

УДК 622.765.061.28

Г.В. Митрофанова, В.А. Иванова, И.В. Никитина

## Оценка свойств комплексообразующих реагентов-собирателей флотации эвдиалита

G.V. Mitrofanova, V.A. Ivanova, I.V. Nikitina

## Evaluation of the properties of complexing agent-collectors of eudialyte flotation

**Аннотация.** Изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства реагентов-собирателей для флотации цирконийсодержащих минералов: карбоновых и гидроксамовых кислот, стиролфосфоновой кислоты и диалкилового эфира фосфорной кислоты. Определены константы устойчивости циркониевых соединений рассматриваемых реагентов. На основе результатов флотации эвдиалитсодержащей руды показана эффективность действия гидроксамовых кислот.

**Abstract.** Acid-based and complexing properties of reagent-collectors (carboxylic and hydroxamic acids, styrylphosphonic acid and dialkyl ether of phosphoric acid) for flotation of zirconium-containing minerals have been studied. Stability constants for zirconium compounds of investigated reagents have been determined. Eudialyte-containing ore flotation has proved high efficiency of hydroxamic acids.

**Ключевые слова:** флотация цирконийсодержащих минералов, комплексообразующие свойства собирателя, эвдиалитсодержащая руда

**Key words:** flotation of zirconium-containing minerals, complexing properties of collector, eudialyte-containing ore

### 1. Введение

При обогащении редкометалльного сырья, как правило, применяют гравитационные методы выделения тяжелых минералов. Однако в ряде случаев требуется использование флотации, в частности при разделении тонкозернистых продуктов. Так, для обогащения эвдиалитовых руд Кольского полуострова, содержащих 1,5-1,6 %  $ZrO_2$  и имеющих крупность минус 0,315 мм при содержании класса минус 71 мкм 40-45 %, предложена флотационная технология с применением в качестве собирателя алкилфосфата в сочетании с регулятором – лигносульфонатом (*Найфонов и др.*, 1994; *Захарова и др.*, 2014).

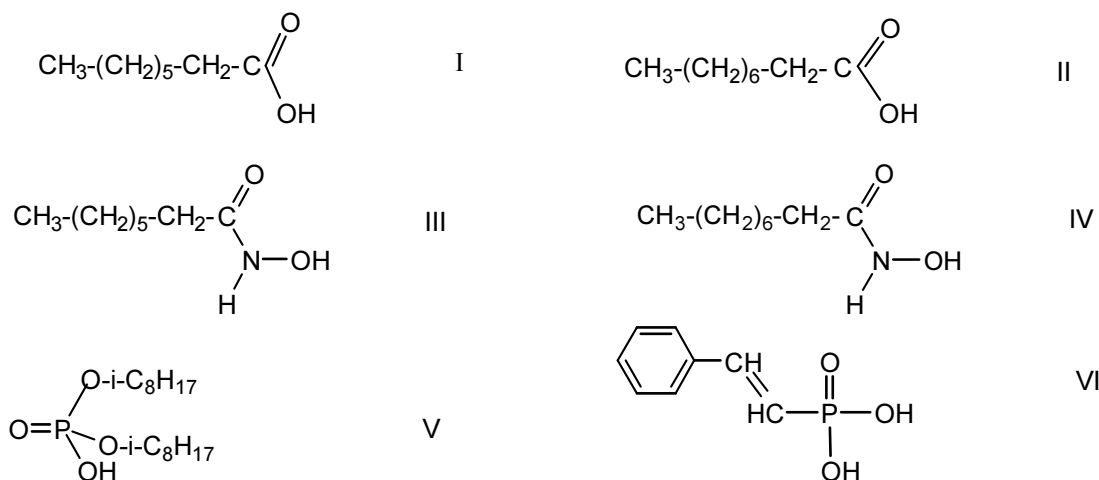
Рациональный выбор реагентов при разработке новых реагентных режимов базируется на детальном изучении влияния состава, структуры и природы функциональных групп органических соединений на их поверхностные и флотационные свойства (*Митрофанова, Иванова*, 2011). В настоящее время для прогнозирования свойств реагентов-собирателей все шире используется метод компьютерного моделирования, основанный на квантово-химических расчетах значений парциальных зарядов атомов, энергии граничных молекулярных орбиталей, энергии взаимодействия реагента с минералом (*Rai, Pradip*, 2008; *Ivanova et al.*, 2012; *Solojenkin, Krausz*, 2014). Однако экспериментальное определение физико-химических характеристик реагентов, изучение их кислотно-основных и комплексообразующих свойств сохраняют свою актуальность, так как позволяют оценить эффективность действия реагентов в реальных условиях водного раствора.

В данной работе рассмотрены реагенты четырех классов соединений – смесь алкилкарбоновых и алкилгидроксамовых кислот (реагент ИМ-50), смесь моно- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты (реагент Синтаф), стиролфосфоновая кислота и жирно-кислотный собиратель в виде жирных кислот таллового масла (ЖКТМ).

### 2. Объекты и методы исследования

Поскольку используемые для флотации собиратели представляют собой технические смеси, для определения физико-химических характеристик использовались индивидуальные соединения – аналоги с близкими по величине углеводородными радикалами: каприловая (I) и пеларгоновая (II) кислоты, каприлгидроксамовая (III) и пеларгонгидроксамовая (IV) кислоты, диоктиловый эфир фосфорной кислоты (V) и стиролфосфоновая кислоты (VI).

Рассматриваемые реагенты были предварительно очищены перегонкой или перекристаллизацией и характеризовались температурами кипения или плавления, показателями преломления и результатами кислотно-основного титрования.



Для исследуемых реагентов-собирающих методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации и ступенчатые константы устойчивости их циркониевых соединений. Гидрофобизирующие свойства реагентов изучены методом беспенной флотации в трубке Халлимонда чистого минерала эвдиалита крупностью минус 0,16 + 0,1 мм. В ходе лабораторных опытов по флотации эвдиалита в слабокислой среде из тонкозернистого продукта с содержанием 1,7 % ZrO<sub>2</sub> проведена оценка собирательной способности реагентов.

### 3. Обсуждение результатов

Определение констант диссоциации реагентов и изучение комплексообразования с ионом циркония осуществляли методом потенциометрического титрования. Ввиду низкой растворимости исследуемых соединений в воде титрование проводили в водно-спиртовых растворах (соотношения воды и спирта 50:50 и 30:70). Ранее была показана правомерность экстраполяции результатов, полученных в водно-спиртовых растворах, на свойства реагентов в водной среде (Митрофанова, Иванова, 2012).

При изучении комплексообразования в системе "анионоактивный собиратель HL (соединения I-V) и Zr<sup>4+</sup>" учитывались процессы кислотно-основного взаимодействия [уравнение (1)] и ступенчатое комплексообразование ионов Zr<sup>4+</sup> с продуктами диссоциации HL [уравнения (2-5)]:



Для расчета равновесных концентраций компонентов, находящихся в исследуемых растворах, использовали уравнения материального баланса и закона действия масс:

$$C_L = [\text{HL}] + [\text{L}^-] + [\text{ZrL}^{3+}] + 2[\text{ZrL}_2^{2+}] + 3[\text{ZrL}_3^+] + 4[\text{ZrL}_4],$$

$$C_H = [\text{HL}] + [\text{H}^+],$$

$$C_M = [\text{Zr}^{4+}] + [\text{ZrL}^{3+}] + [\text{ZrL}_2^{2+}] + [\text{ZrL}_3^+] + [\text{ZrL}_4],$$

где  $C_L$ ,  $C_H$ ,  $C_M$  – общие концентрации лиганда, ионов водорода и металла соответственно.

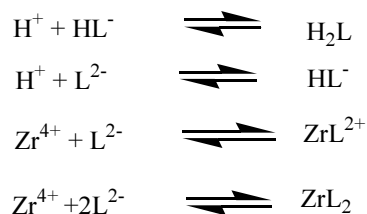
Константы устойчивости соответствующих комплексов, образующихся в уравнениях (2-5), описываются уравнениями:

$$\beta_1 = \frac{[\text{ZrL}^{3+}]}{[\text{Zr}^{4+}][\text{L}^-]}, \quad \beta_2 = \frac{[\text{ZrL}_2^{2+}]}{[\text{Zr}^{4+}][\text{L}^-]^2}, \quad \beta_3 = \frac{[\text{ZrL}_3^+]}{[\text{Zr}^{4+}][\text{L}^-]^3}, \quad \beta_4 = \frac{[\text{ZrL}_4]}{[\text{Zr}^{4+}][\text{L}^-]^4}.$$

Выражение для функции образования ( $\bar{n}$ ) в исследуемых системах связано с константами устойчивости образуемых соединений (Яцимирский, Васильев, 1959):

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + 3\beta_3 [L]^3 + 4\beta_4 [L]^4}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \beta_4 [L]^4}. \quad (6)$$

При изучении комплексообразования двухосновной стиролфосфоновой кислоты  $H_2L$  для расчета учитывали процессы, описываемые уравнениями:



Для расчета констант устойчивости использовали уравнения:

$$\begin{aligned} C_L &= [H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}] + [ZrL^{2+}] + 2[ZrL_2], \\ C_H &= 2[H_2L] + [HL^-] + [H^+], \quad C_M = [Zr^{4+}] + [ZrL^{2+}] + [ZrL_2], \\ \beta_1 &= \frac{[ZrL^{2+}]}{[Zr^{4+}][L^{2-}]}, \quad \beta_2 = \frac{[ZrL_2]}{[Zr^{4+}][L^{2-}]^2}. \end{aligned}$$

Выражение для функции образования в этом случае имеет вид

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}. \quad (7)$$

Рядом простых математических операций экстраполяционным методом из уравнений (6) и (7) определены константы устойчивости.

В табл. 1 представлены результаты экспериментального определения констант диссоциации ( $pK = -\lg K$ ) и первых констант устойчивости  $\lg \beta_1$  циркониевых комплексов исследуемых соединений в водно-спиртовых растворах при ионной силе  $I = 0,1$ .

Таблица 1. Физико-химические характеристики анионактивных соединений в водно-спиртовых растворах ( $t = 25^\circ C, I = 0,1$ )

Соединение	Соотношение воды и этанола			
	50:50		30:70	
	pK	$\lg \beta_1$	pK	$\lg \beta_1$
Каприловая кислота	5,99	7,65	6,42	8,03
Пеларгоновая кислота	6,05	7,66	6,79	8,57
Каприлгидроксамовая кислота	9,15	10,22	10,05	11,61
Пеларгонгидроксамовая кислота	9,66	11,52	10,38	12,43
Диоктиловый эфир фосфорной кислоты	2,46	4,53	2,93	5,11
Стиролфосфоновая кислота	3,16	5,42	3,59	5,78
	8,06*	8,46*	—	—

Примечание. \* Вторая константа диссоциации  $pK_2$ .

Полученные результаты показали, что наиболее сильными кислотными свойствами обладают диалкиловый эфир фосфорной кислоты и стиролфосфоновая кислота, константы диссоциации которых на несколько порядков превышают соответствующие величины для карбоновых и гидроксамовых кислот. Однако максимальными комплексообразующими свойствами обладают реагенты с гидроксамотной группировкой, следовательно, именно для алкилгидроксамовых кислот (реагент ИМ-50) следует ожидать максимальную прочность закрепления на минерале и эффективность флотационного действия по отношению к эвдиалиту.

Оценку гидрофобизирующей способности рассматриваемых реагентов по отношению к эвдиалиту проводили методом беспенной флотации чистого минерала эвдиалита в трубке Халлимонта при  $pH = 5,8$  (табл. 2). Для сравнения провели оценку свойств олеиновой кислоты, имеющей значительно больший гидрофобный радикал ( $C_{17}H_{33}COOH$ ). Полученные результаты показали, что в ряду рассматриваемых индивидуальных соединений закономерно большую активность проявляют диоктиловый эфир фосфорной

кислоты и олеиновая кислота. Относительно высокая активность диоктилового эфира фосфорной кислоты обусловлена его большим гидрофобизирующим действием на поверхность минерала за счет двух углеводородных радикалов.

Таблица 2. Результаты беспенной флотации эвдиалита в трубке Халлимонта (рН = 5,8)

Реагент	$C^* \cdot 10^6$ , моль/л
Диоктиловый эфир фосфорной кислоты	3,3
Олеиновая кислота	8,0
Каприловая кислота	42,0
Каприлгидроксамовая кислота	65,0
Пеларгоновая кислота	32,0
Пеларгонгидроксамовая кислота	59,0

Примечание. \*C – концентрация реагента, обеспечивающая 80%-й выход пенного продукта.

Однако, на наш взгляд, определяющими при флотации цирконийсодержащих минералов, в том числе и эвдиалита, являются комплексообразующие свойства реагента, обуславливающие прочность его закрепления на поверхности минерала, что и было подтверждено лабораторными опытами по флотации цирконийсодержащего минерала эвдиалита из тонкозернистого продукта с содержанием 1,7 %  $ZrO_2$ . Флотацию осуществляли в слабокислой среде в открытом цикле с проведением основной флотации (ОФ) и двух перечисток пенного продукта ОФ.

Полученные результаты показали (табл. 3), что при равном расходе реагент ИМ-50, имеющий значительно меньший углеводородный радикал ( $C_7-C_9$ ) по сравнению с реагентами ЖКТМ ( $C_{17}$ ) и Синтаф ( $C_{10}-C_{16}$ ), благодаря большей силе взаимодействия с ионами циркония проявляет большие флотационную активность и прочность закрепления на поверхности минерала. В случае использования в качестве монособирателя стиролфосфоновой кислоты, характеризующейся низкой комплексообразующей способностью, и при этом гидрофобная часть молекулы которой ограничена ароматическим кольцом, флотация эвдиалита не наблюдалась.

Таблица 3. Результаты флотации эвдиалита различными собирателями

Реагент, 1 500 г/т	рН операции		Пенный продукт ОФ, % $ZrO_2$		Пенный продукт II перечистки, % $ZrO_2$	
	ОФ	перечистки	Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение
ЖКТМ	6,8	6,3-5,8	3,32	47,5	4,64	10,8
Синтаф	6,2	6,0-5,8	2,99	72,3	4,06	38,8
ИМ-50	7,5	6,3	3,38	87,6	4,67	54,8

#### 4. Заключение

Таким образом, на примере рассматриваемых классов соединений показано, что значительная комплексообразующая способность реагента-собирателя определяет большую прочность его закрепления на поверхности минерала. Полученные результаты флотации подтвердили сделанные выводы: из испытанных реагентов наиболее эффективным собирателем для флотации цирконийсодержащих минералов являются гидроксамовые кислоты.

Работа выполнена в рамках гранта по приоритетному направлению деятельности РНФ № 14-17-00761.

#### Литература

- Ivanova V.A., Solozhenkin P.M., Mitrofanova G.V.** Flotation of apatite with monoalkylderivatives of  $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxylic acids: correlation of experimental data with the results of quantum-chemical calculations // XXVI International mineral Processing Congress-IMPC 2012, New Delhi, India, September 24-28, 2012, Conference Proceedings. P. 05712-05721.
- Rai B., Pradip.** Design of highly selective industrial performance chemicals: a molecular modeling approach. Molecular Simulation. 2008. V. 34, № 10. P. 1209-1214.
- Solojenkin P.M., Krausz S.** Constituirea si prognozarea proprietatilor unor reactivi de flotatie eficiente si cu toxicitate scazuta, pe baza reprezentarii cuantomecanice, pentru extractia complexa a metalelor neferoase si retioase. Universitas Petrosani, 2014. 134 p.
- Захарова И.Б., Белобородов В.И., Андронов Г.П.** Комплексное использование ресурсного потенциала эвдиалитовых лувяритов // Экологическая стратегия развития горнодобывающей отрасли – формирование нового мировоззрения в освоении природных ресурсов: сб. докл. Всеросс. науч.-техн. конф., 13-15 октября 2014 г. Апатиты; СПб., Реноме, 2014. Т. 1. С. 202-208.

- Митрофанова Г.В., Иванова В.А.** Изучение диссоциации  $\alpha$ -алкилдикарбоновых кислот. Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, Вып. 1. С. 168-170.
- Митрофанова Г.В., Иванова В.А.** Роль молекулярной структуры карбоксильного собирателя при флотации кальцийсодержащих минералов // Проблемы и тенденции рационального и безопасного освоения георесурсов: сб. докладов Всеросс. науч.-техн. конф., посвященной 50-летию Горного института КНЦ РАН. Апатиты; СПб., Реноме, 2011. С. 552-557.
- Найфонов Т.Б., Белобородов В.И., Захарова И.Б.** Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд. Апатиты, КНЦ РАН, 1994. 156 с.
- Яцимирский К.Б., Васильев В.П.** Константы нестойкости комплексных соединений. М., Академия наук СССР, 1959. 206 с.

#### References

- Zaharova I.B., Beloborodov V.I., Andronov G.P.** Kompleksnoe ispolzovanie resursnogo potentsiala evdialitovyih luyavritov [Integrated use of the resource potential eudialite lujavrites] // Ekologicheskaya strategiya razvitiya gornodobyivayushey otrasli – formirovanie novogo mirovozzreniya v osvoenii prirodnih resursov: sb. dokl. Vseross. nauch.-tehn. konf., 13-15 oktyabrya 2014 g. Apatityi; SPb., Renome, 2014. Т. 1. P. 202-208.
- Mitrofanova G.V., Ivanova V.A.** Izuchenie dissotsiatsii  $\alpha$ -alkiddikarbonovyih kislot [The study of dissociation  $\alpha$ -alkyldicarboxylic acids]. Zhurn. Prikladnoi himii. 2012. Т. 85, Vyp. 1. P. 168-170.
- Mitrofanova G.V., Ivanova V.A.** Rol molekulyarnoy strukturyi karboksilnogo sobiratelya pri flotatsii kaltsiysoderzhaschih mineralov [The role of the molecular structure of the carboxy collector in the flotation of calcium-containing minerals] // Problemyi i tendentsii ratsionalnogo i bezopasnogo osvoeniya georesursov: sb. докладов Vseross. nauch.-tehn. konf., posvyaschennoy 50-letiyu Gornogo instituta KNTs RAN. Apatityi; SPb., Renome, 2011. P. 552-557.
- Nayfonov T.B., Beloborodov V.I., Zaharova I.B.** Flotatsionnoe obogaschenie kompleksnyih titanovyih i tsirkonievyyih rud [Flotation of complex titanium and zirconium ores]. Apatityi, KNTs RAN, 1994. 156 p.
- Yatsimirskiy K.B., Vasilev V.P.** Konstantyi nestoykosti kompleksnyih soedineniy [Instability constants of complex compounds]. М., Akademiya nauk SSSR, 1959. 206 p.

#### Информация об авторах

**Митрофанова Галина Викторовна** – Горный институт КНЦ РАН, ст. науч. сотрудник; АФ МГТУ, кафедра химии и строительного материаловедения, канд. техн. наук, доцент, e-mail: gera@goi.kolasc.net.ru

**Mitrofanova G.V.** – Mining Institute KSC RAS, Senior Research Associate; AB MSTU, Department of chemistry and construction material science, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, e-mail: gera@goi.kolasc.net.ru

**Иванова Валентина Алексеевна** – Горный институт КНЦ РАН, зав. лабораторией, канд. техн. наук, e-mail: ivanovava@goi.kolasc.net.ru

**Ivanova V.A.** – Mining Institute KSC RAS, Head of Laboratory, Cand. of Tech. Sci., e-mail: ivanovava@goi.kolasc.net.ru

**Никитина Ирина Валерьевна** – Горный институт КНЦ РАН, инженер, e-mail: gera@goi.kolasc.net.ru

**Nikitina I.V.** – Mining Institute KSC RAS, Engineer, e-mail: gera@goi.kolasc.net.ru