

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 4, Number 302 (2015), 94 – 94

УДК 541.49:541.132+546.56

**THE STUDY OF THE SORPTION CAPACITY AND THE ACTIVITY
OF THE MIXTURE FLOTATIONS REAGENTS FLOTATION WITH
RESPECT TO PYRITE COPPER-ZINC ORE**

**Sh.K. Amerkhanova, M. Zhurinov, R.M. Shlyapov, M.K. Kappar,
N.M. Kurbanaliyev**

Karaganda State University named after E. A. Buketov
amerkhanova_sh@mail.ru

Key words: adsorption, thermodynamic parameters, collectors, flotation, adsorption constants, surface ore.

Abstract. Adsorption constants and thermodynamic parameters of adsorption processes occurring at the interaction of a mixture of isobutylisoctylditiphosphate of sodium and butyl xanthate of potassium on the surface of the Akbastau deposit ore. The features of securing collectors on the ore surface. Were established.

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ФЛОТОЦИОННОЙ
АКТИВНОСТИ СМЕСИ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К КОЛЧЕДАННОЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЕ**

**Ш.К. Амерханова, М. Ж. Журинов, Р.М. Шляпов, М.К.Каппар,
Н.М. Курбаналиев**

Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова. Караганда

Ключевые слова: адсорбция, термодинамические параметры, собиратели, флотация, константа адсорбции, поверхность руды.

Аннотация. Определены константы адсорбции и термодинамические параметры адсорбционных процессов протекающих при взаимодействии смеси изобутилозооктилдитиофосфат натрия и бутилового ксантогената калия на поверхности руды месторождения Акбастау. Установлены особенности закрепления собирателей на поверхности руды.

Медно-цинковые руды отечественных месторождений в основном являются колчеданными, и относятся к наиболее трудным объектам обогащения как за счет высокой массовой доли пирита в руде, которая может достигать 85-90 %, так и тонкого неравномерного взаимопрорастания сульфидных минералов между собой и с породными минералами. Флотационный метод обогащения является основным способом переработки колчеданных медно-цинковых руд [1]. Многообразие медных минералов, наличие различных по флотационным свойствам генераций сфалерита и пирита, близкие физико-химические свойства сульфидов меди, цинка и железа определяют значительные технологические трудности их селективного разделения, уровень комплексности их использования. В настоящее время совершенствование реагентного режима флотации является одним из основных способов повышения технологических показателей обогащения, в т.ч. изыскание селективных по отношению к пириту собирателей при флотационном разделении минералов меди и цинка от пирита [2]. Основным направлением в разработке селективных реагентных режимов является применение сочетаний собирателей. Несмотря на разнообразие выпускаемых отечественными и зарубежными производителями собирателей под разными товарными марками, выбор селективно действующей композиции собирателей представляет собой сложную и по времени затратную технологическую задачу. Поэтому проблема направленного выбора сочетаний собирателей для

колчеданных руд цветных металлов является актуальной задачей, решение которой позволит обеспечить эффективную переработку колчеданных медно-цинковых руд и снижение потерь металлов [3].

Целью данной работы было: Разработка схемы и режимной карты флотационного обогащения колчеданной медно-цинковой руды сера- и фосфорсодержащих реагентов

Экспериментальная часть

Методика определения констант сорбции

Все исследования и обработка полученных результатов проводилась по методике [3]. Исходные концентрации изооктилизобутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония (L) равны $1 \cdot 10^{-4}$ М. Определение адсорбционной способности проводили по следующей методике: готовят растворы собирателей разных концентраций и делят на две части. В одну часть добавляют по 1 г руды, встрихивают в течение мин. и оставляют на 20-30 мин. для установления равновесия. В это время из оставленных 50 мл отбирают соответствующие аликвоты (2мл) + (15 мл) воды и оттитровывают потенциометрически 0,0001 М раствором сульфата меди с ионоселективным электродом на основе халькозина 3 раза. После проведения процесса адсорбции растворы отфильтровывают, отбрасывая первые 5 мл фильтрата и в фильтрате определяют содержание собирателя.

Константы адсорбционного равновесия рассчитывают по формулам

$$C_L = C_M \frac{V_M}{V_L} \quad (1.1)$$

где C_L и C_M – соответственно концентрации лиганда и металла; V_L , V_M - их объемы.

Из полученных значений рассчитывают значение адсорбции по уравнению

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \quad (1.2)$$

где C_0, C_p - начальная и равновесная концентрация раствора, моль/л, V - объем раствора, в котором происходит процесс адсорбции, мл, m - количество адсорбента, г.

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p \quad (1.3)$$

Значения $\frac{x}{m}$ и C_p логарифмируют и определяют постоянные в уравнении Фрейндлиха – Бедекера (1.6) графически или методом наименьших квадратов. Записывают полученное уравнение с числовыми коэффициентами K и n : K – константа соответствующая количеству адсорбированного вещества при $C_p = 1$ моль/л.

Методика проведения флотации

Опыты по флотационному обогащению проводили по двухстадиальной схеме, с выделением коллективного концентрата. Анализ исходной руды и продуктов флотации ($m=0.1$ г) после разложения в царской водке ($HCl:HNO_3$) в соотношении 3:1, проводился атомно-абсорбционным методом на приборе марки AA240. Затем рассчитывают основные показатели процесса флотации (выход продукта, степень извлечения, степень концентрирования).

Выход продукта (концентрата) E (%) — отношение массы полученного концентрата m_k к массе взятой руды m :

$$E = \frac{m_k}{m} \cdot 100\% \quad (1.4)$$

Степень извлечения x (%) показывает, какая часть полезного компонента от его общего исходного количества в руде извлекается в концентрат:

$$x = \frac{C_k m_k}{C_m} \cdot 100\% \quad (1.5)$$

где C_k, C — содержание полезного компонента в концентрате и в руде, массовой долей (%).

Степень концентрирования (степень обогащения) K — отношение содержания извлекаемого элемента в концентрате к его содержанию в руде:

$$K = \frac{C_k}{C} \quad (1.6)$$

Статическая обработка данных

Статистическая обработка результатов проводилась на основании формул, изложенных в работе [4]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.7)$$

\bar{x} среднее значение

$$S_{xi} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1.8)$$

Стандартное отклонение единичного определения S_{xi} или S (СКО-среднее квадратическое отклонение; СКП-средняя квадратическая погрешность).

$$\bar{x} \pm \frac{t(p,f) \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (1.9)$$

Где $t(p,f)$ -коэффициент Стьюдента

S - выборочное стандартное отклонение;

n -объем выборки.

Материалы и реагенты

При проведении флотации в качестве флотореагента использовали изооктилизобутилдитиофосфат натрия (25 г/т), бутиловый ксантолигенат калия (75 г/т) (ТОО «Альфахим», Павлодар), в соотношении по массе (1:3). Рабочие растворы концентрацией 10^{-3} моль/л бутилового ксантолигената калия и $CuSO_4$ были приготовлены растворением точной навески в дистиллированной воде, растворы изооктилизобутилдитиофосфата натрия концентрацией 10^{-3} моль/л готовились разбавлением концентрированных растворов. Для изучения сорбции в качестве титранта использовался раствор $CuSO_4$ с концентрацией 10^{-4} моль/л. При проведении пенной флотации в качестве пенообразователя использовался диметоксидитиофосфат аммония (15 г/т), регулятором среды служила известь ($pH=10$). Флотация руды проводилась на флотомашине марки ФМ245, объем камеры 0,5 л.

Обсуждение результатов

При изучении флотации руд основное внимание уделяется особенностям химической связи реагент - минерал, определяющие характер поверхностных соединений и соответственно наиболее важные показатели технологического процесса – селективность и извлечение минералов [5].

Согласно литературным источникам оптимальная степень измельчения руды перед флотацией должна обеспечивать: полное раскрытие сростков минералов для получения кондиционных концентратов и отвальных хвостов, что устанавливается кристаллооптическим анализом; отсутствие крупных частиц, флотация которых невозможна из-за их больших размеров; минимальное количество тонких шламов, так как они ухудшают флотацию [6]. Далее на основании результатов фракционного анализа образцов руды (рисунок 1) было выявлено, что основную часть руды (7-21%) составляют частицы крупностью 0,015-0,0056 мм.

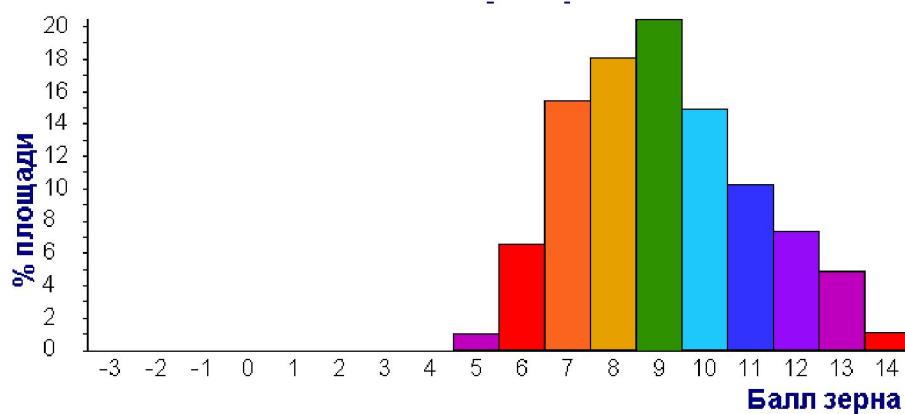


Рисунок 1 - Результаты исследования фракционного состава образцов руды месторождения Акбастау

Это соответствует прочности медно-свинцовых колчеданных руд, которая находится в интервале от 8-12 согласно шкале Протодьяконова, максимальный размер частиц 0,062 мм которые могут быть представлены карбонатными породами. В то же время отсутствие крупных частиц позволяет исключить наличие кремнезема и других сверхпрочных минералов.

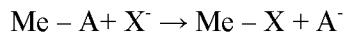
Далее были изучены адсорбционные процессы протекающие, на разделе фаз «руда флотореагент». Далее приведены результаты расчетов константы адсорбции и термодинамические параметры адсорбционных процессов протекающих при взаимодействии смеси изобутилизооктилдитиофосфат натрия и бутилового ксантогената калия на поверхности образцов руды месторождения Акбастау (таблица 1).

Таблица 1- Константы сорбции и термодинамические параметры сорбции флотореагента на поверхности образцов руды месторождения Акбастау

T, K	K	lgK	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
303	0,0001	-4	-9226,24	-23,20	-30373,10
308	13,87	1,14		81,79	-29977,20
313	1,83	0,26		-10,97	-29367,00

Изобутилизооктилдитиофосфат натрия представляет собой соль сильной кислоты, оптимум его абсорбции будет находиться в области pH, соответствующей существованию гидрокомплексов металла поверхностных катионов. При взаимодействии флотореагента с минералом образуются координационные связи (донорно-акцепторная), что аналогично процессам комплексообразования, которые протекают на поверхности минералов, представляющих собой твердые кислоты или основания, при их взаимодействии с реагентами, обладающими кислотными или основными свойствами и в следствие этого содержащими неподеленные электронные пары. Из данных видно, что при низких температурах процесс сорбции собирателей на поверхности руды не протекает, а при высоких наблюдается десорбция [6]. Следовательно, сорбцию необходимо проводить при T=308 K

Причем во всех случаях изменение энтропии в ходе процесса отрицательно, следовательно количество частиц в ходе реакции уменьшается, а прочность адсорбционного слоя возрастает согласно схеме



где A^- - анион решетки минерала (гетерогенная реакция)

В том случае, если сульфидные минералы содержат на поверхности катионы переменной валентности, то наряду с ионообменным взаимодействием можно ожидать протекания и окислительно-восстановительных реакций.

Это объясняется тем, что часть неселективного собирателя, например ксантогената, заменяется более селективным неионогенным. В этом случае они могут сорбироваться на различных сорбционных центрах, не конкурируя друг с другом и создавая на поверхности минерала более плотный адсорбционный слой.

Сокращение расхода протоносодержащих неионогенных реагентов достигается путем подбора значения pH среды, оптимального или близкого к оптимальному для их сорбции.

Таким образом критериями, определяющими избирательность действия сульфидильных реагентов по отношению к минералам, можно отнести константы равновесия и термодинамические параметры сорбции (реакционная способность). Показатель отражающий степень реализации процесса флотации являются индексы селективности (соотношение степеней извлечения).

Далее были проведены исследования флотационной способности смеси изобутилизооктилдитиофосфата натрия с бутиловым ксантогенатом калия на образцах полиметаллической руды месторождения Акбастау для пенной и беспенной флотации по следующей схеме (рисунок 2).

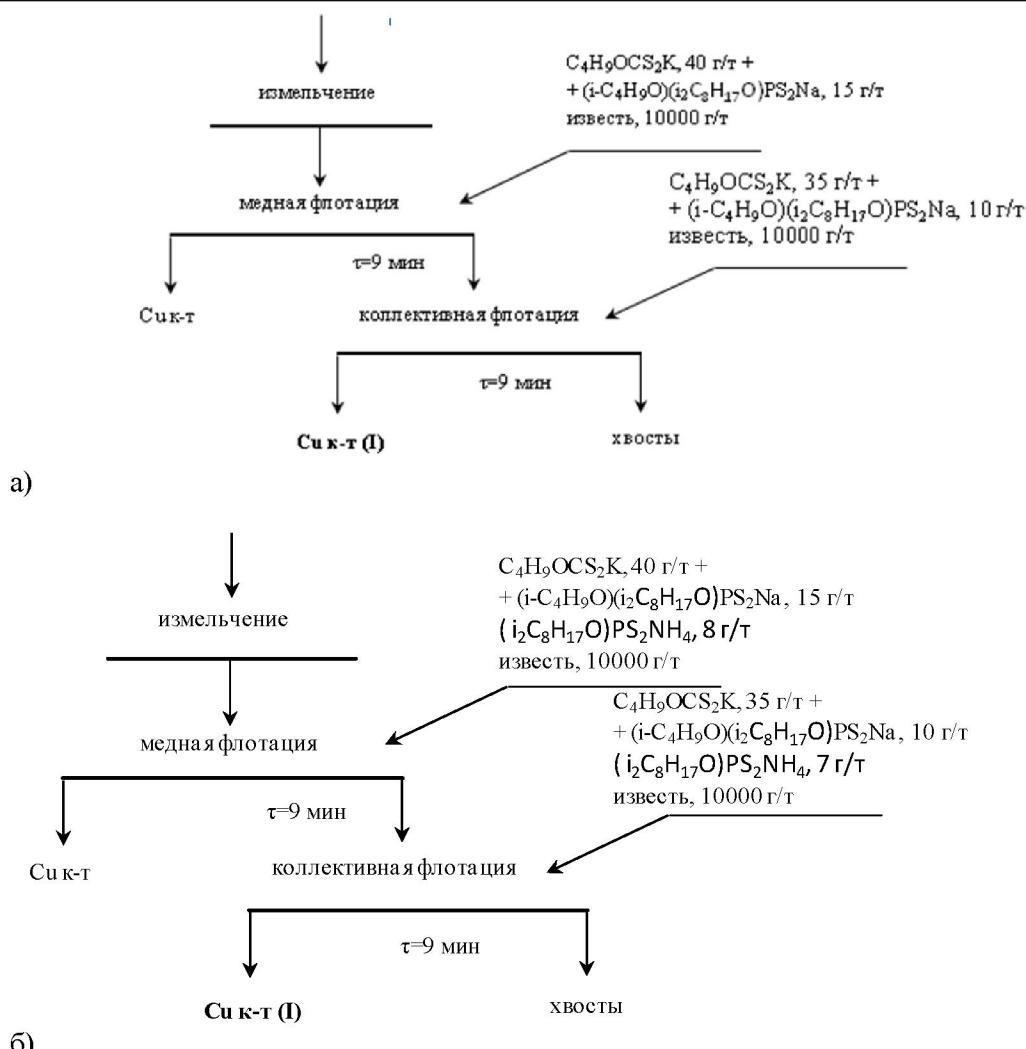


Рисунок 2 - Принципиальная схема беспенной (а) и пенной (б) флотации полиметаллической руды с использованием смеси изобутилизооктилдитиофосфата натрия с бутиловым ксантогенатом натрия

Данные представленные в таблице 2 для беспенной флотации полиметаллической руды показывают низкое качество концентрата, вследствие чего величина степени обогащения практически не отличается от таковой для хвостов.

Таблица 2 - Результаты беспенной и пенной флотации полиметаллической руды месторождения Акбастау с использованием смеси собирателей ($n=5$)

Продукт	Степень обогащения		Выход, %		Степень извлечения, %		I_{Cu}
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	
Беспенная флотация, флотореагент $(i-C_4H_9O)(i_2C_8H_{17}O)PS_2Na$ (25 г/т), $C_4H_9OCS_2K$ (75 г/т)							
Концентрат	2,34±0,11	1,73±0,12	1,8±0,2	1,8±0,2	4,20±0,11	3,11±0,13	1,35±0,11
Хвосты	0,98±0,09	0,99±0,1	98,2±0,17	98,2±0,17	95,80±0,15	96,89±0,11	0,99±0,09
Пенная флотация, флотореагент $(i-C_4H_9O)(i_2C_8H_{17}O)PS_2Na$ (25 г/т), $C_4H_9OCS_2K$ (75 г/т), $(i_2C_8H_{17}O)PS_2NH_4$ (15 г/т), концентрат	19,82±0,1	1,93±0,13	1,8±0,17	1,8±0,17	35,68±0,14	3,47±0,11	10,3±0,11
Хвосты	0,65±0,13	0,98±0,15	98,2±0,12	98,2±0,12	64,32±0,1	96,53±0,14	0,67±0,09

Использование смеси фосфорсодержащего (25 г/т) и серосодержащего (75 г/т) собирателя при низком расходе фосфорсодержащего собираителя не обеспечивает требуемых показателей обогащения руды, что видно по индексам селективности. Поэтому далее были проведены исследования флотационной способности смеси изобутилизооктилдитиофосфата натрия и бутилового ксантогената калия в присутствии пенообразователя (15 г/т), в качестве регулятора

среды для подавления извлечения железа в коллективный концентрат использовали известь (10000 г/т). Как следует из данных таблицы 2, в данном случае резко увеличивается степень обогащения руды по меди, а по железу остается практически на одинаковом уровне. Причем также резко возрастают и индексы селективности извлечения меди в коллективный концентрат. Это позволяет судить о предпочтительном закреплении сильного и слабого собирателя на поверхности полиметаллической руды с формированием плотного хемосорбционного слоя, а также увеличения стабильности комплекса гидрофобизированной частицы с пузырьком воздуха в составе пены [6].

Выводы

Рассчитаны термодинамические характеристики сорбции смеси изобутилизооктилдитиофосфата натрия и бутилового ксантофената калия на образцах руды месторождения Акбастау. Установлены особенности закрепления собирателей на поверхности руды. Проведен сравнительный анализ беспенной и пенной флотации образцов руды с использованием смеси сера- и фосфорсодержащих собирателей, на основании индексов селективности установлено преимущество пенной флотации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности.-Долгопрудный: Изд.дом «Интеллект», 2008. – 568 с.
- [2] Воробьев Н.И., Новик Д.М. Обогащение полезных ископаемых.-Минск: БГТУ, 2008. –174 с.
- [3] Тропман Э.П., Тусупбаев Н.К., Абдикулова А.О., Муханова А.А., Ержанова Ж.А. Влияние композиционного аэрофлота на показатели обогащения медной руды Жезказгана//Межд.совещ. «Плаксинские чтения 2013».- Томск, 2013. - СС. 219-222.
- [4] Шляпов Р.М. Технология обогащения минерального сырья: Учебное пособие – Караганда: Изд-во полиграфический центр КРУ, 2012.– 138 с.
- [5] Вайсберг, Л. А. Вибрационные дробилки. Основы расчёта, проектирования и технологического применения / Л. А. Вайсберг, Л. П. Зарогатский, В. Я. Туркин ; ред. Л. А. Вайсберг. — СПб. : Изд-во ВСЕГЕИ, 2004
- [6] Кошербаев К.Т.А.с. № 13652. РК. 15.04.2002. Способ выделения свинцового концентрата при селективном разделении коллективного медно-свинцово-цинково-пиритного концентрата

REFERENCES

- [1] Roldugin V.I. Physical chemistry of surface.-Dolgoprudnyi: Publ. house «Intelligence», 2008. - 568 p.
- [2] Vorobiov N.I., Novik D.M. Enrichment of resources.-Minsk: Belarusian State Technological University, 2008. -174 p.
- [3] Tropman E.P., Tusupbaev N.K., Abdikulov A.O., Mukhanova A.A., Yerzhanova J.A. Influence of composite indicators Aeroflot copper ore Zhezkazgan // International meeting. "Plaksin readings 2013" . - Tomsk, 2013. - 219-222 p.
- [4] Shlyapov R.M. Technology of mineral processing: Study
- [5] guide - Karaganda: Publishing House Publishing Center switchgear, 2012 - 138 p.
- [6] Weisberg, L.A. Vibrating crusher. Fundamentals of calculation, designntion and technological application / L.A. Weisberg, LP Zarogatsky, VY Turkin; Ed. LA Weisberg. - SPb. Univ. of all, in 2004-125 p.
- [7] Kosherbaev K.T.A.s. № 13652. RK. 15.04.2002. A method for isolating lead concentrate in the selective separation of collective copper-lead-zinc-pyrite concentrate

Флотореагенттер қоспаларының колчеданды мысты-мырышты кенге қатысты сорбциялық қасиетері мен флотациялық қабілетін зерттеу

**Ш.К. Амерханова, М. Ж. Журинов, Р.М. Шляпов, М.К.Кашпар,
Н.М. Курбаналиев.**

Кілт сөздер: адсорбция, термодинамикалық параметрлер, жинағыштар, флотация, адсорбция константасы, кеннің беті. Акбастау кен орындағы кеннің бетіне изобутилизооктилдитиофасфаты мен калий бутилді ксантофенат қоспасының адсорбциялық үрдісінің адсорбция константалары мен термодинамикалық параметрлері анықталды. Руданың бетіне жинағыштардың бекітілуінің ерекшеліктері айқындалды.

Авторлар туралы мәліметтер

Амерханова Шамшия Кенжегазиновна, х.ғ.д., профессор, Е.А.Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті , Қарағанды қаласы, Университетская 28, тел.-факс 8-7212-341940, +77772477197, +77003164587, amerkhanova_sh@mail.ru

Журинов Мурат Журинович, КР ҰҒА-ның президенті, КР ҰҒА-ның академигі, х.ғ.д., профессор

Шляпов Рустам Маратович, х.ғ.к., доцент, Е.А.Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті , Қарағанды қаласы, Университетская 28, тел.-факс 8-7212-341940, amerkhanova_sh@mail.ru

Курбаналиев Нұрсултан Мұқанұлы, 1 курс магистранты, Е.А.Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті , Қарағанды қаласы, Университетская 28, тел.-факс 8-7212-341940, amerkhanova_sh@mail.ru

Кашпар Мухит Кенжекалыулы, инженер-химик, ЖШПК “Fonet Er-Tai AK Mining”, Қарағанды қаласы, Университетская 28, тел.-факс 8-7212-341940, amerkhanova_sh@mail.ru

Поступила 17.07.2015 г.