
АДСОРБЦИИ КОМПОЗИЦИИ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ
СОБИРАТЕЛЕЙ НА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ*

Приведены экспериментальные данные изучения адсорбции бутилового ксантогената, изобутилового дитиофосфата, О-изопропил-N-метилтионокарбамата и их композиции на пирите, халькопирите с использованием ИК спектроскопии, УФ-спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии. На основании результатов адсорбции, экспериментальной энергии активации, энтальпии десорбции собирателей с поверхности с поверхности пирита установлено, что снижение флотационной активности пирита происходит за счет более низкого сродства дитиофосфата и тионокарбамата к его поверхности (0,63 и 1,0) и более высокого сродства к поверхности халькопирита (0,78 и 2,5), что и проявляется в константах скорости адсорбции ($k_{\text{лтф-Fes}_2} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{\text{лтф-CuFes}_2} = 5,71 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{\text{ТК-Fes}_2} = 3,45 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{\text{ТК-CuFes}_2} = 11,10^{-7} \text{ М} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) и в различиях в молекулярной структуре поверхностных соединений.

Ключевые слова: адсорбция, флотация, сульфидные минералы, собиратели, кинетические константы, энергия активации, поверхностные соединения.

Флотационное разделение сульфидных минералов, обладающих близкими технологическими свойствами, является сложной проблемой. Как правило, пирит относится к тем сульфидным минералам, извлечение которого в пенный продукт необходимо снижать, в то же время извлечение халькопирита, сфалерита и галенита в соответствующие концентраты должно оставаться высоким.

Наиболее доступным способом регулирования флотационных свойств минералов является применение селективного реагентного режима. Композиции собирателей позволяют повысить однородность покрытия поверхности, так как отдельные участки, являющиеся малоактивными по отношению к одному реагенту-собирателю, могут быть более активными по отношению к другому. При ис-

пользовании сочетаний ксантогенатов с разной длиной углеводородного радикала возрастает число частиц минералов с плотностью адсорбционного слоя, обеспечивающей их флотационную активность [1]. Композиции сульфидрильных собирателей, имеющие в своем составе, наряду с ксантогенатами, дитиофосфатами, неионогенные соединения, имеющие низкую растворимость, такие как, дисульфиды, тионокарбаматы, эфиры ксантогеновых кислот, высшие алифатические изоспирты и т.д., широко производятся и применяются в практике флотации [2]. Наиболее широко для селективного извлечения медных минералов при флотации применяют диалкилтионокарбаматы с различной структурой углеводородного радикала [3]. Механизм действия ионогенных собирателей, таких как ксантогенаты,

* Исследования выполнены при поддержке гранта НИТУ «МИСиС» и гранта РФФИ.

дитиофосфаты, тионокарбаматы широко изучен [4–6]. Однако механизм действия сочетаний ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей раскрыт не достаточно.

Описание объектов и методов исследований

В исследованиях использовали узкие классы крупности мономинеральных фракций пирита и халькопирита минус 44 +10 мкм. Минералы отобраны с разных месторождений сульфидных руд РФ. Элементный состав определен сканирующим рентгенофлуорисцентным анализатором Shimadzu XRF-1800. Образцы минералов измельчались в агатовой ступке, рассеивались на ротапе, после удаления шламов минус 10 мкм отмучиванием, высушивались и хранились в эксикаторе с CaCl₂. Удельная поверхность образцов минеральных порошков определена методом низкотемпературной адсорбцией азота на анализаторе Nova (Quantachrome, USA). Термоздес минералов и тип проводимости определялись по методике [7]. В табл. 1 приведены характеристики образцов мономинеральных фракций, которые использованы в исследованиях.

Пирит I генерации слагает основную массу серноколчеданных залежей, мелко- и неравномернозернистый (0,1–0,5 мм). Пирит II генерации – крупнозернистый (0,5–2,0 мм),

ассоциирует с халькопиритом. Как правило, от раннего пирита к позднему, увеличивается размер зерен, содержание железа и меди и незначительно возрастает микротвердость [8].

В исследованиях использовались следующие сульфгидрильные собиратели: бутиловый ксантогенат (активность 98%), изобутиловый дитиофосфат (активность 62%), О-изопропил-N-метилтионокарбамат – ИТК (активность 100%). Образцы реагентов синтезированы в лаборатории института «Гинцветмет» (к.т.н. Херсонский М.И.).

Количественные характеристики адсорбции в статических условиях и условиях беспенной флотации определялись по калибровочным кривым на УВИ спектрофотометре «Спекорд М400» (Карл Цейс, Германия). В табл. 2 приведены характеристические полосы, по которым определялась концентрация собирателя в исходном растворе и в фильтрате после контакта с минералом.

При определении исходной и остаточной концентраций контролировался диапазон длин волн в области 219–360 нм для контроля возможных измененных форм собирателя в растворе [9].

Флотационные опыты в беспенном аппарате Халлимонда и адсорбция собирателя на минеральных фракциях крупностью минус 44 +10 мкм проводили при отношении Т:Ж равным

Таблица 1

Характеристика сульфидных минералов

Минерал	Крупность, мкм	Элементный состав, массовая доля, %						Удельная поверхность, м ² /г	Проводимость
		Cu	Fe	Zn	Pb	S	др. примеси		
Пирит I генерация	-44 +10	0,01	45,46	отс.	отс.	54,50	0,62	0,440	n, p
Пирит II генерация	-44 +10	0,1	45,81	отс.	0,20	51,7	2,19	0,379	p, n
Халькопирит	-44 +10	32,29	28,65	0,38	0,71	36,79	1,18	0,367	n

Таблица 2

Характеристические волновые числа для определения концентрации сульфид-рильных собирателей

Сульфид-рильный собиратель	Электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ в системе	Длина волны при максимуме поглощения, нм	Молярный коэффициент погашения, ε	Уравнение калибровочной прямой	Растворитель
Бутиловый ксантогенат	S-C=S	301	16169,85	$y = 0,0935x + 0,0247$ $R^2 = 0,9978$	вода
ИТК	HN-C=S	241	15105,28	$y = 0,0971x + 0,0292$ $R^2 = 0,9972$	вода
Изобутиловый ДТФ	P=S	224	30083,23	$y = 0,1089x$ $R^2 = 0,9916$	гексан

1:100, начальная величина рН в растворе составляла 8,2–8,5 при котором пирит сохраняет хорошую флотуемость. Продолжительность перемешивания при адсорбции в статических условиях составляло 25 мин, которое с одной стороны соответствовало времени беспенной флотации, а с другой стороны обеспечивало установление равновесной концентрации. Значение адсорбции на минералах определяют, исходя из разности значений исходной и остаточной концентрации собирателя в растворе по формуле:

$$C_{ад} = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \cdot V}{m \cdot s},$$

где $C_{ад}$ – адсорбция собирателя на поверхности минерала, моль/м²;

$C_{исх}$ – исходная концентрация собирателя, моль/л;

$C_{ост}$ – остаточная концентрация собирателя, моль/л;

V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л;

m – масса навески мономинерала, г;

s – удельная поверхность минерального порошка, м²/г.

Поскольку используемые в исследованиях образцы минералов относятся к макропористым телам (радиус пор больше 100,0–200,0 нм и удельная поверхность не превышает диапазон 0,5–2,0 м²/г), то к полученным

результатам применима обобщенная теория адсорбции Ленгмюра. При концентрациях порядка 10⁻⁴ М, изотермы адсорбции описываются уравнением гиперболы, а в линейных координатах $C_{рав}/\Gamma_{\infty} = f(C_{рав})$, представляют собой прямую линию.

Беспенная флотация проводилась одиночными пузырьками воздуха при контролируемом расходе воздуха (объем вытесненного воздуха составлял 25 см³). Продолжительность перемешивания и время флотации, которые обеспечивали наиболее высокие показатели, определялись предварительными экспериментами.

Термическую десорбцию собирателей с поверхности пирита проводили на дифференциально-сканирующем калориметре ДСК-111 (Сетарам, Франция); при исследовании десорбции собирателей с поверхности минерала применяли следующую программу измерений: диапазон температуры нагревания составлял от 294 до 673 К, скорость нагревания образца 2 К/мин, чувствительность измерений – 0,25 мВ. Минерал крупностью минус 10 мкм обрабатывали раствором собирателя концентрацией 10⁻⁴ М в течение 30 мин, отношение Т:Ж=1:100, затем проба отмывалась 50 кратным объемом дистиллированной воды, высушивалась в эксикаторе

ре. Навеска минерала помещалась в канал измерения калориметрической ячейки. Площадь под пиком служит точной мерой энергии, подведенной к анализируемому образцу для компенсации эндотермических эффектов или к эталону для компенсации энергии, излучаемой образцом при возникновении экзотермических эффектов. Различия в теплопроводности, теплоемкости, потери массы и др. не имеют значения. Площадь пика под кривой ДСК пропорциональна энтальпии ΔH , кал/г. Энтальпия рассчитывается на грамм минерала [10].

Изучение кинетики адсорбции проводилось в термостатированной ячейке на автоматизированной потенциометрической установке с непрерывным контролем изменения электродных потенциалов, значений рН и Eh. Концентрация собирателя контролировалась потенциометрически и спектрофотометрически. Скорость адсорбции собирателя на минерале определялась как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой адсорбции; константа скорости адсорбции определялась по приращению адсорбции $\frac{dC}{dt}$. Константа скорости по адсорбируемому реагенту определялась на основании изменений остаточной концентрации, как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln C = f(t)$. Энергия активации адсорбции рассчитывалась из температурной зависимости константы скорости адсорбции собирателя на минерале. Энергия активации (E_a) определялась графически как тангенс угла наклона прямой

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

в координатах $\ln k = f(1/T)$.

ИК спектры поверхностных соединений, в том числе МНПВО, снимались на ИК спектрофотометре Спекорд М-80 (Карл Цейс, Германия). Для

исследования внутреннего отражения использовали элемент многократного отражения из KRS-5 с углом отражения 55° и соответственно коэффициентами отражения 10, с глубиной проникновения излучения $0,24\lambda$ при среднем коэффициенте преломлении пробы 1,5, через который излучение посредством специальной оптической системы направляется в спектрофотометр «Спекорд М-80».

Для уточнения взаимосвязи между адсорбцией и результатами беспенной флотации были проведены комплексные исследования серии опытов по схеме, представленной на рис. 1. Исследования с одной навеской минерала разными методами позволяют получить количественные данные извлечения минерала в концентрат и хвосты, величину адсорбции собирателей по разности между исходной и конечной концентрацией в растворе, а ИК спектры МНПВО продуктов флотации фиксируют различия в поверхностных соединениях концентратов и хвостов беспенной флотации.

В комплексных и термических исследованиях применяли мономинеральные фракции пирита I генерации, в адсорбционных исследованиях в статических условиях и кинетических – пирит II генерации.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции, которые получены в статических условиях (а) и при беспенной флотации (б).

Как видно из изотерм адсорбции (рис. 2), величина адсорбции бутилового ксантогената на халькопирите выше в статических условиях и имеет характер полимолекулярной адсорбции. В статических условиях наблюдается полимолекулярная адсорбция для всех исследованных собирателей при исходной концентрации более, чем $(2-5) \cdot 10^{-4}$ М. Беспенной флота-

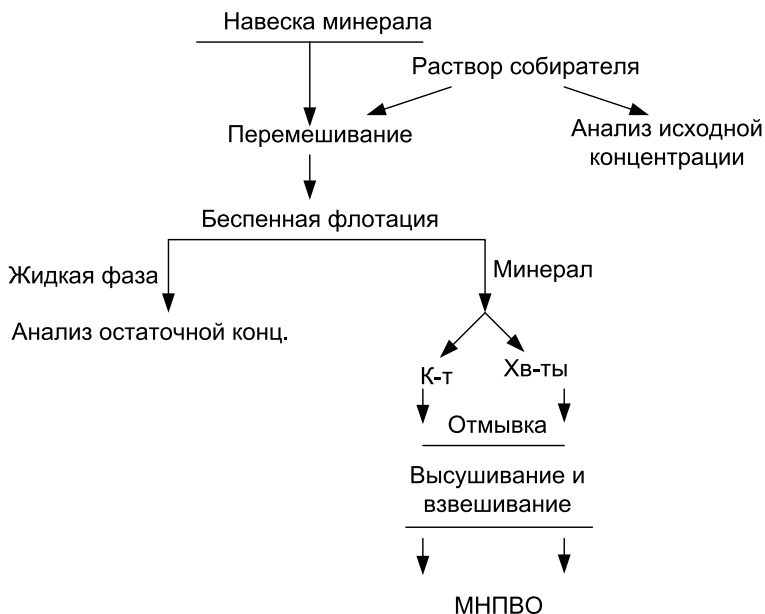


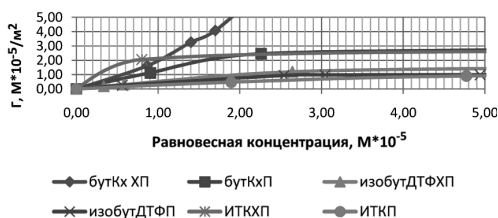
Рис. 1. Принципиальная схема опыта для комплексных исследований

ции соответствует мономолекулярная адсорбция для всех исследованных собирателей на обоих минералах. Минимальная адсорбция характерна для изобутилового ДТФ на пирите. Согласно изотермам адсорбции, полученных при разных условиях (статические и беспенная флотация), наибольшая величина адсорбции соответствует бутиловому ксантогенату. Наибольшее сродство к халькопириту имеет тионокарбамат. В табл. 3 приведены константы адсорбции для

условий беспенной флотации, а в табл. 4 – для статических условий.

Величины констант мономолекулярной адсорбции, представленные в табл. 3 и 4, близки. Наименьшая площадь молекулы собирателя на поверхности сульфида соответствует изобутиловому дитиофосфату и приходится на пирит. При депрессии пирита наиболее важным является соотношение адсорбции собирателя и депрессора [11], в случае изобутилового дитиофосфата соотношение

а) Изотерма адсорбции собирателя в статических условиях



б) Изотерма адсорбции в условиях беспенной флотации

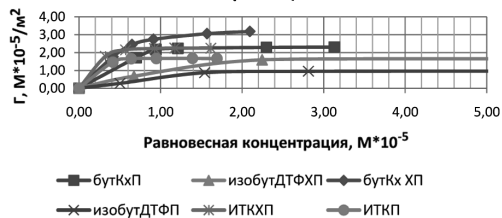


Рис. 2. Изотермы адсорбции собирателей на пирите и халькопирите в статических условиях пирит II (а) и условиях беспенной флотации пирит I (б)

Таблица 3

Константы адсорбции в условиях беспенной флотации

Собиратель	Халькопирит				Пирит I			
	$\Gamma_{\infty}, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$\alpha, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$1/\alpha$	$S \cdot 10^{-20}, \text{M}^2$	$\Gamma_{\infty}, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$\alpha, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$1/\alpha$	$S \cdot 10^{-20}, \text{M}^2$
Бутиловый ксантогенат	3,09	0,71	1,43	5,30	2,11	0,86	1,16	7,8
Изобутиловый дитиофосфат	1,56	1,28	0,78	10,64	0,95	1,6	0,63	17,48
ИТК	2,09	0,38	2,50	7,90	1,65	1,00	1,00	10,01

Таблица 4

Константы адсорбции монослоя в статических условиях

Собиратель	Халькопирит				Пирит II			
	$\Gamma_{\infty}, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$\alpha, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$1/\alpha$	$S \cdot 10^{-20}, \text{M}^2$	$\Gamma_{\infty}, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$\alpha, \text{M} \cdot 10^{-5}$	$1/\alpha$	$S \cdot 10^{-20}, \text{M}^2$
Бутиловый ксантогенат	3,50	1,50	0,70	4,71	2,50	1,80	0,56	6,60
Изобутиловый дитиофосфат	1,50	2,80	0,40	11,00	1,00	2,50	0,40	16,50
ИТК	2,64	0,20	5,00	6,25	1,12	4,00	0,25	14,73

в пользу подавителя выше, чем при применении бутилового ксантогената, поскольку разница в площади занимаемой молекулой составляет 2,2–2,5 раза.

На рис. 3 приведена относительная адсорбция собирателей на пирите и халькопирите.

Для бутилового ксантогената максимальная относительная адсорбция для халькопирита достигает 100% при

исходной концентрации $8 \cdot 10^{-5}$ М, для пирита – 92% при исходной концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ М; для изобутилового ДТФ: на халькопирите – 82% при исходной концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М, а для пирита составляет – 75%. Относительная адсорбция ИТК на халькопирите достигает 100% при исходной концентрации $7,5 \cdot 10^{-5}$ М, для пирита – достигает максимальной величины 95% при исходной концентрации

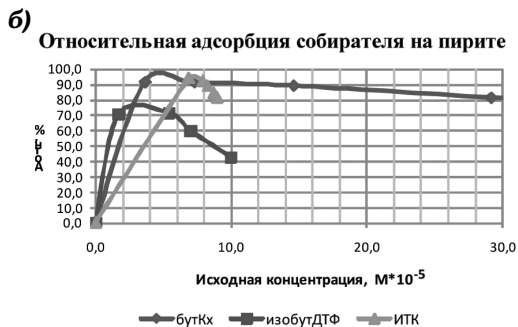
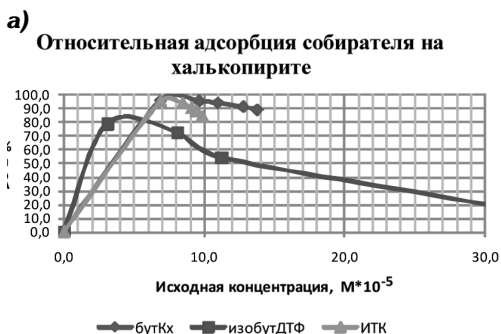


Рис. 3. Зависимость относительной адсорбции на халькопирите и пирите I от исходной концентрации в условиях беспенной флотации

$7,2 \cdot 10^{-5}$ М. Область перегиба на кривых относительной адсорбции соответствует мономолекулярной адсорбции собирателя. Величина относительной адсорбции в статических условиях имеет несколько более низкие показатели, так для халькопирита следующий ряд адсорбции: изобутДТФ (79%) < бутКх (89%) < ИТК (90%); для пирита II: бутКх (82%) > изобутДТФ (55%) > ИТК (48%).

В условиях монопузырьковой беспенной флотации извлечение халькопирита выше для изобутилового дитиофосфата, чем бутилового ксантогената, а адсорбционные константы ниже в 2 раза. По видимому, данный эффект может быть следствием положительного влияния стерического эффекта углеводородного радикала изобутилового дитиофосфата при прорыве гидратной оболочки и образовании трехфазного контакта «пузырек»-«минерал». В случае присутствия конкурентов за активные центры поверхности халькопирита, положительный стерический эффект углеводородного радикала изобутилового

дитиофосфата не сможет перекрыть отрицательное влияние малой площади насыщенного слоя изобутилового дитиофосфата, и показатели флотации и гидрофобности будут ниже, чем с бутиловым ксантогенатом [12].

На рис. 4 приведена зависимость флотирiuемости пирита и халькопирита при беспенной флотации от величины адсорбции.

Обращает на себя внимание характер зависимости флотирiuемости пирита разными собирателями – при некоторой концентрации извлечение пирита в концентрат растет практически при практически неизменной величине адсорбции собирателя. При исходной концентрации изобутилового дитиофосфата и бутилового ксантогената $(4-6) \cdot 10^{-4}$ М, извлечение пирита в концентраты сопоставимы, несмотря на более низкую величину адсорбции. Для халькопирита извлечение линейно возрастает с увеличением адсорбции собирателя [13].

На рис. 5 приведены результаты флотирiuемости и адсорбции пирита сочетанием бутилового ксантогената

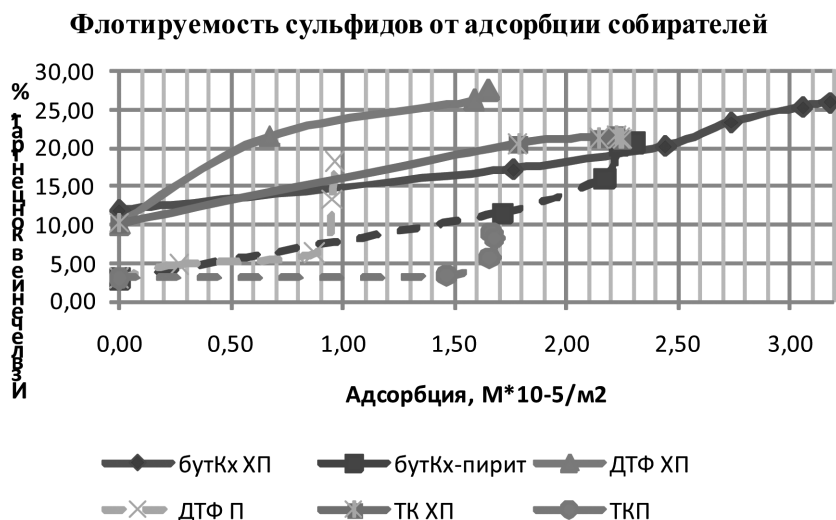


Рис. 4. Зависимость флотирiuемости пирита и халькопирита от величины адсорбции собирателя при беспенной флотации

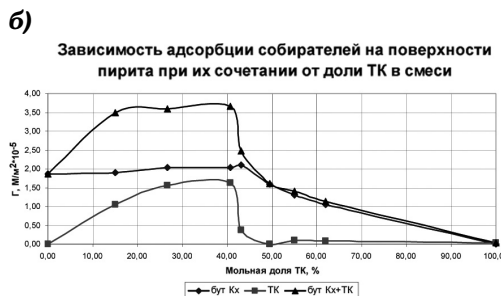
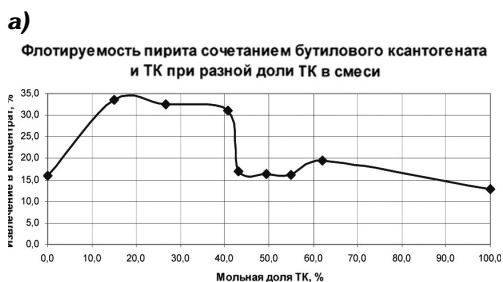


Рис. 5. Закономерности флотуемости пирита (а) и величины адсорбции (б) при изменении доли тионокарбамата в сочетании с бутиловым ксантогенатом при исходной концентрации ксантогената в смеси менее $11,9 \cdot 10^{-5}$ М

и тионокарбамата. Исходная концентрация ксантогената в сочетании изменялась от $11,9 \cdot 10^{-5}$ до $4,6 \cdot 10^{-5}$ М, а концентрация ИТК – от $3,2 \cdot 10^{-5}$ до $9,7 \cdot 10^{-5}$ М. Мольная доля тионокарбамата рассчитывалась, исходя из суммы экспериментально определенных концентраций собирателей.

Как видно из результатов флотуемости (рис. 5, а), более высокие показатели извлечения пирита в концентрат наблюдаются при мольной доли тионокарбамата в смеси с бутиловым ксантогенатом до 43%. Результаты адсорбции (рис. 5, б) свидетельствуют, что прирост суммарной адсорбции происходит за счет ИТК. Однако основная роль в суммарной величине адсорбции принадлежит ионногенному собирателю (бутиловому ксантогенату). При применении сочетания собирателей

с мольной долей ИТК в смеси 40,7% величина адсорбции бутилового ксантогената составляет $2,03 \cdot 10^{-5}$ М/м², а при этом достигается максимальная сорбция ИТК $1,63 \cdot 10^{-5}$ М/м². При дальнейшем уменьшении мольной доли бутилового ксантогената в сочетании резко уменьшается величина адсорбированного ИТК. Величина адсорбции бутилового ксантогената, при которой происходит соадсорбция ИТК, весьма близки к предельной константе адсорбции Ленгмюра на пирите.

На рис. 6 приведены результаты флотуемости пирита и адсорбции при применении сочетания изобутилового дитиофосфата и тионокарбамата в зависимости от мольной доли тионокарбамата.

Сравнение результатов, приведенных на рис. 5 и 6, показывает, что при

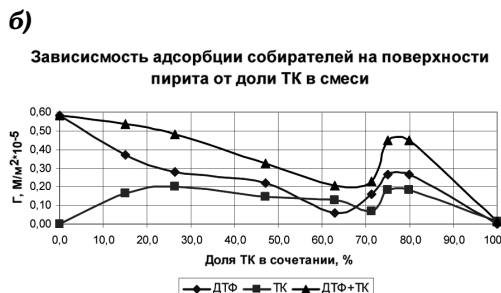
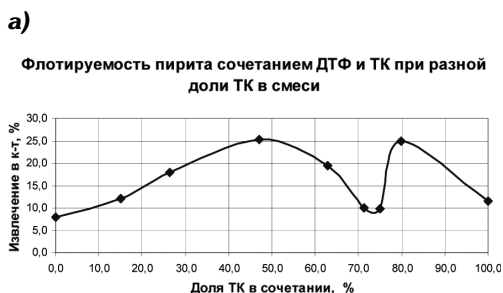


Рис. 6. Зависимость флотуемости (а) и адсорбции (б) от мольной доли ИТК в сочетании с изобутиловым дитиофосфатом (ДТФ) при исходной концентрации ДТФ менее 10^{-4} М

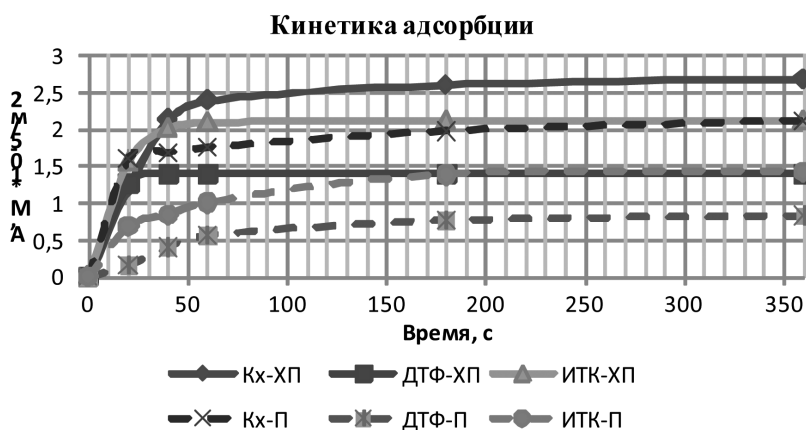


Рис. 7. Кинетика адсорбции собирателей на халькопирите (ХП) и пирите (П) при температуре 25 °С

применении сочетания изобутилового дитиофосфата и тионокарбамата извлечение пирита в концентрат и величина суммарной адсорбции ниже. В сочетании с дитиофосфатами тионокарбаматы также вносят основной вклад в суммарную адсорбцию, при увеличении в сочетании исходной концентрации изобутилового дитиофосфата возрастает как адсорбция тионокарбамата, так и их суммарная величина.

На рис. 7 приведена кинетика адсорбции сульфгидрильных собирателей на халькопирите и пирите.

Из представленных кинетических кривых видно, что наименьшую скорость адсорбции имеет изобутиловый дитиофосфат на пирите. В табл. 5 приведены расчетные константы скорости адсорбции.

Кинетические константы адсорбции для бутилового ксантогената на

пирите и халькопирите имеют близкие значения. Выделяется низкая константа скорости адсорбции изобутилового дитиофосфата на пирите, что наряду с низкой адсорбционной константой способствует большей разнице при флотации пирита и халькопирита.

В табл. 6 представлены данные расчета кинетических и термодинамических параметров адсорбции.

Скорость активированной адсорбции мала и увеличивается с повышением температуры. Величина энергии активации при адсорбции собирателей на поверхности показывает, какой потенциальный барьер существует для совершения акта адсорбции и требует предварительной перестройки, ориентирования атомов и молекул в поверхностном слое.

При прямой термической десорбции собирателей с поверхности пирита получены следующие тепловые

Таблица 5

Константы скорости адсорбции

Минерал	Константа скорости адсорбции собирателя при 25 °С, $M \cdot 10^{-7} \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$		
	бутиловый ксантогенат	изобутиловый дитиофосфат	ИТК
Пирит П	7,69	1,00	3,45
Халькопирит	7,63	5,71	11,1

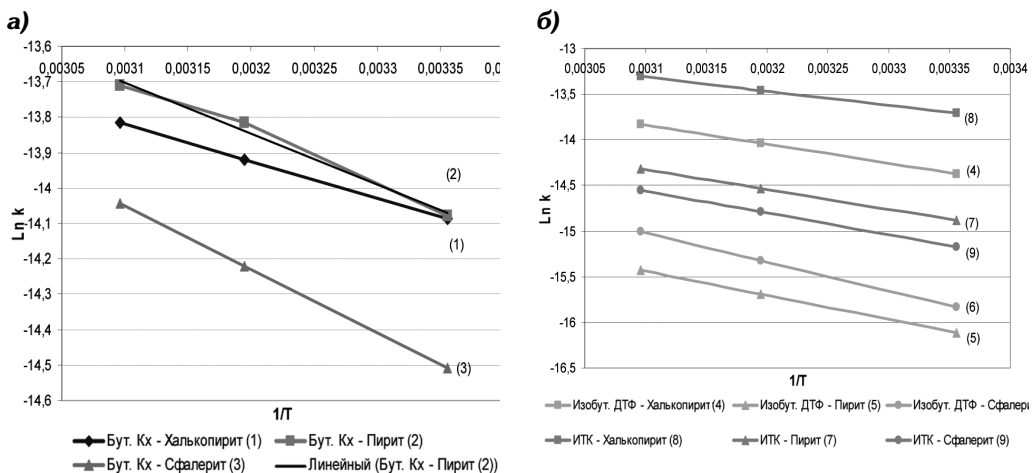


Рис. 8. Температурные зависимости для определения энергии активации адсорбции

а – Бутиловый ксантогенат на пирите II, халькопирите и неактивированном сфалерите; б – Изобутиловый дитиофосфат и ИТК на на пирите, халькопирите и неактивированном сфалерите

эффекты, которые представлены на рис. 9.

Проявление эндотермических эффектов при термической десорбции указывает на достаточно прочную связь с минералом, на разрушение которой затрачивается энергия. Экзотермические эффекты свидетельствуют о различных химических преобразованиях собирателей в поверхностном слое, которые приводят к выделению энергии. Наибольший эндотермический эффект (9,41 Дж/г), как и суммарный тепловой эффект (35,82 Дж/г), характерен для бутилового ксантогената, что свидетельствует об образовании ксантогената железа; экзотермический

эффект может быть связан с физически адсорбированным ксантогенатом. Наличие экзотермического эффекта при применении тионокарбамата указывает на закрепление ИТК в поверхностном слое. Совместное применение ИТК и изобутилового ДТФ в определенном соотношении обеспечивает минимальный тепловой эффект. Напротив, при термической десорбции на халькопирите совместное применение ИТК и изобутилового ДТФ сопровождается большим суммарным тепловым эффектом, по сравнению с ксантогенатом [12].

Изучение поверхностных соединений на продуктах беспенной фло-

Таблица 6

Параметры адсорбции собирателей на поверхностях минералов

Собиратель	С _{насыщ} при 25 °С, М·10 ⁻⁵ /м ²		Кажущаяся энергия активации адсорбции, КДж/М	
	пирит 2	халькопирит	пирит 2	халькопирит
Бутиловый ксантогенат	2,100	2,675	11,938 (13,558 и 8,852)	8,632
ДТФ	0,826	1,400	22,185	17,387
ИТК	1,440	2,147	18,032	12,986

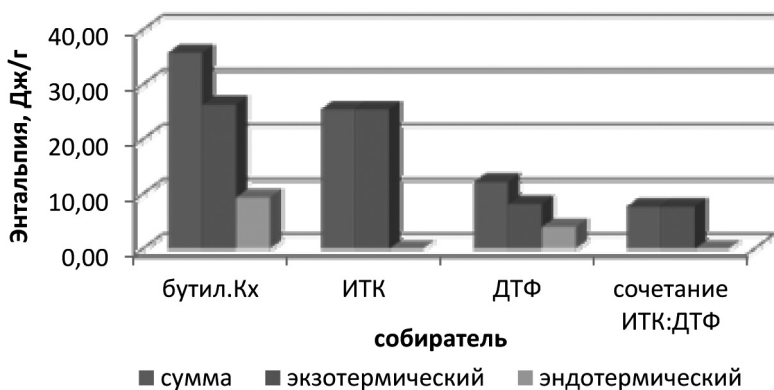


Рис. 9. Диаграмма тепловых эффектов десорбции собирателя с поверхности пирита

тации методом МНПВО показало (рис. 10), что в концентрат переходят частицы, на поверхности которых присутствуют полосы ионогенного сульфгидрильного собирателя (ксантогенат или дитиофосфат).

На ИК спектре отражения пирита, сфлотированного бутиловым ксантогенатом, имеются следующие характеристические полосы, см^{-1} : углеводородного радикала при 1434, ксантанной группы (1197 (C-O), 1151 (C-O), дисульфиды 470 и 454 (S-S). Полоса при волновом числе 374 см^{-1} относится к колебаниям связи (Me-S). В целом «на-

бор» полос поглощения связей свидетельствует о достаточно большой доле молекулярной формы ксантогената.

На ИК спектре отражения дитиофосфата присутствуют достаточно интенсивные полосы дитиофосфата, в отличие от ИК спектра пропускания. Наблюдаются следующие полосы с максимумом при волновых числах, см^{-1} : 1450 (C-H), 1128 (C-O), 1084 (P-O-C), 857 и 837 (P=S), 725 (P=S), 596 и 469 (P-S) и слабые полосы в области 400–300 (Me-S).

ИК спектр отражения пирита, сфлотированного тионокарбаматом,

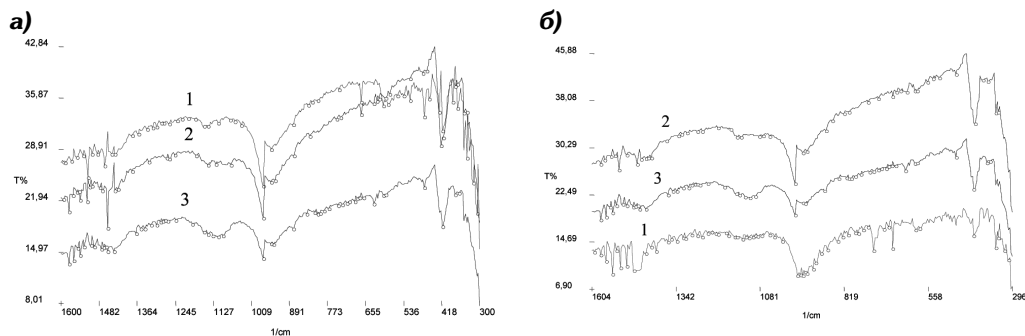


Рис. 10. ИК спектры отражения продуктов беспенной флотации пирита при применении сочетания бутилового ксантогената и тионокарбамата (мольное доля ТК – 40,7%) (а) при применении сочетания изобутилового дитиофосфата и тионокарбамата (мольное доля ТК – 47,0%) (б)

а – Бутиловый ксантогенат на пирите II, халькопирите и неактивированном сфалерите; б – Изобутиловый дитиофосфат и ИТК на пирите, халькопирите и неактивированном сфалерите

имеет следующие характеристические максимумы полос поглощения, которые относятся к тионокарбамату, см⁻¹: 1462 (C-H), 1324 (C-H), 1256 (N-C), 1148 и 1144 (N-C=S), 818 и 791 (C=S), 667 (C=S).

Синергизм действия ионогенного и неионогенного собирателей в поверхностном слое пирита проявляется в одновременном присутствии характеристических полос всех собирателей как ионной (ксантогенат, дитиофосфат), так и молекулярной формах (дисульфид, тионокарбамат). Для селективной флотации синергизм на пирите должен быть сведен к минимуму, что может быть сделано за счет увеличения доли неионогенного собирателя в сочетании, по сравнению, с ксантогенатом и дитиофосфатом. Применение дитиофосфатов в сочетании с тионокарбаматом уменьшает извлечение пирита, но оставляет высоким извлечение халькопирита [12].

Выводы

1) Различия во флотуемости халькопирита и пирита связаны с различием в адсорбции собирателя на поверхности минералов. В наименьшей степени на пирите закрепляется изобутиловый дитиофосфат. Адсорбция в условиях беспенной флотации монопузырьками воздуха несколько выше, чем в статических условиях.

2) Повышение величины адсорбции происходит при совместном примене-

нии сульфидрильного ионогенного (бутиловый ксантогенат, изобутиловый дитиофосат) и неионогенного (ИТК) собирателей на поверхности пирита при массовой доле ИТК в сочетании менее 40–47% за счет синергизма взаимодействия ионной и молекулярной форм собирателей, что приводит к повышению флотуемости пирита. При большей доле ИТК в сочетании флотуемость пирита снижается.

3) Селективность действия изобутилового дитиофосфата и тионокарбамата на пирите связана с низкой скоростью адсорбции.

4) Энергия активации указывает, что при адсорбции бутилового ксантогената на пирите наблюдается две области – для низких и высоких значений температуры, что указывает на изменение механизма адсорбции.

5) Величины эндотермического эффекта при десорбции исследованных собирателей (бутиловый ксантогенат, изобутиловый дитиофосфат, ИТК и сочетание изобутилового дитиофосфата и ИТК) с поверхности пирита указывают, что наиболее прочно на пирите закрепляется бутиловый ксантогенат.

6) Успешное применение композиции дитиофосфата и тионокарбамата, которое снижает флотуемость пирита при повышенном извлечении халькопирита, связано с различием кинетики адсорбции и с формами закрепления сульфидрильных собирателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Применение радиоактивных изотопов для исследования флотационных процессов*/ И.Н. Плаксин, С.Н. Зайцева, Г.Н. Хажинская, Р.Ш. Шафеев./Radioisotopes in the physical sciences and industry. Viena: IAEA, 1962, 483–498.

2. *Mining chemicals handbook*. № 26 Cyanamid, 1986.

3. *Lui G., Zhong H., Dai T. Investagation of the selectivity of ethoxycarbonyl thionocar-*

bametes during the flotation of copper sulfides / Mineral and metallurgical procc., 2008, vol. 25, № 1. P. 19–24.

4. *Leppinen J. FTIR and flotation investigation of adsorption of diethyl dithiophosphate on sulfide minerals. Eespool*, 1991, 23 p.

5. *Соложенкин П.М., Копиция Н.И., Комаров Ю.и др. К вопросу о взаимодействии сочетания флотационных реагентов в процессе флотации сульфидных минералов /*

Современное состояние и перспективы развития теории флотации. М.: Наука, 1979, с. 94.

6. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite, pyrite /Advances in colloid and interface science, vol. 145, 2009, 97–100.

7. Методические рекомендации по использованию электрических свойств рудных минералов для изучения и оценки эндогенных месторождений / В.И. Красников, В.А. Фаворов, В.А. Суматохин и др. Л.: Министерство геологии СССР. Заб. компл. научн.исслед. ин-т., 1983.


8. Изюитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд Санкт-Петербурга: Наука, 1997, 532 с.

9. The effect of sulphite on the xanthate-induced flotation of copper-activated pyrite / T.N. Khmeleva, W. Skinner, D.A. Beattie, T.V. Georgiev. Physicochemical problems of mineral processing, 36, 2002, 185–195.

10. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа, М.: Мир, 1989 / Ewing W. Instrumental methods of chemical analysis, McGraw-Hill Inc. 1985.

11. Mermillod-Blondin R., Kongolo M., de Donato R. and all. Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions – application to environmental desulfurisation / Centery of flotation symposium, Brisbane, QLD, 6–9, June 2005. P. 683–692.

12. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Степанова В.В., Кустова Т.И. Исследование модифицированных дитиофосфатов для флотации сульфидов меди, железа, цинка и золота /Обогащение руд, 2005, № 6, с. 45–48.

13. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Пунцукова Б.Т., Алексейчук Д.А. Исследование селективности действия ксантогената и дитиофосфата с тионкарбаматом / ФТПРПИ, 2010, № 3, с. 105–114 (Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Puntsukova B.T., and Alekseychuk D.A. Analysis of selectivity of thionocarbamate combinations with butyl xanthate and dithiophosphate / JMS, Vol. 46, № 3, 2010. 

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Бочаров В.А. – доктор технических наук, профессор,

Игнаткина В.А. – кандидат технических наук, доцент,

Алексейчук Д.А. – аспирант,

Пунцукова Б.Т. – аспирант,

Национальный исследовательский технологический университет Московский институт стали и сплавов, e-mail: uchsovet@misis.ru.



UDC 622.7

THERMODYNAMIC AND KINETIC PARAMETERS OF ADSORPTION OF SULFHYDRYL COLLECTOR COMPOSITION ON SULFIDE MINERALS

Bocharov V.A., Doctor of Technical Sciences, Professor,

Ignatkina V.A., Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor,

Puntsukova B.T., Graduate Student,

Alekseychuk D.A., Graduate Student,

National Research Technological University Moscow Institute of steel and alloys, e-mail: uchsovet@misis.ru.

The paper covers experimental data of studying the adsorption of butyl xanthate, isobutyl dithiophosphate, O-isopropyl-N-methyl thionocarbamate and their combinations on pyrite and copper pyrite by different instrumental methods (IR spectroscopy, UV spectroscopy, DSC differential scanning calorimetry). Based on the parameters of adsorption, adsorption constants and experimental activation energy, enthalpy of desorption of collectors from the surface of pyrite collectors, we justified the use of dithiophosphate and thionocarbamate compositions to reduce the flotation of pyrite with a sufficiently high recovery of copper pyrite,

which is due to the difference in affinity of dithiophosphate and thionocarbamate to the pyrite (0.63 and 1.0) and copper pyrite (0.78 and 2.5) surface, manifested in kinetics of adsorption ($k_{\text{dth-FeS}_2} = 1.00 \text{ M} \cdot 10^{-7} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{\text{dth-CuFeS}_2} = 5.71 \text{ M} \cdot 10^{-7} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{\text{TK-FeS}_2} = 3.45 \text{ M} \cdot 10^{-7} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{\text{TK-CuFeS}_2} = 11.1 \text{ M} \cdot 10^{-7} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) and the difference in forms of fixation of sulfhydryl collectors.

Key words: adsorption, flotation, sulfide minerals, collectors, kinetic constants, activation energy, surface compounds.

REFERENCES

1. Primenenie radioaktivnykh izotopov dlja issledovanija flotacionnykh processov/I.N. Plaksin, S.N. Zajceva, G.N. Hazhinskaja, R.Sh. Shafeev./Radioisotopes in the physical sciences and industry. Viena: IAEA, 1962, 483–498.
2. Mining chemicals handbook. № 26 Cyanamid, 1986.
3. Lui G., Zhong H., Dai T. Investegation of the selectivity of ethoxycarbonyl thionocarbametes during the flotation of copper sulfides /Mineral and metallurgical procc., 2008, vol. 25, № 1. P. 19–24.
4. Leppinen J. FTIR and flotation investigation of adsorption of diethyl dithiophosphate on sulfide minerals. Eespo, 1991, 23 p.
5. Solozhenkin P.M., Kopitsia N.I., Komarov Yu. et al., Interactions of Combinations of Flotation Reagents with Each Other during Flotation of Sulfide Minerals. In: State-of-the-Art and Prospects of the Theory of Flotation. Moscow: Nauka. 94 p.
6. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamantel studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite, pyrite /Advances in colloid and interface science, vol. 145, 2009, 97–100.
7. Krasnikov V.I., Favorov V.A., Sumatokhin V.A. et al., Guidelines on Use of Electrical Properties of Ore in Studies and Assessment of Endogeneous Rock Formations. Leningrad: USSR Ministry of Geology, Transbaikalia Comprehensive Research Institute, 1983.
8. Izoitko V.M., Technological Mineralogy and Ore Assessment. Saint-Petersburg: Nauka, 1997. 532 p.
9. The effect of sulphite on the xanthate-induced flotation of copper-activated pyrite / T.N. Khmeleva, W. Skinner, D.A. Beattie, T.V. Georgiev. Physicochemical problems of mineral processing, 36, 2002, 185–195.
10. Juung G. Instrumental'nye metody himicheskogo analiza, M.: Mir, 1989 /Ewing W. Instrumental methods of chemical analysis, McGraw-Hill Inc. 1985.
11. Mermillod-Blondin R., Kongolo M., de Donato R. and all. Pyrite flotation with xantate under alkaline conditions – application to environmental desulfurisation / Centery of flotation symposium, Brisbane, QLD, 6–9, June 2005. P. 683–692.
12. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Stepanova V.V., Kustova T.I. Issledovanie modifirovannykh ditiofosfatov dlja flotacii sulfidov medi, zheleza, cinka i zolota /Obogashhenie rud, 2005, № 6, s. 45–48.
13. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Puncukova B.T., Aleksejchuk D.A. Issledovanie selektivnosti dejstva ksantogenata i ditiofosfata s tionkarbamatom / FTPRPI, 2010, № 3, s. 105–114 (Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Puntukova B.T., and Aleksejchuk D.A. Analysis of selectivity of thionocarbamate combinations with butyl xanthate and dithiophosphate / JMS, Vol. 46, № 3, 2010.

**РУКОПИСИ,
ДЕПониРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ГОРНАЯ КНИГА»**

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМ СОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД В СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(№ 995/02-14 от 26.11.13, 4 с.)

Гербер Денис Владимирович, аспирант,
Михайленко Наталья Юрьевна, профессор, кандидат технических наук,
кафедра Химической технологии стекла и ситаллов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, e-mail: Glas@rctu.ru

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF SILICA CONTAINING ROCKS APPLICATION IN THE GLASS INDUSTRY

Gerber D.V., Mihaylenko N.Yu.