

Особенности действия бутилтриэтилентетрамина при селективной флотации сульфидных минералов

Тусупбаев Н.К.

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан
Проведены исследования по изучению флотируемости сульфидных минералов в присутствии длинноцепочечного амина — бутилтриэтилентетрамина (Б-ТЭТА) в зависимости от pH среды и концентрации сульфидных ионов. Установлен интервал потенциала минеральной поверхности, соответствующий максимальной физической адсорбции Б-ТЭТА и флотируемости минералов. Селективную флотацию сульфидных минералов можно регулировать по величине разности значений потенциалов их поверхностей.

Ключевые слова: сульфидные минералы, бутилтриэтилентетрамин, флотация, адсорбция.

Проведено дослідження щодо вивчення флотації сульфідних мінералів у присутності довголанцюгового аміну — бутилтриетилентетраміну (Б-ТЭТА) в залежності від pH середовища та концентрації сульфідних іонів. Встановлено інтервал потенціалу мінеральної поверхні, що відповідає максимальній фізичній адсорбції Б-ТЭТА та флотації мінералів. Селективну флотацію сульфідних мінералів можна регулювати за величиною різниці значень потенціалів їх поверхонь.

Ключові слова: сульфідні мінерали, бутилтриетилентетрамін, флотація, адсорбція.

В работах [1–3] показано, что катионные реагенты, особенно первичные амины, могут быть использованы в качестве собирателей при флотации сульфидных минералов. Применение их при селективной флотации минералов висмута и сульфидов железа позволяет полностью исключить использование токсичного реагента цианида и улучшить технологические показатели обогащения [3, 4].

Для дальнейшего расширения применения катионных реагентов при обогащении полиметаллических руд необходимо исследовать закономерности гидрофобизации и флотации сульфидных минералов при различном ионном составе системы.

Целью работы было изучение флотируемости сульфидных мономинералов свинца (галенит), цинка (сфалерит), меди (халькопирит) и железа (пирит) длинноцепочечным амином — бутилтриэтилентетрамином (Б-ТЭТА) в зависимости от pH среды и концентрации сульфидных ионов, которая регулировалась раствором сульфида натрия.

В качестве исходного вещества для получения Б-ТЭТА использовали триэтилентетрамин (ТЭТА). Далее проводили реакцию алкилирования ТЭТА в растворе этилового спирта при 50 °С в течение 12 ч. В качестве алкилирующего агента использовали *n*-бутилбромид, в качестве основания — гидроксид калия. После соответствующей обработки получили кристалли-

ческий порошок белого цвета. Преимуществом катионного Б-ТЭТА по сравнению с другими катионными собирателями является то, что он хорошо растворяется в воде и в своем составе имеет несколько первичных аминогрупп и достаточное количество гидрофобных групп.

Адсорбцию катионного собирателя Б-ТЭТА на поверхности частиц мономинералов определяли интерферометрическим методом. Время контакта мономинерала с растворами собирателя для достижения адсорбционного равновесия составляло 10 мин. После этого систему центрифугировали в течение 10 мин при 600 об/мин и определяли разность показателя преломления (Δn) между исследуемой (центрифугат) и эталонной (дистиллированная вода) жидкостью на интерферометре ЛИР-2. Затем с помощью ранее построенной калибровочной кривой зависимости Δn от концентрации (С) Б-ТЭТА находили его равновесную концентрацию. О величине адсорбции судили по разности концентраций собирателя до и после адсорбции.

Удельную адсорбцию, отнесенную к единице массы адсорбента, вычисляли по соотношению $A = V(C_0 - C)/m$, где V — объем жидкой фазы; C_0 , C — исходная и равновесная концентрации собирателя; m — масса частиц мономинерала.

Концентрацию сульфидных ионов определяли сульфидсеребряным, а водородных ионов — стеклянным электродами.

Результаты флотационных опытов показали, что при добавлении сульфида натрия флотирруемость сульфидных минералов свинца, меди, железа и цинка определяется не значением рН (которое изменялось от 8 до 12), а главным образом, концентрацией сульфидных ионов в системе. Оптимальная концентрация сульфидных ионов, отвечающая максимальной флотирруемости, для разных минералов разная (рис.1), что было использовано при разработке способа селективной флотации минералов железа и висмута [1].

Из рис.1 следует, что резкое падение (правые ветви на кривых) флотирруемости пирита по сравнению с флотирруемостью сфалерита наблюдается с увеличением концентрации сульфидных ионов в системе на 4 порядка. В этих опытах концентрация сульфидных ионов в системе превышала необходимую для образования соответствующих сульфидных соединений и для предотвращения образования или разрушения растворимых металлами комплексов на поверхности флотируемых минералов. В этих условиях, как это следует из работ [4, 5], закрепление ионов и молекул амина на поверхности сульфидов осуществляется путем физической адсорбции. При этом адсорбция аминоксодержащих ионов обуславливается кулоновским притяжением электростатического поля минеральной поверхности и неполярными силами Ван-дер-Ваальса [6].

В ходе проведенных исследований установлено, что изменение величины адсорбции катионного собирателя Б-ТЭТА на поверхности исследуемых минералов при изменении концентрации сульфидных ионов в системе подчиняется тем же закономерностям, что и флотирруемость минералов (рис.2). По достижении максимальных значений адсорбции или флотирруемости с увеличением концентрации сульфидных ионов в системе минералы располагаются в порядке: галенит — сфалерит — халькопирит — пирит.

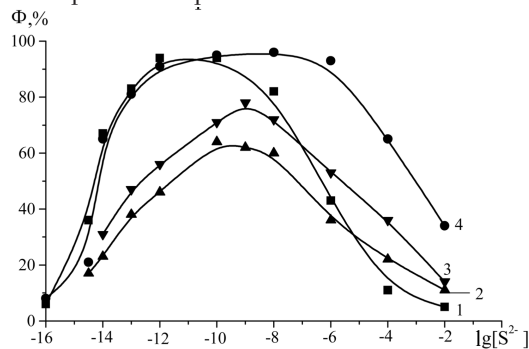


Рис.1. Влияние концентрации сульфидных ионов (S^{2-}) на флотирруемость минералов Φ при постоянной концентрации Б-ТЭТА в системе 20 мг/л: 1 — галенит; 2 — сфалерит; 3 — халькопирит; 4 — пирит.

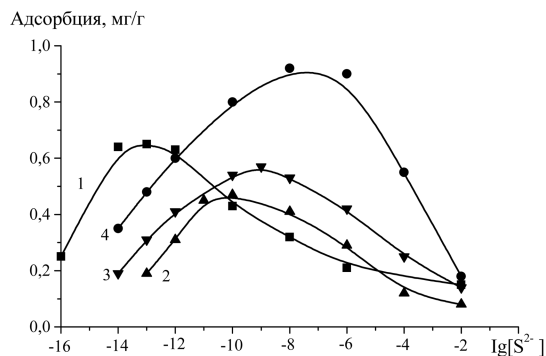


Рис.2. Влияние концентрации сульфидных ионов (S^{2-}) на адсорбцию собирателя при постоянной концентрации Б-ТЭТА в системе 20 мг/л. Обозначение как на рис.1.

В работах [4, 5] отмечалось, что удовлетворительное объяснение закономерностей гидрофобизации и флотации различных минералов лауриламином можно получить только при одновременном учете состояния минеральной поверхности, знака и величины ее заряда и формы присутствия в растворе лауриламина (ионы или молекулы в зависимости от величины рН). Расчеты показали, что в условиях выполненных опытов (рис. 1) Б-ТЭТА представлен: при рН < 9 — только ионами, при рН 9–11 — ионами и молекулами, а при рН > 11 — практически только молекулами. Анализ влияния адсорбции на флотирруемость исследуемых минералов при значениях рН 9–12 (см. рис.1, 2) приводит к выводу, что при физической сорбции Б-ТЭТА флотирруемость минералов определяется только величиной адсорбции собирателя и не зависит от того, чем она создается: закреплением ионов или молекул Б-ТЭТА. Несмотря на то, что соотношение ионной и молекулярной форм Б-ТЭТА в растворе изменялось от 100 до 0,01 (при рН 9–12), разбор экспериментальных данных рассматриваемой зависимости для каждого минерала был незначительным.

Некоторые различия полученных зависимостей для разных минералов обусловлены, по-видимому, как различной первоначальной гидрофильностью их поверхностей, так и различным характером изменения гидрофобности минералов по мере заполнения адсорбционной емкости их поверхностей.

Независимость флотирруемости минералов от формы сорбирующегося собирателя и физического характера адсорбции ионов и молекул Б-ТЭТА (в условиях проведения опытов) позволяют считать, что различия в адсорбционных и флотационных свойствах минералов (см. рис.1) обусловлены разными электрическими характеристиками их поверхности. Существенное влияние величины и знака заряда поверхности на физическую сорбцию органических веществ показано в работах [6–8]. Величина за-

ряда поверхности исследуемых сульфидных минералов свинца, меди, железа и цинка зависит от концентрации потенциалопределяющих сульфидных ионов в системе. При выводе количественной зависимости между потенциалом минеральной поверхности и концентрацией потенциалопределяющих ионов в системе необходимо учитывать также процесс окисления сульфидных ионов в приэлектродном слое до элементарной серы [9]. Тогда для каждого минерала в отдельности можно составить уравнение напряжения реакции по отношению к водородному электроду на основании вычисленных данных по свободной энергии реакции образования данного вещества и по значению стандартного электродного потенциала. Например, для сульфида свинца (галенита) на основании реакции $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS + 2e$, для которой свободная энергия реакции $\Delta G = -66,35$ ккал и стандартный электродный потенциал $E^\circ = -0,720$ В, реакция водородного электрода, соответствующая вышеуказанной реакции, может быть выражена уравнением:

$$E_1 = -0,720 - 0,0295 \lg[S^{2-}]. \quad (1)$$

Рассчитанные аналогичным образом уравнения для других сульфидов:

– для пирита

$$E_2 = -0,635 - 0,0295 \lg[S^{2-}]; \quad (2)$$

– для халькопирита

$$E_3 = -0,641 - 0,0295 \lg[S^{2-}]; \quad (3)$$

– для сфалерита

$$E_4 = -0,656 - 0,0295 \lg[S^{2-}]. \quad (4)$$

Полученные уравнения, характеризующие зависимость потенциала поверхности исследуемых минералов от концентрации сульфидных ионов в системе, имеют одинаковый вид, но отличаются численным значением свободного члена. Поэтому при изменении концентрации сульфидных ионов потенциалы их будут изменяться симбатно, и разница в значениях потенциалов будет сохраняться постоянной. Наибольшим значением потенциала поверхности при любой концентрации сульфидных ионов, достаточной для образования сульфидных соединений на поверхности минералов, будет обладать галенит ($E^\circ = -0,720$ В) и далее в порядке убывания: сфалерит ($E^\circ = -0,656$ В), халькопирит ($E^\circ = -0,641$ В), пирит ($E^\circ = -0,635$ В).

Измеренные значения электродных потенциалов меньше расчетных значений, по-видимому, вследствие пассивации элементарной серой.

Порядок расположения значений потенциалов совпадает с порядком достижения максимальных значений адсорбции собирателя и флотуемости (рис.1, 2).

Уравнения (1)–(4) позволяют оценить влияние потенциала минеральной поверхности на адсорбцию собирателя Б-ТЭТА и флотуемость минералов. Используя их для расчета значений потенциала поверхности минералов при различных концентрациях сульфидных ионов, экспериментальные данные из рис.1 можно представить в виде кривых (рис.3), анализ которых позволяет отметить следующее.

Потенциал поверхности является основным фактором, определяющим адсорбцию Б-ТЭТА и флотуемость минералов. Различные его значения являются основной причиной различия адсорбционных и флотационных свойств минералов. Максимальная адсорбция собирателя Б-ТЭТА и флотуемость исследованных минералов наблюдаются при одних и тех же значениях потенциала, равных $(-0,38)–0,47$ В, а полная десорбция собирателя – при $(-0,57)–0,61$ В. Условием достижения максимальной селективности флотации разделяемых минералов является разность значений потенциалов, отвечающих максимальной адсорбции и полной десорбции собирателя, равная ~ 146 мВ. Влияние величины потенциала, характеризующего заряд поверхности, на адсорбцию Б-ТЭТА легко объяснить, воспользовавшись выражением для энергии конденсатора, которому можно уподобить двойной электрический слой [4, 10].

Различные значения адсорбции Б-ТЭТА на разных минералах при одном и том же значении потенциала поверхности, по-видимому, обусловлены различным градиентом электростатического поля поверхности вследствие различия параметров кристаллической решетки минералов и степени энергетической неоднородности их поверхностей. Близость значений потенциала максимальной адсорбции и полной де-

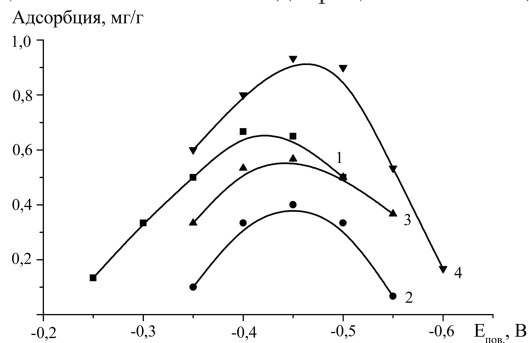


Рис.3. Влияние потенциала поверхности на адсорбцию собирателя при постоянной концентрации Б-ТЭТА в системе 20 мг/л. Обозначение как на рис.1.

сорбции собирателя свидетельствует о близости точек нулевого заряда сульфидизированных поверхностей исследованных минералов. На основании работ [7, 8, 10] можно считать, что точка нулевого заряда находится при несколько более положительных значениях потенциала, чем наблюдаемый максимум адсорбции (рис.3, 4).

Представлялось интересным оценить влияние потенциала поверхности на адсорбцию катионного собирателя и флотуемость минералов и для тех случаев, когда наблюдается не только физическая адсорбция собирателя, но и химическое его взаимодействие с поверхностью, приводящее к образованию металламиновых комплексов. В этих условиях в отсутствие сульфидизатора халькопирита и пирита закрепление осуществляется в основном за счет образования металламиновых соединений [4, 5], а на поверхности галенита — за счет физической адсорбции ионов и молекул Б-ТЭТА [11]. Оценку влияния потенциала поверхности на флотуемость минералов проводили только по результатам опытов флотации, так как флотуемость минералов и адсорбция изменялись симбатно.

Экспериментальные данные по определению флотуемости галенита, пирита и халькопирита при различных значениях pH, создаваемых едким натром, приведены на рис.5, а. Несмотря на различный характер сорбции собирателя на поверхности галенита и халькопирита, оптимальные значения pH флотации этих минералов близки и больше, чем для пирита.

Расчетные уравнения значений потенциалов поверхности галенита, пирита и халькопирита при различных значениях pH среды можно получить так же, как и в первом случае, на основе вычисленных значений свободной энергии реакции образования продуктов окисления и значений стандартного электродного потенциала. При этом следует учесть, что продуктами окисления галенита являются карбонат (при pH 7–9) или гидратокарбонат (при pH > 9) свинца [11], пирита — гидроксид трехвалентного железа [12], халькопирита — смесь гидроксида

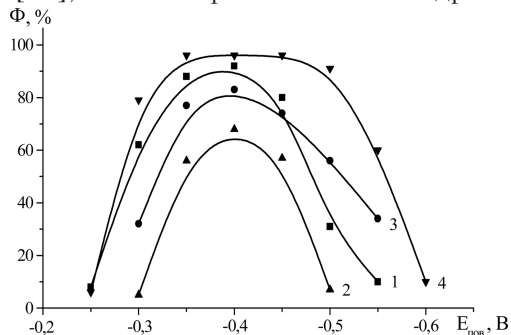


Рис.4. Влияние потенциала поверхности на флотуемость минералов при постоянной концентрации Б-ТЭТА в системе 20 мг/л. Обозначение как на рис.1.

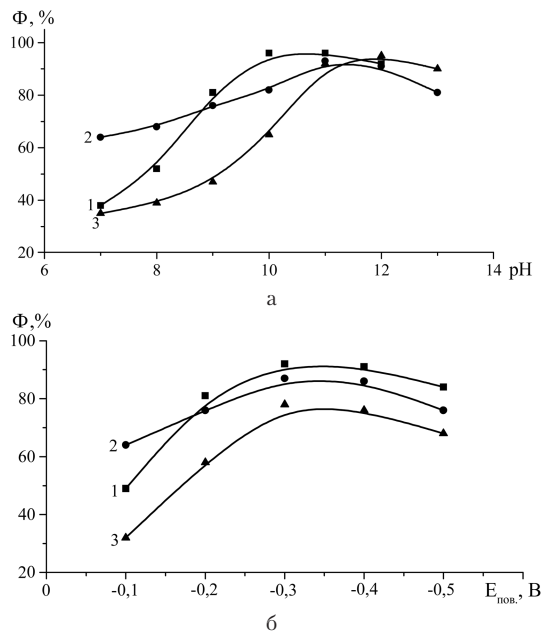


Рис.5. Влияние pH системы (а) и потенциала поверхности (б) на флотуемость пирита (1), халькопирита (2) и галенита (3) при постоянной исходной концентрации Б-ТЭТА — 80 мг/л.

трехвалентного железа с гидратокарбонатом (при pH < 9) или гидроксидом (при pH > 9) двухвалентной меди [11].

Расчетные уравнения при различных значениях pH имеют вид:

при pH 7–9 (для галенита)

$$E_5 = +0,261 - 0,059 \text{ pH} - (1/8) \cdot 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}] + (1/8) \cdot 0,059 \lg [\text{SO}_4^{2-}]; \quad (5)$$

при pH > 9

$$E_6 = +0,304 - (13/12) \cdot 0,059 \text{ pH} - (1/12) \times 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}] + (1/8) \cdot 0,059 \lg [\text{SO}_4^{2-}]; \quad (6)$$

при pH 7–12 (для пирита)

$$E_7 = +0,408 - (19/15) \cdot 0,059 \text{ pH} + (2/15) \cdot 0,059 \lg [\text{SO}_4^{2-}]; \quad (7)$$

при pH < 9 (для халькопирита)

$$E_8 = +0,402 - (29/17) \cdot 0,059 \text{ pH} - (1/34) \times 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}] + (2/17) \cdot 0,059 \lg [\text{SO}_4^{2-}]; \quad (8)$$

при pH > 9

$$E_9 = +0,443 - (21/17) \cdot 0,059 \text{ pH} + (2/17) \cdot 0,059 \lg [\text{SO}_4^{2-}]. \quad (9)$$

Используя полученные уравнения (5)–(9) и принимая среднее значение концентрации сульфатных ионов равно 10^{-3} моль/л, а общую концентрацию углеродсодержащих компонентов в пульпе — 10^{-5} моль/л [7], можно подсчитать численные значения потенциалов поверхности

рассматриваемых минералов при любом значении pH. Результаты расчетов, по данным рис.5, а, представлены кривыми рис.5, б и характеризуют влияние потенциала поверхности на флотированность минералов. Рассмотрение их показывает, что и в этих условиях флотированность минералов определяется, главным образом, значением потенциала поверхности, и все ранее сделанные выводы по предыдущим опытам (см. рис.3, 4) в значительной мере справедливы и для рассматриваемого случая. Довольно неожиданным оказалось совпадение значений потенциалов, обеспечивающих максимальную флотированность минералов, на поверхности которых образуются (пирит, халькопирит) и не образуются (галенит) металлами соединения.

Данное обстоятельство вместе с совпадением оптимальных значений потенциалов флотации минералов в рассматриваемых условиях (см. рис.5,б) и в присутствии сульфидизатора (см. рис.3), когда на всех минералах собиратель закрепляется путем физической адсорбции, позволяет считать, что в общем случае флотированность сульфидных минералов определяется не образованием на их поверхности металлами соединений, а возможностью физической адсорбции ионов и молекул Б-ТЭТА. Последнее позволяет, учитывая близость точек нулевого заряда сульфидов, производить предварительную оценку возможности селективной флотации минералов в тех или иных условиях по величине разности рассчитанных по соответствующим уравнениям значений потенциалов их поверхностей. Например, возможность более эффективной селекции сульфидных минералов в среде сульфида натрия по сравнению с едким натром следует из сопоставления значений потенциалов минералов, рассчитанных по уравнениям (1)–(4) и (5)–(9). Так, если при флотации в среде сульфида натрия максимальная разница в значениях потенциалов минералов эквивалента трем единицам pS ($-\lg[S^{2-}]$) [см.

уравнения (1)–(4)], то при флотации в среде едкого натра она составляет не более одной единицы pH ($-\lg[H^+]$) [см. уравнения (5)–(9)].

Список литературы

1. Кушникова В.Г. Адсорбция амина на минералах тяжелых металлов в связи с их флотированностью: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Москва, 1966. — 24 с.
2. Абрамов А.А., Курсакова Г.М. Механизм действия аминов при селективной флотации сульфидных минералов // Обогащения руд. — 1972. — № 2. — С. 24–28.
3. Абрамов А.А. Теоретическое обоснование механизма и закономерностей действия катионных собирателей при флотации минералов. Механизм действия катионных собирателей (часть I) // Цв. металлы. — 2006. — № 12. — С. 14–19.
4. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1981. — 147 с.
5. Глазунов Л.А., Глазунов А.Л. Аспекты повышения эффективности флотации полиметаллических руд // Цв. металлы. — 2001. — № 9. — Т. 10. — С. 13–16.
6. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. — М.: Изд-во МГУ, 1952. — 161 с.
7. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: ИЛ, 1968. — 111 с.
8. Богданов О.С., Максимов А.К., Поднек А.К. и др. Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1980. — 356 с.
9. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. — М.: Недра, 1978. — 265с.
10. Абрамов А.А. Проблемы теории флотации и пути их решения // Цв. металлы. — 2001. — № 9 — Т. 10. — С. 9–14.
11. Скорчлетти В.В. Теоретическая электрохимия. — М.: Химия, 1971. — 236с.
12. Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. — М.: Недра, 1982. — 421 с.

Поступила в редакцию 16.03.10

The Features of Butyl Triethylene Tetramine Influence by Sulphidic Minerals Selective Flotation

Tussupbayev N.K.

JSC «The Center of Earth Sciences, Metallurgy and Ore Concentration», Almaty, Kazakhstan

Sulphide minerals flotability in the presence of long-chain amine — buthyl triethylene tetramine (B-TETA) at various medium pH and the sulphide ions concentration is investigated. The interval of mineral surface potential corresponding to B-TETA maximal physical adsorption and maximal minerals flotability is determined. The selective flotation of sulphide minerals is adjusted by surface potentials values difference.

Key words: sulphide minerals, buthyl triethylene tetramine, flotation, adsorption, potential.

Received March 16, 2010