

УДК 622.765.06

Е.Р. Сабырбаев<sup>1\*</sup>, К.Б. Мусабеков<sup>1</sup>, Н.К. Тусупбаев<sup>2</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Республика Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: yerespen@mail.ru

### Поверхностные и флотационные свойства модифицирующей добавки бутилтриэтиленetetрамина

Изучены адсорбционные и электрокинетические характеристики новой модифицирующей добавки – бутилтриэтиленetetрамина (Б-ТЭТА) на границах раздела фаз: вода-воздух и вода-минерал. Показано, что при введении бутильного радикала в аминогруппу триэтиленetetрамина увеличивается поверхностная активность реагента. Изучено влияние Б-ТЭТА на флотируемость сульфидных минералов. Показано, что добавка Б-ТЭТА в большей степени оказывает действие на флотацию халькопирита. Выход халькопирита в большом диапазоне pH (6-12) при использовании Б-ТЭТА увеличивается на 8-10 %.

**Ключевые слова:** модифицирующая добавка, бутилтриэтиленetetрамин, сульфидные минералы, поверхностное натяжение, флотация.

E.R. Sabyrbayev, K.B. Musabekov, N.K. Tussupbayev

### Surface and flotation properties of the modifying additive butyltriethyltetramine

Adsorption and electrokinetic characteristics of a new modifying additive butyltriethyltetramine (B-TETA) at the water-air interface and water-mineral interface were studied. The introduction of butyl radical into the amino group of triethylenetetramine leads to increase of the surface activity of the reagent. The effect of B-TETA on the flotability of sulphide minerals was studied. The additive of B-TETA has a great effect on flotation of chalcopyrite. The yield of chalcopyrite in a wide range of pH (6-12) at using B-TETA increases by 8-10%.

**Key words:** modifying additive, butyltriethyltetramine, sulphide minerals, surface tension, flotation.

Е.Р. Сабырбаев, К.Б. Мусабеков, Н.К. Тусупбаев

### Жаңа модифицирленген бутилтриэтиленetetрамин қоспасының беттік және флотациялық қасиеттері

Жаңа модифицирленген бутилтриэтиленetetрамин (Б-ТЭТА) қоспасының су-ауа және су-минерал шекарасындағы адсорбционды және электрокинетикалық сипаттамалары зерттелді. Бутил радикалын триэтиленetetраминдегі аминотопқа енгізу арқылы реагенттің беттік белсендігін арттыруға болатындығы көрсетілді. Б-ТЭТА-ның сульфидті минералдардың флотациялануына әсері зерттелді. Халькопириттің флотациясына Б-ТЭТА қоспасы елеулі түрде әсер ететіндігі көрсетілді. Б-ТЭТА-ды қолдану кезінде халькопириттің шығымы pH-тың үлкен аймағында pH (6-12) 8-10% өседі.

**Түйін сөздер:** модифицирлеуші қоспа, бутилтриэтиленetetрамин, сульфидті минералдар, беттік керілу, флотация.

---

#### Введение

Известны различные способы интенсификации процесса флотации полиметаллических руд [1]. Одним из них является расширение

ассортимента эффективных флотореагентов, использование сочетаний двух и более реагентов, близких или диаметрально противоположных по своим свойствам (этиловый и бутиловый ксантогенаты; ионогенный и

аполярный собиратели; сильный и слабый коллекторы). В работах [2-4] 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].

Катионные собиратели относятся к ионогенным и отличаются от анионных тем, что гидрофобизирующим ионом у них является катион, в состав которого входит углеводородный радикал. К этой группе собирателей относятся амины (производные аммиака или аммония) и соли аминов. При высоких значениях pH ( $> 10$ ) амины находятся в молекулярной форме. В кислой среде образуются соли типа  $RNH_3^+ Cl^-$ , которые хорошо растворяются в воде. Обычно используют хлористо-водородные или уксуснокислые соли аминов - ацетаты. Из первичных аминов наибольшее распространение имеет получаемый из жирных кислот кокосового масла лауриламин  $C_{12}H_{25}NH_2$ , который в воде не растворяется, но имеет хорошо растворимую соль  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ , обладает собирательными и пенообразующими свойствами [5].

Преимуществом предлагаемой модифицирующей добавки катионного бутилтриэтилен-тетрамина (Б-ТЭТА), по сравнению с другими катионными собирателями является то, что, во-первых, он хорошо растворяется в воде, во-вторых, в своем составе собиратель имеет несколько первичных аминогрупп и достаточное количество гидрофобных групп.

### Эксперимент

В качестве исходного вещества для получения модифицирующей добавки Б-ТЭТА использованы: триэтилен-тетрамин (ТЭТА), бутилбромид и КОН. Реакцию алкилирования указанных выше реагентов проводили в растворе этилового спирта. В качестве алкилирующего агента был использован *n*-бутилбромид, в качестве основания – гидроксид калия. После соответствующей обработки был получен белый кристаллический порошок. Реакция

алкилирования ТЭТА проводилась в растворе этилового спирта при  $50^\circ C$  в течение 12 часов.

Адсорбцию исследованных флотореагентов на границе раздела вода-воздух проводили путем измерения поверхностного натяжения их растворов методом отрыва пластинки Вильгельми. Измерение электрокинетического потенциала частиц минерала проводили в несколько видоизмененном приборе Рабиновича и Фодиман по методу подвижной границы раздела вода-суспензия. [6].

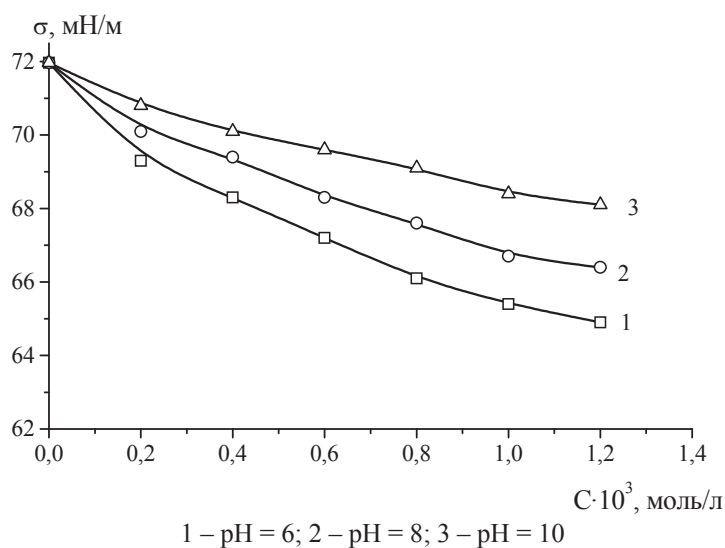
Исследования по флотуемости минералов с использованием модифицирующей добавки Б-ТЭТА проводили с сульфидными мономинералами меди, свинца и железа, выделенными визуальным отбором из полиметаллической руды.

Отобранные для флотационных опытов минералы измельчали в фарфоровой ступке до крупности –  $160+63$  мкм, навеска минерала составляла 3 г. Пробы сульфидных минералов хранились в эксикаторах. Флотацию проводили в лабораторной флотомашине типа ФЛ объемом  $50\text{ см}^3$ . Минералы перемешивали с водой, вакуумировали, после чего подавали реагенты и проводили обработку в агитационном и аэрационном режимах.

В качестве собирателя применяли бутиловый ксантогенат натрия при постоянном расходе  $10\text{ мг/дм}^3$ , вспенивателя – Т-80 при расходе  $20\text{ мг/дм}^3$ . Исследования по флотуемости сульфидных минералов проводились с использованием новой модифицирующей добавки Б-ТЭТА. Опыты проводились при варировании: pH среды, расхода реагентов и времени флотации. Растворы реагентов готовили непосредственно перед флотационными опытами, pH среды контролировали pH-метром типа pH-150 М. Величину pH регулировали едким натром и серной кислотой.

### Результаты и обсуждения

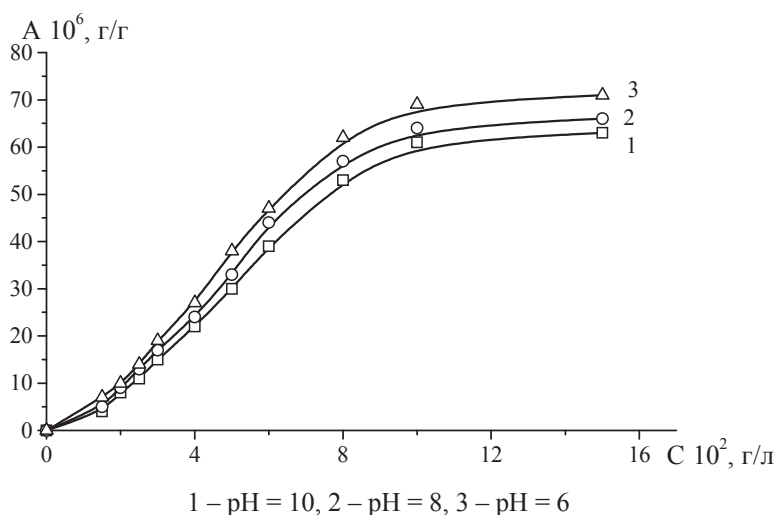
На рисунке 1 представлены изотермы поверхностного натяжения раствора Б-ТЭТА. Из рисунка видно, что с увеличением pH среды поверхностная активность молекул флотореагента на границе вода – воздух снижается. Это может быть объяснено, тем, что молекулы Б-ТЭТА теряют активность из-за ухудшения их диссоциации в щелочной среде.



**Рисунок 1** – Изменение поверхностного натяжения водного раствора Б-ТЭТА в зависимости от его концентрации и pH среды

Как показали ранее проведенные исследования [7], в отличие от бутилового ксантогената, поверхностная активность катионных модификаторов практически не зависит от pH среды. Это связано с содержанием гидрофобизированных катионных модификаторов четвертичных аминогрупп, которые не зависят от pH среды. При получении Б-ТЭТА, т.е. при введении бутильного радикала в аминогруппу ТЭТА, увеличивается поверхностная актив-

ность реагента. Полученный гидрофобизированный катионный модификатор во флотационном процессе может играть двоякую функцию: во-первых, адсорбируясь на поверхности минерала, может образовывать металламиновые комплексы, и, во-вторых, как катионное поверхностно-активное вещество может изменить знак заряда пузырьков, что может привести к интенсификации процесса флотации.



**Рисунок 2** – Изотерма адсорбции Б-ТЭТА на поверхности халькопирита при различных pH среды

Для выявления вклада электрических сил в адсорбцию исследованных флотореагентов на частицах халькопирита представляло интерес

выяснить, влияние вышеуказанных реагентов на электрокинетический потенциал частиц этого минерала. Предварительные опыты показали, что

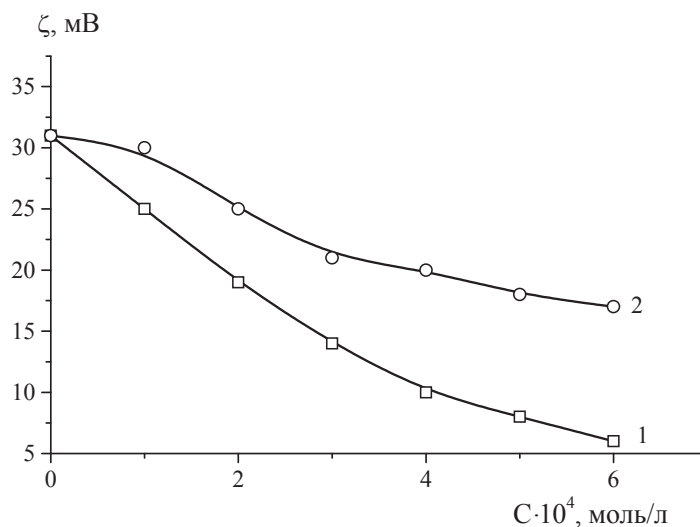
исходный минерал-халькопирит, имеет отрицательный  $\zeta$ -потенциал равный  $-28$  мВ. После 10 минутной аэрации его  $\zeta$ -потенциал становится положительным ( $+31$  мВ). Это может быть объяснено следующим образом. Известно, что реакции окисления серы в нейтральных и щелочных средах протекают ступенчато с образованием промежуточных веществ по схеме:  $S^{2-} \rightarrow S_2O_2^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_4^{2-} \rightarrow S_2O_5^{2-} \rightarrow S_2O_6^{2-} \rightarrow S_2O_7^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ . В кислой среде окисление  $S^{2-}$  идет только до элементарной серы. Основными параметрами, определяющими образование той или иной промежуточной формы, являются температура и pH раствора [8-10].

В настоящее время, в основном, рассматриваются два механизма этих процессов. Согласно адсорбционному механизму предполагается, что вначале происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности сульфида, затем образование активного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов. Следовательно, после аэрации на поверхности минерала сульфид-ионы частично окисляются

и потенциалопределяющими ионами становятся ионы тяжелых металлов, в данном минерале ионы – меди (II) [10, 11].

Как видно из рисунка 3, все исследованные флотореагенты снижают электрокинетический потенциал частиц халькопирита. Это свидетельствует о формировании на поверхности частиц минерала адсорбционных слоев с иммобилизованной в них жидкостью за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженной полярной группы БК с положительно заряженными ионами меди (II) на поверхности минерала.

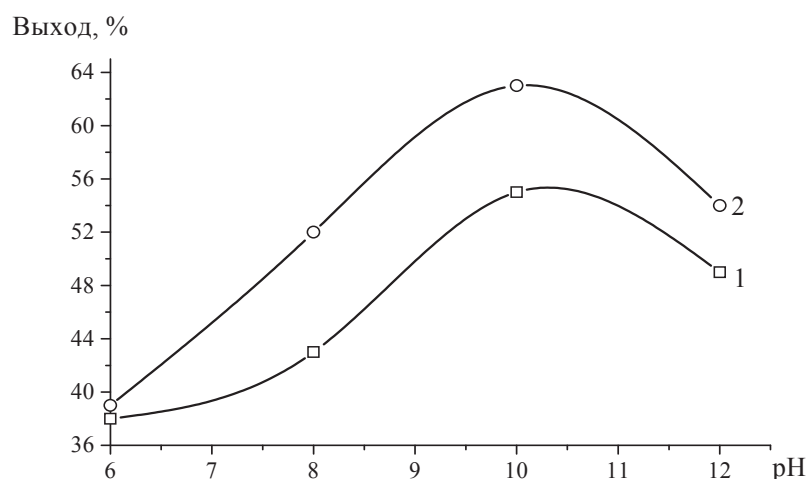
Влияния Б-ТЭТА на электрокинетический потенциал положительно заряженного халькопирита, может быть связано с его адсорбцией на поверхности частиц халькопирита за счет координационной связи между электродонорным атомом азота и ионами меди (II). Это может привести к экранизации заряда частиц минерала, в следствие чего электрокинетический потенциал частиц халькопирита незначительно снижается.



**Рисунок 3** – Изменение электрокинетического потенциала частиц халькопирита в присутствии флотореагентов: бутиловый ксантогената(1) и Б-ТЭТА(2)

В настоящее время повышение технологических показателей в области флотационного обогащения в значительной мере определяется совершенствованием реагентного режима, улучшением способа использования флотационных реагентов и их сочетаний. В переработку стали вовлекаться труднообогатимые руды, руды старых месторождений, отвалы. Применение новых флотореагентов позволяет доизвлекать из руд тонны цветных и благородных металлов, обеспечить более широкое

внедрение энергосберегающих технологий обогащения руд [12]. Исследования по действию модифицирующей добавки Б-ТЭТА проводились на разных мономинералах. На рисунках 4-6 представлены результаты изучения флотуемости халькопирита, пирита и галенита при разных pH среды с применением бутилового ксантогената натрия и смеси ксантогената с модифицирующей добавкой Б-ТЭТА.



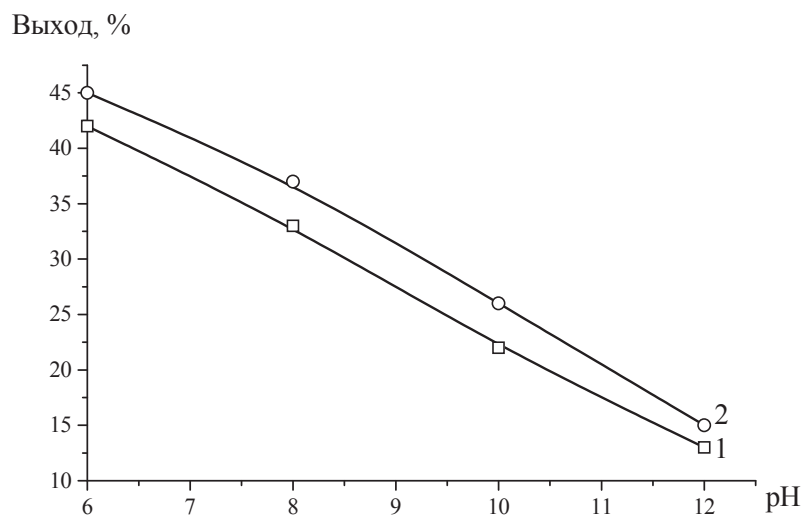
1 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм<sup>3</sup>; 2 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм<sup>3</sup>, Б-ТЭТА – 5 мг/дм<sup>3</sup>

**Рисунок 4** – Зависимость флотуемости халькопирита от pH среды

Исследования показали, что модифицирующая добавка Б-ТЭТА в большей степени оказывает действие на флотацию халькопирита.

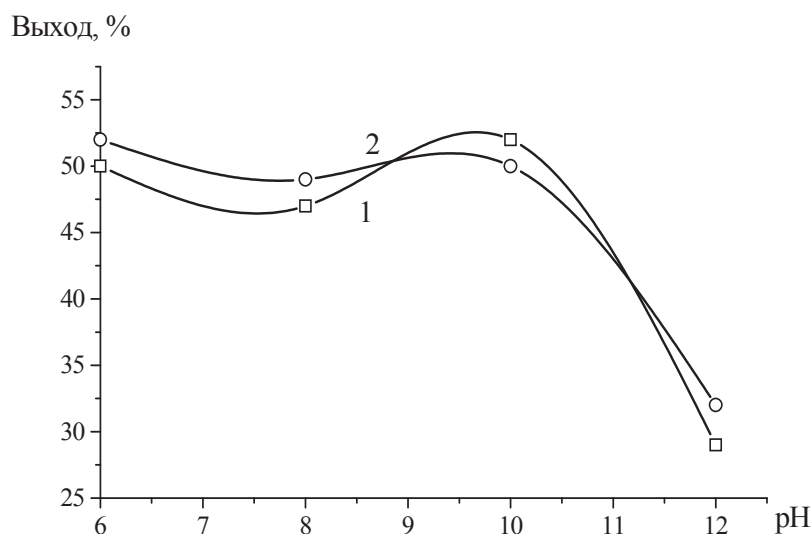
Из приведенных данных видно, что выход халькопирита в большом диапазоне pH (6-12) при использовании Б-ТЭТА в сочетании с бутилксантогенатом увеличивается на 8-10 %, тогда как в случае пирита и галенита выход минералов увеличивается на 3-5 %.

При изучении флотации галенита установлено, что модифицирующая добавка Б-ТЭТА, как и бутиловый ксантогенат, более активна в области pH от 6 до 10. При повышении pH до 12 флотуемость галенита ухудшается. На рисунке 7 показаны сравнительные данные по флотуемости мономинералов с применением добавки Б-ТЭТА при постоянном ее расходе 5 мг/дм<sup>3</sup>.



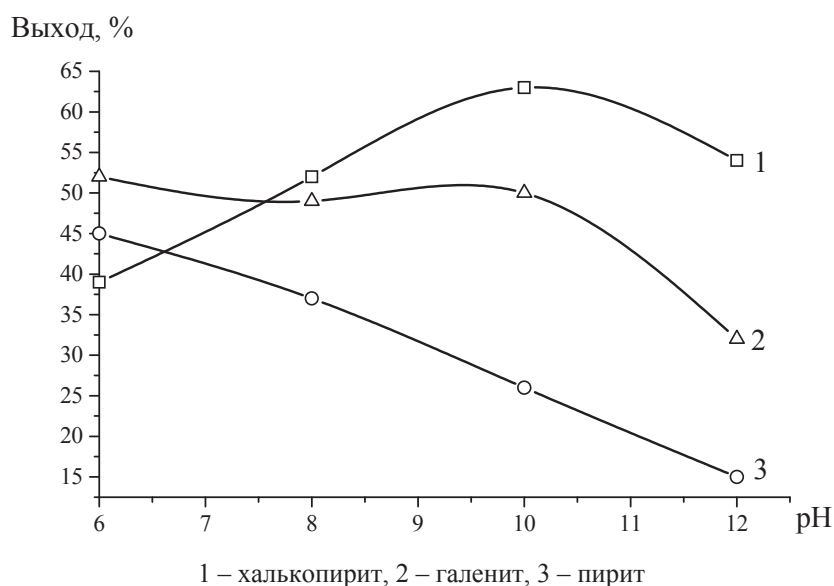
1 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм<sup>3</sup>; 2 - бутиловый ксантогенат 10 мг/дм<sup>3</sup>, Б-ТЭТА – 5 мг/дм<sup>3</sup>

**Рисунок 5** – Зависимость флотуемости пирита от pH среды



1 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм<sup>3</sup>; 2 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм<sup>3</sup>, Б-ТЭТА – 5 мг/дм<sup>3</sup>.

**Рисунок 6** – Зависимость флотуемости галенита от pH среды



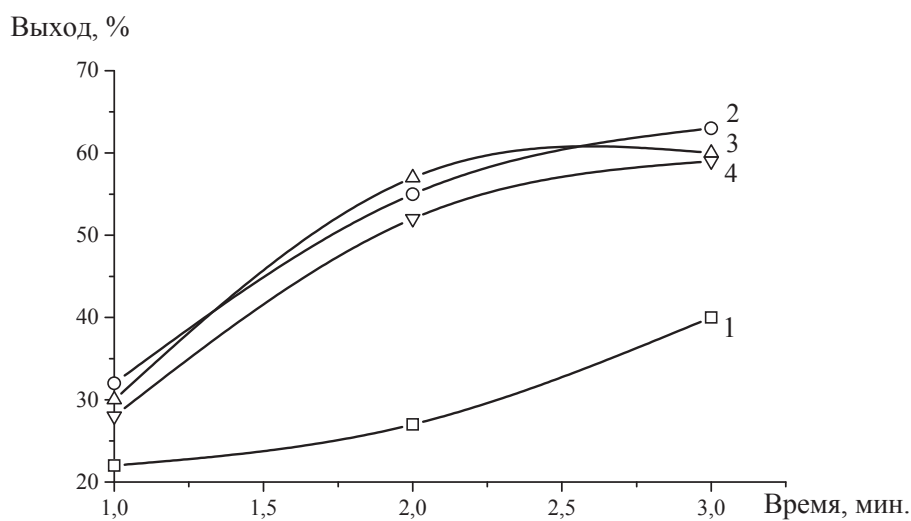
**Рисунок 7** – Флотуемость мономинералов с применением Б-ТЭТА (5 мг/дм<sup>3</sup>) при разных pH среды

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что модифицирующая добавка Б-ТЭТА оказывает положительное влияние на флотуемость сульфидных минералов, причем наилучшее действие добавки наблюдается при флотации халькопирита, что подтверждает проведенные ранее исследования по адсорбции Б-ТЭТА на минералах.

Были проведены исследования по определению оптимального расхода модифицирующей добавки Б-ТЭТА и времени флотации на га-

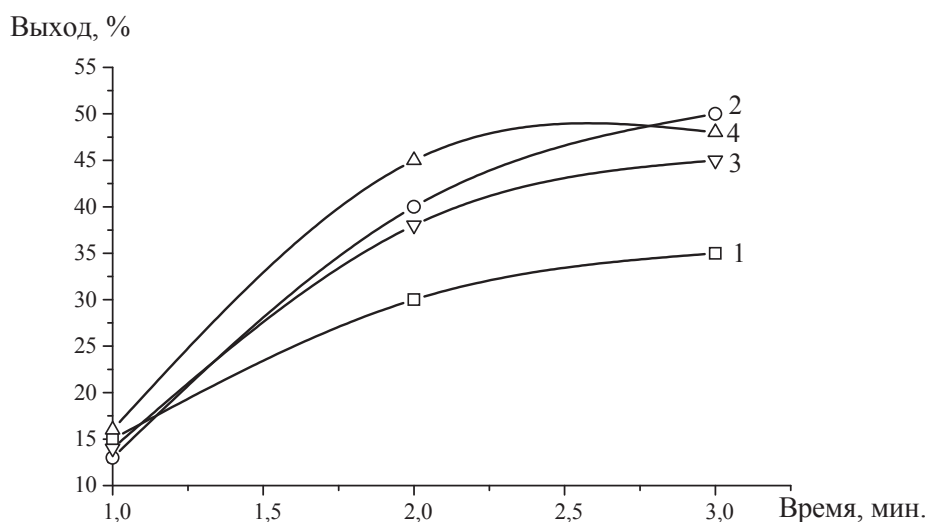
ленине, пирите и халькопирите.

В качестве собирателя также применяли бутиловый ксантогенат натрия при постоянном расходе 10 мг/дм<sup>3</sup>, вспенивателя – Т-80 при расходе 20 мг/дм<sup>3</sup>. Опыты проводились при различном расходе Б-ТЭТА – 3, 5, 10, 15 мг/дм<sup>3</sup> при времени флотации 1, 2, 3 минуты. Халькопирит флотировался при pH = 10, пирит при pH = 6, галенит при pH = 10. Результаты опытов представлены на рисунках 8-10.



Расход Б-ТЭТА: -3 мг/дм³(1), -5 мг/дм³ (2), -10 мг/дм³(3), -15 мг/дм³ (4)

**Рисунок 8** – Флотируемость халькопирита в зависимости от расхода Б-ТЭТА и времени флотации



Расход Б-ТЭТА: -3 мг/дм³(1), -5 мг/дм³(2), -10 мг/дм³(3), -15 мг/дм³(4)

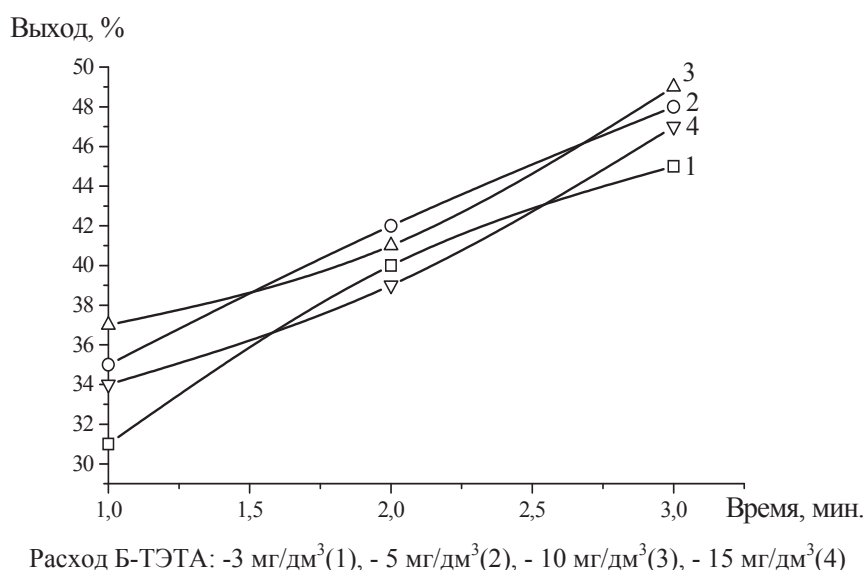
**Рисунок 9** – Флотируемость галенита в зависимости от расхода Б-ТЭТА и времени флотации

В результате проведенных исследований показано, что оптимальным расходом модифицирующей добавки Б-ТЭТА для флотации халькопирита и галенита является 5 мг/дм³, для флотации пирита - 10 мг/дм³.

Флотируемость минералов при оптимальном расходе Б-ТЭТА с течением времени

флотации возрастает у халькопирита с 32 до 63 %, у галенита – с 13 до 50 %, у пирита – с 37 до 49 %. Оптимальное время флотации мономинералов составляет 3 минуты. При дальнейшем увеличении времени флотации выход минералов практически не меняется.





**Рисунок 10** – Флотуемость пирита в зависимости от расхода Б-ТЭТА и времени флотации

### Заключение

На основании измерения адсорбционных и электрокинетических характеристик новой модифицирующей добавки – бутилтриэтилтетрамина (Б-ТЭТА) на границах раздела фаз: вода-воздух и вода – минерал выявлено, что из-за повышения гидрофобности данного реагента

существенно повышается его флотоактивность по отношению сульфидным минералам. Показано, что флотуемость минералов при оптимальном расходе времени Б-ТЭТА возрастает у халькопирита с 32 до 63 %, у галенита – с 13 до 50 %, у пирита – с 37 до 49 %. Установлено, что халькопирит флотировался при рН = 10, пирит при рН = 6, галенит при рН = 10.

### Литература

- 1 Артамонова Л.А., Богданов О.С., Емельянов М.Ф. и др. Некоторые новые направления в области исследования химических и физических основ флотации. - В кн.: Современное состояние и перспективы развития теории флотации. – М.: Наука, 1979. – С.133-146.
- 2 Кондратьев С.А. Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // Горный журнал. – 2010. – Т.4. – С. 65-72.
- 3 Абрамов А.А., Курсакова Г.М. Механизм действия аминов при селективной флотации сульфидных минералов // Обогащение руд. – 1972. – № 2. – С.24-28.
- 4 Абрамов А.А. Теоретическое обоснование механизма и закономерностей действия катионных собирателей при флотации минералов. Механизм действия катионных собирателей // Цветные металлы. – 2006. – Ч.1, № 12. – С.14-19.
- 5 Абрамов А.А. Флотация. Реагенты-собиратели. – Т.7. – М.: Изд. «Горная книга», 2012. – 656 с.
- 6 Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – Киев: Наукова думка, 1975. – 246 с.
- 7 Тусупбаев Н.К. Особенности действия бутилтриэтилтетрамина при селективной флотации сульфидных минералов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – Одесса, 2010. – № 5. – С.45-49.
- 8 Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А. Физико-химические основы теории флотации. – М.: Наука, 1983. – 456 с.
- 9 Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. – М.: Недра, 1982. – 421 с.
- 10 Глазунов Л.А., Глазунов А.Л. Аспекты повышения эффективности флотации полиметаллических руд. // Цветные металлы. 2001. – № 9-10. – С.13-16.
- 11 Абрамов А.А. Проблемы теории флотации и пути их решения // Цветные металлы, 2001. – № 9-10. – С.9-14.
- 12 Чантурия В.А., Бочаров В.А., Краснов Г.Д. Проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья // Цветные металлы. – 2005. – № 12. – С. 8-12.



## References

- 1 Artamonova L.A., Bogdanov O.S., Emel'yanov M.F. i dr. Some new directions in the study of chemical and physical foundations of flotation. [*Nekotorye novye napravleniya v oblasti issledovaniya khimicheskikh i fizicheskikh osnov flotatsii*]. Modern state and perspectives of theory flotation [*Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya teorii flotatsii*]. Moscow: Nauka, 1979. P.133-146.
- 2 Kondrat'ev.A. Estimation of flotation activity of collecting agents. [*Otsenka flotatsionnoi aktivnosti reagentov-sobiratelei*]. *Mining Journal – Gornyy zhurnal*, 2010, 4. P. 65-72
- 3 Abramova A.A., Kursakova G.M. The mechanism of action of the amines at the selective flotation of sulphide minerals. [*Mekhanizm deistviya aminov pri selektivnoi flotatsii sul'fidnykh mineralov*]. *Mineral processing - Obogashchenie rud*, 1972, 2. P. 24-28.
- 4 Abramov A.A. Theoretical study of the mechanism of action and regularities of cationic collectors at the flotation of minerals. The mechanism of action of cationic collectors. [*Teoreticheskie obosnovanie mehanizma i zakonomernostei deistviya kationnykh sobiratelei pri flotatsii mineralov Mekhanizm deistviya kationnykh sobiratelei*]. *Non-ferrous metals. – Tsvetnye metally*, 2006, 1, 12. P.14-19.
- 5 Abramov A.A. Flotation. Reagents-collectors. [*Flotatsiya. Reagenty-sobiratelei*]. Moscow, 2012. 7. 656 p.
- 6 Dukhin S.S. Conductivity and electrokinetic properties of disperse systems. [*Elektroprovodnost' i elektrokineticheskie svoystva dispersnykh sistem*]. Kiev: Naukova dumka, 1975. 246 p.
- 7 Tussupbayev N.K. Features butiltriethylentetramina action at selective flotation of sulfide minerals. [*Osobennosti deistviya butiltriethylentetramina pri selektivnoi flotatsii sul'fidnykh mineralov*]. *Energotekhnologii i resursoberezhenie. – Energy technologies and resource*, 2010. 5. P.45-49.
- 8 Bogdanov O.S., Gol'man A.M., Kakovskiy I.A. Fiziko-khimicheskie osnovy teorii flotatsii. Moscow: Nauka, 1983. 456 p.
- 9 Abramov A.A., Leonov S.B., Sorokin M.M. Chemistry of flotation systems. [*Khimiya flotatsionnykh sistem*]. Moscow: Nedra, 1982. 421 p.
- 10 Glazynov L.A., Glazynov A.L. Aspects of improving the efficiency of the flotation of polymetallic ores. [*Aspekty povysheniya effektivnosti flotatsii polimetallicheskih rud*]. *Non-ferrous metals – Tsvetnye metally*. 2001. 9-10. P.13-16.
- 11 Abramov A.A. Problems of the theory of flotation and their solutions. [*Problemy teorii flotatsii i puti ih resheniya*]. *Non-ferrous metals – Tsvetnye metally*. 2001. 9-10. P.9-14.
- 12 Chanturiya V.A., Bocharov V.A., Krasnov G.D. Problems of complex processing of natural and man-made minerals. [*Problemy kompleksnoi pererabotki prirodnogo i tekhnogenogo mineral'nogo syr'ya*] *Non-ferrous metals – Tsvetnye metally*. 2005. 12. P. 8-12.