

В настоящее время в различных сферах и отраслях промышленности зарубежных стран довольно широко используются шунгиты — природное комплексное минеральное сырье. Шунгиты применяются в качестве: а) восстановителя в высокотемпературных металлургических и химических процессах; б) комплексного сырья — заменителя кокса и кварцита — при электротермическом производстве ферросплавов и синтетического чугуна, производстве фосфора и цветных металлов; в) катализатора при гидрометаллургических способах переработки труднообогатимых руд; г) природного очистителя и минерализатора биоактивных природных вод, вод хозяйственного и питьевого назначения.

Впервые обогащенный шунгит показал свою эффективность в процессе флотации в виде модификатора. В результате применения данного модификатора при переработке свинцово-цинковой руды происходит уменьшение расхода реагентов без снижения качества и извлечения свинцового и цинкового концентратов [1–3]. Шунгит считается экологически безопасным реагентом естественного происхождения, который, являясь модификатором флотации, положительно влияет на депрессию углистых пород. Исследования показали, что обогащенный шунгит и угольные сланцы имеют схожую структуру, в их составе присутствуют алифатические группы. С увеличением содержания углерода в шунгите улучшается его депрессирующее действие. Это может быть объяснено тем, что слои алифатических групп шунгита закрепляются слоями алифатических групп угольных сланцев за счет гидрофобных взаимодействий. При этом поверхность угольных сланцев гидрофилизуется и подавляется их флотационная активность.

В работе в качестве объектов исследования были использованы природные и обогащенные шунгиты Чарского месторождения Восточно-Казахстанской области. Было рассмотрено, каким образом флотореагенты и электролиты (активатор или депрессор) адсорбируются на поверхности шунгитов различной модификации в зависимости от рН среды. Проведены исследования по механизму закрепления бутилового ксантогената (БКс) на поверхности природного и обогащенного шунгитов, адсорбционные данные которых приведены на рис.1. Видно, что с увеличением рН среды адсорбция БКс снижается, что может быть связано с гидрофилизацией поверхности шунгитов гидроксил-ионами.

В пользу такого предположения свидетельствуют электрокинетические данные, которые представлены на рис.2, 3. Показано, что с увеличением рН среды отрицательный заряд шунгитов увеличивается за счет преимущественной адсорбции гидроксил-ионов. При увеличении

концентрации БКс отрицательный заряд поверхности шунгитов также увеличивается. Это может быть объяснено тем, что БКс адсорбируется на поверхности шунгитов за счет гидрофобных взаимодействий между его углеводородными радикалами и алифатическими метиленовыми группами циклических нафтеновых фаз шунгитов. В результате этого полярные группы БКс будут обращены в водную фазу, что придает шунгитам отрицательный дополнительный заряд. Из-за большей доступности гидрофобных участков на поверхности обогащенного шунгита к молекулам БКс создаются благоприятные условия для сорбции его молекул. Поверхность шунгита неоднородна из-за содержания различных фаз, поэтому нельзя исключать при адсорбции ионогенных ПАВ, к которым относится БКс, электрические взаимодействия между полярными группами БКс и гидрофильными поляризованными участками шунгитов.

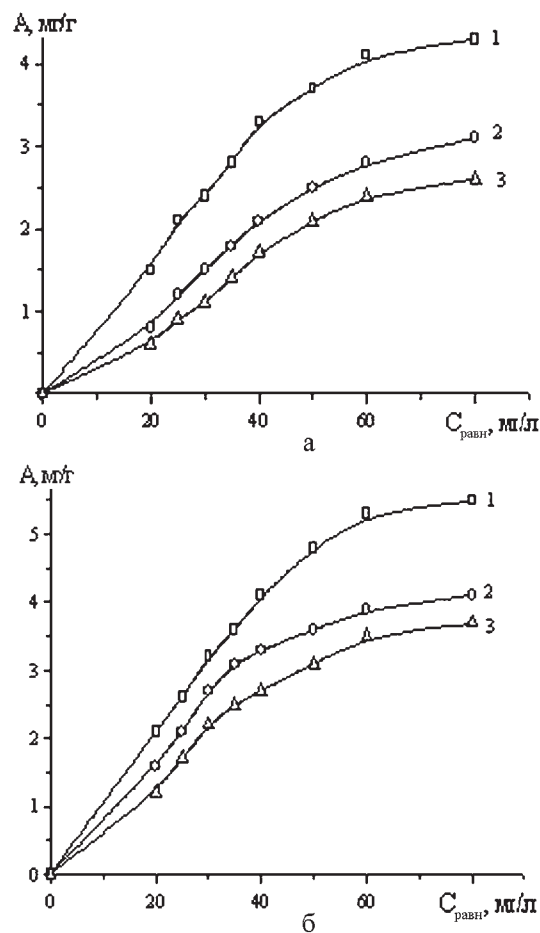


Рис.1. Зависимость адсорбции БКс на поверхности природного (а) и обогащенного (б) шунгита (45 % углерода) при разных рН среды: 1 — 6; 2 — 8; 3 — 10.

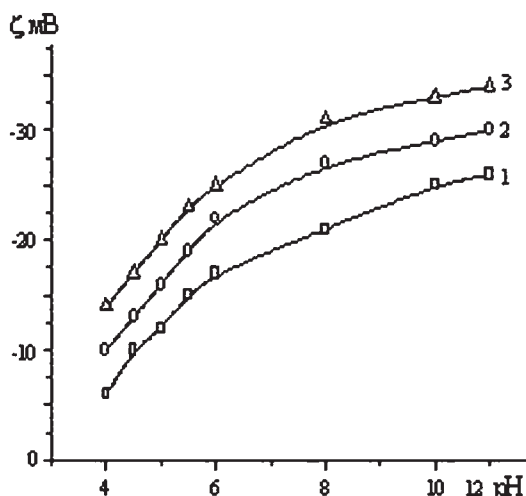


Рис.2. Зависимость электрокинетического потенциала частиц природного шунгита (1) и обогащенных шунгитов относительно углерода 45 % (2) и 51 % (3) от pH среды.

Одним из основных факторов, влияющих на адсорбцию ионов ПАВ на любой границе раздела фаз, являются электрические взаимодействия в области двойного электрического слоя. Следовательно, для объяснения процесса адсорбции необходимо знать, чем обусловлено возникновение поверхностного заряда и какова структура двойного слоя, и располагать данными об электрокинетических потенциалах.

Образование поверхностного заряда при контакте твердой фазы с водным раствором характерно почти для всех систем. Только в определенных условиях, существующих в растворе, общий поверхностный заряд равен нулю, что соответствует точке нулевого заряда (ТНЗ). Чтобы система в целом оставалась электронейтральной, в растворе должно находиться одинаковое число ионов с равными и противоположными по знаку зарядами (исключая избыток заряда в твердой фазе); эта совокупность электрических зарядов противоположных знаков, распределенных вдоль границы раздела двух фаз, образует двойной электрический слой [4].

Де Кайзер и Ликлема [5] в исследованиях типа конгруэнтности использовали изотерму Фрумкина – Фаулера – Гуггенгейма (ФФГ), которая лучше всего описывает адсорбцию ионов тетраалкиламмония на иодиде серебра:

$$\theta / (1-\theta) \cdot \exp(A \theta) = C_1 / [55,51 \cdot \exp(-\Delta G^0_{\text{адс}} / (k T))], \quad (1)$$

где степень заполнения поверхности θ определяется соотношением $\Gamma_1 / N_{\text{ц}}$, а $N_{\text{ц}}$ – общее число адсорбционных центров (в молях), приходящихся на единицу поверхности для монослойного заполнения. Считается, что адсорбция является обратимой и локализованной, а поверхность энергетически

однородной. Латеральные взаимодействия учитываются коэффициентом A , величину которого в соответствии с уравнением (1) можно определить из максимального наклона изотермы ($d\theta/d \ln C_1$) при условии $\theta = 0,5$. Подстановка A в уравнение (1) при $\theta = 0,5$ дает значение $\Delta G^0_{\text{адс}}$.

Несмотря на то, что приведенное выше рассмотрение указывает на преимущества, которые дает применение изотермы ФФГ по сравнению с другими типами изотерм, обычно используемых для описания адсорбции ПАВ, следует отметить два существенных ограничения. Во-первых, безоговорочно принимается, что коэффициент A является постоянным при любой степени заполнения поверхности. В действительности это выражение может изменять знак, а также абсолютную величину при увеличении θ . При низких степенях заполнения A должен отражать электростатическое отталкивание между адсорбированными ионами. Однако обычно считают, что для ионов ПАВ латеральное притяжение цепь – цепь начинает играть заметную роль при более высоких степенях заполнения. Часто сообщается, что кажущаяся энергия адсорбции становится более предпочтительной с увеличением степени заполнения. Во-вторых, на электростатические взаимодействия сильное влияние оказывает заряд, создаваемый фоно-

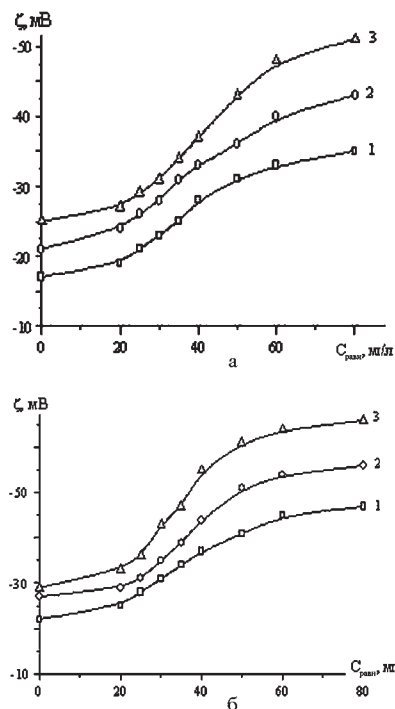


Рис.3. Зависимость электрокинетического потенциала частиц природного (а) и обогащенного (б) шунгита (45 % углерода) от концентрации БКС при разных pH среды: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10.

вым электролитом. Следовательно, конгруэнтность изотерм можно ожидать только в том случае, если все измерения проведены при одной и той же ионной силе.

Полезно сравнивать уравнение (1) с широко используемой изотермой Штерна—Ленгмюра, которая может быть записана в виде выражения [6]:

$$\theta / (1 - \theta) = C_1 / [55,51 \exp(-\overline{\Delta G_{\text{адс}}} / k T)]. \quad (2)$$

В данном случае свободная энергия адсорбции $\overline{\Delta G_{\text{адс}}}$ зависит от значения потенциала φ_{β} в плоскости адсорбции и от других факторов. Возможность разделения этой энергии на составляющие обсуждается ниже. В то же время в уравнении (1) в член $\Delta G_{\text{адс}}^0$ входят только электростатические свойства, присущие межфазной поверхности в отсутствие адсорбции, а изменение электростатического члена в зависимости от заполнения учитывается в сомножителе $\exp(A\theta)$.

При выводе перечисленных выше уравнений принимаются следующие допущения.

1. Специфически адсорбируются ионы только одного типа — ионы ПАВ, поэтому $\sigma_{\beta} = z_1 e \Gamma_1$. Это допущение обычно выполняется при низкой степени заполнения поверхности в присутствии электролита, который, вероятно, можно рассматривать как индифферентный.

2. Один ион ПАВ замещает одну молекулу растворителя, то есть ион и молекула растворителя имеют одинаковые размеры, что особенно необходимо для выполнения приведенного выше уравнения (2). Хотя в широкой области заполнения может быть достигнуто лучшее соотношение с модифицированным уравнением, учитывающим относительные размеры частиц, имеется некоторая неопределенность в отношении формы изотермы адсорбции вне области с низкой степенью заполнения.

3. Поверхность считается однородной, и при выводе уравнения Штерна делается допущение о возможности учета электрических взаимодействий через среднее значение потенциала.

4. При выводе уравнения Штерна не учитываются дипольные члены и потенциалы собственной ионной атмосферы частиц, а также латеральные взаимодействия цепь — цепь.

Вследствие этого изотерму Штерна—Ленгмюра следует применять при очень низких степенях заполнения поверхности ионами ПАВ или при сравнении адсорбции разных ПАВ при одинаковой степени заполнения (то есть для получения сравнительной информации). Изотермы типа описываемых уравнением (2) часто исполь-

зуются для объяснения адсорбционных и электрокинетических данных и результатов определенных, полученных косвенными методами, например, вследствие измерения краевого угла, причем ограниченностью предположений, использованных при их выводе, как правило, пренебрегают. Например, авторы, изучающие адсорбцию ПАВ на поверхностях раздела минерал — вода, имеют дело с такими условиями заполнения поверхности, при которых возможны латеральные взаимодействия между адсорбированными ионами ПАВ. Широко используется изотерма

$$\Gamma_1 = 2 r C_1 \exp(-\Delta G_{\text{адс}}^0 / (k T)), \quad (3)$$

где r — радиус адсорбированного иона.

Это выражение, предложенное Грэхемом [4], является аналогом уравнения (2) при низком заполнении ($\theta \rightarrow 0$). При интерпретации процесса адсорбции [7] с использованием уравнения (3) допускается существование латеральных взаимодействий между гидрофобными частями адсорбированных ионов, причем это обстоятельство является очень важным. Таким образом, при сохранении общего вида изотермы Штерна в исходные предположения вносятся коренные изменения.

Рассмотрим вклады различных энергетических параметров при адсорбции ионогенных ПАВ на границе раздела твердое тело — раствор. Обычно принимается, что $\Delta G_{\text{адс}}$ представляет собой сумму нескольких вкладов. Для начала можно записать, что

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta G_{\text{элек}} + \Delta G_{\text{спец}}, \quad (4)$$

где $\Delta G_{\text{элек}}$ — учитывает электрические взаимодействия, а $\Delta G_{\text{спец}}$ — специфическую адсорбцию и включает все другие вклады в свободную энергию, зависящие от специфической (неэлектрической) природы системы. Хотя эта запись удобна, такое разделение $\Delta G_{\text{адс}}$ условно, поскольку электрические и химические состояния молекулы не обязательно выражаются независимыми величинами.

Кроме того, в терминологии многих авторов $\Delta G_{\text{спец}}$ относится к химической свободной энергии. Обычно считают, что $\Delta G_{\text{элек}}$ полностью определяется кулоновскими взаимодействиями. Однако, согласно де Кайзеру и Ликлема [5], можно включить в $\Delta G_{\text{элек}}$ и дипольный член, следовательно, имеем

$$\Delta G_{\text{элек}} = \Delta G_{\text{кул}} + \Delta G_{\text{дип}}; \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{кул}} = z_1 e \varphi_{\beta}; \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{дип}} = \sum_j \Delta n_j \mu_j E_s. \quad (7)$$

Считается, что $\Delta G_{\text{дип}}$ обусловлена обменными процессами между ионами ПАВ в объеме раствора и в адсорбированном состоянии, сопровождающимися десорбцией n молекул воды. В уравнении (7) Δn_j — изменение числа адсорбированных диполей j с дипольным моментом μ_j ; E_s — напряженность электрического поля в плоскости адсорбированных частиц. Диполи ПАВ, как и диполи воды, учитываются в уравнении (7), и n должно быть связано с Δn_j в соответствии с типом адсорбции ионов ПАВ с учетом возможности замещения ориентированных диполей воды сегментами углеводородной цепи. В порядке критики уравнений (5–7) можно сказать, что $\Delta G_{\text{кул}}$ и $\Delta G_{\text{дип}}$ не являются взаимно независимыми по тем же причинам, которые были выдвинуты в качестве аргументов против существования чистого заряда или конгруэнтности изотерм адсорбции по отношению к потенциалу. Объяснить, что представляет собой $\Delta G_{\text{элек}}$, значительно проще, если пренебрегаем $\Delta G_{\text{дип}}$. Можно рассматривать три следующих случая.

1. Если заряд ионов ПАВ противоположен по знаку общему объемному заряду ($\sigma_o + \sigma_\beta$), то z_1 и ϕ_β имеют противоположные знаки, поэтому z_1 и $\phi_\beta < 0$ и электрическое взаимодействие способствует процессу адсорбции. В отсутствии других специфически адсорбированных ионов (если вначале $\sigma_\beta = 0$) этот случай будет иметь место при очень низких степенях заполнения поверхности ($|\sigma_\beta| < |\sigma_o|$), где σ_β и σ_o имеют противоположные знаки) для комбинаций катионное ПАВ — отрицательно заряженная поверхность и анионное ПАВ — положительно заряженная поверхность.

2. Если $(\sigma_o + \sigma_\beta)$ имеет тот же знак, что и заряд ионов ПАВ, то знаки z_1 и ϕ_β одинаковы и z_1 и $\phi_\beta > 0$, то есть электрические взаимодействия препятствуют адсорбции. В отсутствии специфически адсорбированных ионов этот случай будет иметь место для комбинаций анионное ПАВ — отрицательно заряженная поверхность и катионное ПАВ — положительно заряженная поверхность. То же самое будет иметь место при более высоких степенях заполнения поверхности для комбинаций, перечисленных в первом случае, то есть достаточное количество ионов ПАВ первоначально адсорбируется как противоионы до тех пор, пока $|\sigma_\beta| > |\sigma_o|$ (учитывается в выражении вклада $\Delta G_{\text{спец}}$). Другими словами, в изоэлектрической точке σ_β меняет знак, поэтому $z_1 \phi_\beta$ становится положительным и противоположным по знаку соответствующему члену $\Delta G_{\text{спец}}$.

3. В рассмотренных условиях ИЭТ $\Delta G_{\text{спец}} = 0$ ($\Delta G_{\text{дип}}$ пренебрегаем) и адсорбция определяется выражением $\Delta G_{\text{спец}}$. То обстоятельство, что член $\Delta G_{\text{элек}}$ может стать преобладающим в $\Delta G_{\text{адс}}$ по крайней мере при низких степенях заполнения поверхности, следует из имеющихся в литературе примеров, в которых показано, что ионогенные ПАВ не адсорбируются на некоторых одноименно заряженных поверхностях в количестве, достаточном для их определения.

В приведенном выше объяснении не учтены влияния собственной ионной атмосферы, или влияния «дискретности заряда» [4], и учтен только средний потенциал ϕ_β в плоскости адсорбции. Во многих случаях предполагается, что эта величина известна и что рассчитанные значения $\Delta G_{\text{спец}}$ автоматически включают поправку на собственную ионную атмосферу. Эта поправка, являющаяся электрической величиной, зависит от σ_β ; действительно, это позволяет объяснить изменение расчетных величин $\Delta G_{\text{спец}}$ в зависимости от σ_β [4, 7]. Однако в условиях очень низкого заполнения поверхности, то есть при низком σ_β , влиянием собственной атмосферы можно пренебречь.

Разделение $\Delta G_{\text{спец}}$ на отдельные, считающиеся независимыми взаимодействия, можно выполнить несколькими незначительно различающимися способами в соответствии с тем, взаимодействия какого типа объединены в одну группу: ван-дер-ваальсовы взаимодействия либо взаимодействия между определенными структурными элементами (например, взаимодействия углеводородная цепь — поверхность). Ни один из способов разделения не является совершенным, и выбор типа взаимодействия определяется в первую очередь характером изучаемой системы и используемых экспериментальных переменных [1]. Используем следующий способ деления:

$$\Delta G_{\text{спец}} = \Delta G_{\text{ц-ц}} + \Delta G_{\text{ц-а}} + \Delta G_{\text{пг-а}}, \quad (8)$$

где $\Delta G_{\text{ц-ц}}$ — характеризует изменение свободной энергии при притяжении цепь — цепь между гидрофобными фрагментами адсорбированных ионов; $\Delta G_{\text{ц-а}}$ и $\Delta G_{\text{пг-а}}$ относятся к взаимодействиям цепь — адсорбент и полярная группа — адсорбент соответственно.

Некоторые авторы работы [8] описывают $\Delta G_{\text{ц-а}}$, имея в виду гидрофобное связывание, а другие авторы [9] приписывают $\Delta G_{\text{ц-а}}$ ван-дер-ваальсовым дисперсионным взаимодействиям.

Принято считать, что в водном окружении гидрофобные взаимодействия связаны с общей тенденцией неполярных группировок молекул к агрегированию, приводящему к частичному или

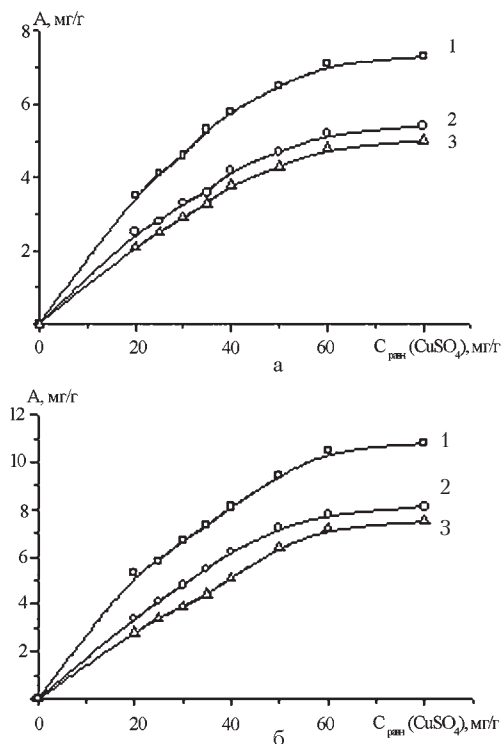


Рис.4. Зависимость адсорбции медного купороса на поверхности природного (а) и обогащенного (б) шунгита (35 % углерода) при разных рН среды: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10.

полному разрушению их контактов с молекулами воды. Свободная энергия этого процесса определяется в основном энтропийными факторами, которые возникают в результате разрушения короткоживущих молекулярных структур воды, окружающих неполярные радикалы [4]. Вероятно, имеет смысл предположить, что и $\Delta G_{\text{II-Ц}}$ и $\Delta G_{\text{II-а}}$ включают гидрофобные взаимодействия, причем $\Delta G_{\text{II-а}}$ сильно зависит от природы поверхности твердого тела, ассоциированной структурированной воды и от того, разрушается или не разрушается эта структура гидрофобными цепями. Дисперсионные взаимодействия, несомненно, вносящие вклад в гидрофобные взаимодействия [4], существуют всегда, вне зависимости от того, допускаем или не допускаем их существование.

Другие физические составляющие $\Delta G_{\text{II-а}}$ также могут рассматриваться в зависимости от особенности структур адсорбента и адсорбата. Например, адсорбция ПАВ, имеющего алкиларильную гидрофобную группировку, может включать взаимодействия ион (или диполь) – индуцированный диполь, возникающие в результате поляризации π -электронов ароматических колец на близком расстоянии от поверхности [4]. Показательно, что ПАВ с фторуглеродными цепями адсорбируются на фторуглерод-

ных полимерах существенно сильнее, чем их углеводородные аналоги, хотя из рассмотрения ван-дер-ваальсовых взаимодействий можно было бы предположить обратное. Такая более сильная адсорбция может быть следствием конфигурационной совместимости фторуглеродного остатка и скрученной цепи политетрафторэтилена [4].

Одной из основных причин, объясняющих адсорбцию ПАВ на сильно гидратированных поверхностях минералов, обычно оксидов, является постулированное Гоудином и Фюрстенау [10], полумицеллообразование. Эта точка зрения была развита и использована Фюрстенау [7] и другими авторами [4]. Если адсорбция проводится на поверхностях сильно гидратированных минералов, основной вклад в $\Delta G_{\text{спец}}$ вносит $\Delta G_{\text{II-Ц}}$. Эта составляющая, смысл которой объяснялся выше, возникает в результате стремления гидрофобных групп адсорбирующегося ПАВ освободиться от водного окружения посредством образования на поверхности адсорбента двумерных агрегатов. Предполагаемое сходство между этими структурами и мицеллами в объеме и свободной энергии их образования в каждом случае объясняют, исходя из возможности образования полумицелл.

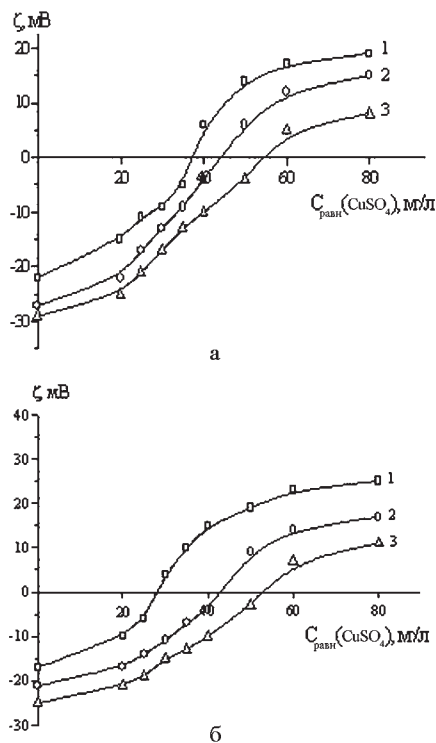


Рис.5. Зависимость электрокинетического потенциала частиц природного (а) и обогащенного (б) шунгита (35 % углерода) от концентрации медного купороса при разных рН среды: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10.

Типичным примером экспериментальных данных, на которых основано это утверждение, служат полученные Вакамацу и Фюрстенау [11] кривые зависимости адсорбции и ζ -потенциал от концентрации ПАВ для многократно упоминавшейся системы ДДСН — оксид алюминия. Согласно данным этих авторов, первоначальное увеличение адсорбции, которое не сопровождается изменением ζ -потенциала, указывает на простой обмен ионов ПАВ с индифферентными противоионами фонового электролита в двойном слое. При некоторой концентрации, известной как критическая концентрация образования полумицелл (ККП), адсорбция резко увеличивается вследствие образования на адсорбенте полумицелл и имеет место сопутствующее изменение ζ -потенциала, а также наблюдаются резкие изменения других свойств поверхности раздела, например, краевого угла [12] и скорости седиментации частиц оксида алюминия [4].

Проведены исследования по адсорбции медного купороса на поверхности шунгитов различной модификации (рис.4) и измерению электрокинетического потенциала поверхности природного и обогащенного шунгита в различных условиях (рис.5). Как видно из рис.4, с увеличением pH среды адсорбция, как и ожидалось, также уменьшается, вследствие образования малорастворимого гидроксида меди (II) в щелочной среде. В отличие от бутилового ксантогената натрия при адсорбции медного купороса отрицательный заряд поверхности шунгита сначала уменьшается с последующей перезарядкой величины электрокинетического потенциала (рис.5).

Список литературы

1. Бектурганов Н.С., Турысбеков Д.К., Тусупбаев Н.К. и др. О новом депрессоре углистых веществ при флотации труднообогатимых полиметаллических руд // Сб. материалов VI Конгр. обогатителей стран СНГ. — Москва, 2007. — Т. 2. — С. 167.
2. Турысбеков Д.К., Тусупбаев Н.К., Шаутинов М.Р., Амирова М.Д. Перспективное использование шунгита в обогащении труднообогатимых полиметаллических руд // Вест. КазНТУ. — 2008. — № 5. — С. 156–159.
3. Бектурганов Н.С., Баймаханов М.Т., Турысбеков Д.К. и др. Роль шунгита при обогащении Шалкинской руды // Горн. журн. Казахстана. — 2009. — № 1. — С. 17–20.
4. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. — М.: Мир, 1986. — 488 с.
5. De Keizer A., Lyklema J.J. // Coll. Interface Sci. — 1980. — Vol. 75. — P. 171–183.
6. Rendall H.M., Smith A.L., Williams L.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1977. — Vol. 73, № 2. — P. 321–327.
7. Fuerstenau D.W., Healy T.W. In Adsorptive Bubble Separation Techniques. — New York, London: Acad. Press, 1972. — P. 91–99.
8. Healy T.W. // J. Macromol. Sci. Chem. — 1974. — Vol. A8. — P. 603–612.
9. Fuerstenau D.W. In the Chemistry of biosurfaces. — New York: Marcel Dekker, 1971. — Vol. 1. — P. 143–149.
10. Gaudin A.M., Fuerstenau D.W. // Trans. AIME. — 1955. — Vol. 202. — P. 958–973.
11. Wakamatsu T., Fuerstenau D.W. // Trans. AIME. — 1973. — Vol. 254. — P. 123–129.
12. Wakamatsu T., Fuerstenau D.W. // Adv. Chem. Ser. — 1968. — Vol. 79. — P. 161–172.

Поступила в редакцию 28.09.09

Shungite Adsorption and Electrokinetic Properties in Various Reagents Presence

Tusupbaev N.K., Kalieva R.S.,

Turysbekov D.K., Semushkina L.V., Nurahmetova G.B.

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

The mechanism of buthyl xanthogenate (BX) and blue vitriol on natural and concentrated shungite surfaces fixation investigations are conducted by adsorption and electrokinetic potential measurement. It is displayed that pH increase reduces BX adsorption because of shungite surface hydrophilization by hydroxyl ions while shungite surface negative charge increases.

Key words: shungite, flotation agents, buthyl xanthogenate, adsorption, electrokinetic potential.

Received September 28, 2009

Влияние интенсивности межчастичных взаимодействий в системе металл — продукты коррозии на параметры процесса химической обработки поверхности стали

Борук С.Д., Водянка В.Р.

Черновицкий национальный университет, Черновцы

Показано, что введение в раствор травления стали сульфосалициловой кислоты, производных мочевины и тиосемикарбазида влияет на интенсивность процессов межчастичного взаимодействия в системе металл — продукты коррозии. Выяснено, что за счет адсорбции создается положительное расклинивающее давление между поверхностью металла и частицами ржавчины, что позволяет ускорить процесс очистки поверхности металла. Разрушение агрегатов частиц продуктов коррозии увеличивает площадь контакта с рабочим раствором, что позволяет повысить эффективность их растворения.

Ключевые слова: ингибитор, ингибирующая способность, плотность адсорбционного слоя, электрокинетический потенциал, седиментационная и агрегативная устойчивость.

Показано, що введення до розчину травлення сталі сульфосаліцилової кислоти, похідних сечовини та тиосемікарбазиду впливає на інтенсивність процесів міжчастинної взаємодії у системі метал — продукти корозії. З'ясовано, що за рахунок адсорбції створюється позитивний розклинюючий тиск між поверхнею металу та частинками іржі, що дозволяє прискорити процес очищення поверхні металу. Руйнування агрегатів частинок продуктів корозії збільшує площу контакту з робочим розчином, що дозволяє підвищити ефективність їх розчинення.

Ключові слова: інгібітор, інгібуюча здатність, щільність адсорбційного шару, електрокінетичний потенціал, седиментаційна та агрегативна стійкість.

Широкое распространение в машиностроительной промышленности получили процессы химической обработки поверхности металлических изделий перед нанесением на них защитных и декоративных покрытий. Такие технологические операции сопровождаются образованием значительных количеств загрязняющих веществ. Процесс растворения металла сопровождается выбросами значительного количества кислотообразующих газов (в первую очередь оксидов азота), что приводит к ухудшению условий труда и загрязнению атмосферного воздуха. Непродуктивное растворение металла изделий приводит к дополнительному расходу кислот, увеличению удельных объемов отработанных растворов химической обработки металлов и сопровождается снижением надежности и длительности эксплуатации металлических изделий.

Повышение экологической безопасности проведения указанных операций возможно вследствие уменьшения скорости растворения металла изделий при проведении химической обработки их поверхности. Наиболее перспективным направлением решения данной проблемы является введение в состав раствора химической обработки веществ (ингибиторов), спо-

собных замедлять растворение металлов, не ухудшая рабочие характеристики раствора. Применение ингибиторов по сравнению с другими методами защиты имеет такие преимущества: не требует перестройки существующей технологической схемы производства; возможно использование дешевых конструкционных материалов; улучшает санитарно-гигиенические условия труда за счет снижения выбросов токсичных газов в окружающую среду.

Повышение экологических и экономических показателей проведения процессов химической обработки поверхности металлов, учитывая годовые объемы выполняемых работ, будет сопровождаться значительным экологическим и экономическим эффектом, что предопределяет актуальность и важность исследований, направленных на поиск новых веществ, способных замедлять скорость растворения металлов при проведении химической обработки их поверхности [1–8].

Исследование механизма действия известных ингибиторов растворения металлов позволяет разработать научно обоснованные пути их синтеза и рационального применения, что может дать значительный экономический и социальный эффект.

Для предотвращения избыточного растворения металлов изделия в растворы химической обработки вводят вещества, способные замедлить скорость растворения материала изделия. Такими свойствами обладают при проведении травления поверхности изделий из стали сульфосалициловая кислота, ацетилмочевина, тиосемикарбазид [9–11]. Установлено, что только комплексное действие веществ сульфосалициловая кислота + ацетилмочевина или сульфосалициловая кислота + тиосемикарбазид позволяет существенно улучшить экологические и технологические параметры процесса. Доказано, что защитное действие веществ обусловлено адсорбцией молекул добавок на поверхности металла и на продуктах коррозии. В некоторых случаях значения адсорбции исследуемых указанных веществ выше именно на продуктах коррозии. То есть при условии, что механизм действия ингибиторов сводится к образованию защитной пленки, скорость растворения продуктов коррозии будет также замедляться, что должно привести к увеличению времени проведения процесса. Однако, как показали проведенные исследования, ввод рекомендуемых веществ в состав раствора уменьшает время проведения химической обработки поверхности, причем качество обработки не ухудшается. Этот эффект достигается, на наш взгляд, за счет влияния исследуемых веществ на интенсивность процессов взаимодействия частиц продуктов коррозии и между собой, и с поверхностью металла.

Продукты коррозии являются высокодисперсными частицами, образующими неустойчивые агрегаты за счет механического взаимодействия. Высокодисперсный состав обуславливает определенные затруднения при смачивании их поверхности водой или рабочим раствором. Жидкая фаза не способна быстро проникнуть в межчастичное пространство, что обусловлено поверхностным натяжением жидкости и наличием на частицах слоя адсорбированного воздуха, который гидрофобизирует поверхность частиц. Наличие в растворе веществ, имеющих химическое сродство с поверхностью частиц дисперсной фазы, облегчает процесс смачивания их поверхности. Адсорбционное модифицирование меняет физико-химические характеристики поверхности частиц и влияет на интенсивность взаимодействия частиц в таких системах. Изменение интенсивности взаимодействия частиц будет в той или иной степени влиять на процесс химической обработки поверхности металла. В случае диспергации продуктов коррозии, увеличения площади контакта частиц с рабочим раствором скорость их растворения увеличится,

что позволит значительно сократить непродуктивные потери кислот и металла.

Нами исследовано влияние рекомендуемых веществ (сульфосалициловая кислота, ацетилмочевина, тиосемикарбазид) и их комбинаций на агрегативную устойчивость водных суспензий оксидов железа и продуктов коррозии, значения электрокинетического потенциала частиц. Также исследовано влияние указанных веществ на интенсивность взаимодействия частиц продуктов коррозии с металлической поверхностью (железо, сталь).

Как показали проведенные исследования (табл.1), во всех случаях введение в дисперсную систему индивидуальных веществ и их комбинаций сопровождается возрастанием седиментационной устойчивости, что свидетельствует о дезагрегации частиц дисперсной фазы, их агрегатов и увеличении площади контакта продуктов коррозии с раствором химической обработки. Вероятно, учитывая неустойчивость агрегатов частиц, адсорбция указанных веществ на их поверхности сопровождается ростом расклинивающего давления. Во всех случаях полученные зависимости выходят на плато. Это свидетельствует о том, что с определенного значения концентрации добавки межмолекулярное взаимодействие между их молекулами становится преобладающим и приводит к уменьшению эффективности их действия. Эффективнее всего диспергируются оксиды железа, меньше продукты коррозии.

При комбинированном действии веществ наблюдается снижение интенсивности диспергирующего действия. В то же время именно совместное действие указанных веществ позволяет максимально замедлить скорость растворения металла и сократить образование загрязняющих веществ. Очевидно, при определенном соотношении компонентов добавок достигается оптимальный режим проведения обработки поверхности металла, при котором ингибиторы защищают металл в достаточной мере способны диспергировать продукты коррозии.

Одним из основных факторов стабилизации высокодисперсных систем модификаторами различной природы является изменение характеристик двойного электрического слоя. Потому было необходимо выяснить, как влияют модификаторы на значение электрокинетического потенциала частиц ржавчины и окалина. В микрогетерогенных системах рост электростатической составляющей расклинивающего давления является необходимым условием диспергации частиц. Нами установлено, что введение в гидросуспензию оксидов железа и продуктов коррозии ис-

Таблица 1. Влияние ингибиторов на седиментационную устойчивость и электрокинетический потенциал высокодисперсных продуктов их коррозии железа

| Концентрация добавки, кг/м ³ | Коэффициент седиментационной неустойчивости | | | Электрокинетический потенциал, мВ | | |
|---|---|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| | FeO | Fe ₂ O ₃ | продукты коррозии | FeO | Fe ₂ O ₃ | продукты коррозии |
| Сульфосалициловая кислота | | | | | | |
| 0 | 0,052 | 0,058 | 0,151 | 35,1 | 28,3 | 17,5 |
| 1 | 0,055 | 0,062 | 0,163 | 36,9 | 32,1 | 18,1 |
| 2 | 0,065 | 0,074 | 0,181 | 38,8 | 34,9 | 18,9 |
| 3 | 0,076 | 0,084 | 0,191 | 40,1 | 36,1 | 19,7 |
| 5 | 0,082 | 0,092 | 0,199 | 42,9 | 36,9 | 21,3 |
| 7,5 | 0,086 | 0,101 | 0,206 | 43,1 | 37,2 | 21,8 |
| 10 | 0,090 | 0,105 | 0,209 | 43,8 | 37,5 | 22,1 |
| Тиосемикарбазид | | | | | | |
| 0 | 0,052 | 0,058 | 0,151 | 35,1 | 28,3 | 17,5 |
| 0,2 | 0,059 | 0,067 | 0,171 | 37,2 | 34,5 | 18,8 |
| 0,4 | 0,071 | 0,081 | 0,193 | 40,1 | 37,2 | 20,2 |
| 0,6 | 0,083 | 0,092 | 0,205 | 44,5 | 39,1 | 21,7 |
| 1,0 | 0,092 | 0,102 | 0,213 | 46,3 | 41,2 | 23,9 |
| 1,5 | 0,096 | 0,107 | 0,219 | 48,1 | 42,9 | 25,2 |
| 2,0 | 0,098 | 0,112 | 0,222 | 49,2 | 43,8 | 26,1 |
| Сульфосалициловая кислота + тиосемикарбазид | | | | | | |
| 0 + 0 | 0,052 | 0,058 | 0,151 | 35,1 | 28,3 | 17,5 |
| 1 + 0,2 | 0,057 | 0,065 | 0,164 | 37,0 | 32,6 | 18,2 |
| 2 + 0,4 | 0,066 | 0,077 | 0,176 | 39,1 | 35,7 | 19,8 |
| 3 + 0,6 | 0,076 | 0,086 | 0,188 | 42,5 | 37,2 | 21,0 |
| 5 + 1 | 0,088 | 0,097 | 0,203 | 44,0 | 39,1 | 22,4 |
| 7,5 + 1,5 | 0,093 | 0,104 | 0,213 | 45,5 | 40,8 | 22,9 |
| 10 + 2 | 0,096 | 0,106 | 0,217 | 46,2 | 41,7 | 23,3 |
| Ацетилмочевина | | | | | | |
| 0 | 0,052 | 0,058 | 0,151 | 35,1 | 28,3 | 17,5 |
| 0,2 | 0,056 | 0,063 | 0,161 | 36,8 | 31,8 | 18,0 |
| 0,4 | 0,061 | 0,075 | 0,168 | 38,8 | 34,7 | 19,4 |
| 0,6 | 0,068 | 0,083 | 0,183 | 41,6 | 36,2 | 20,7 |
| 1,0 | 0,077 | 0,094 | 0,196 | 43,0 | 39,1 | 21,6 |
| 1,5 | 0,086 | 0,100 | 0,209 | 44,1 | 40,2 | 21,9 |
| 2,0 | 0,090 | 0,104 | 0,212 | 45,2 | 40,9 | 22,1 |
| Сульфосалициловая кислота + ацетилмочевина | | | | | | |
| 0 + 0 | 0,052 | 0,058 | 0,151 | 35,1 | 28,3 | 17,5 |
| 1 + 0,2 | 0,070 | 0,069 | 0,162 | 36,9 | 32,0 | 18,2 |
| 2 + 0,4 | 0,076 | 0,078 | 0,170 | 39,0 | 35,1 | 19,8 |
| 3 + 0,6 | 0,081 | 0,084 | 0,184 | 42,1 | 36,5 | 21,1 |
| 5 + 1 | 0,086 | 0,096 | 0,201 | 43,4 | 40,0 | 22,2 |
| 7,5 + 1,5 | 0,094 | 0,102 | 0,210 | 44,4 | 40,6 | 22,3 |
| 10 + 2 | 0,098 | 0,109 | 0,214 | 45,4 | 41,2 | 22,5 |

следуемых веществ приводит к росту заряда частиц дисперсной фазы (см. табл.1). Очевидно, это вызвано наличием в молекулах добавок групп, способных к диссоциации в водной среде, а также смещением плоскости скольжения в глубину раствора. При добавлении к системе

сульфосалициловой кислоты заряд частиц возрастает меньше, чем при введении ацетилмочевины или тиосемикарбазида, хотя нами установлено, что сульфосалициловая кислота является наиболее эффективным диспергирующим агентом. Вероятно, в данном случае дисперги-

Таблица 2. Влияние ингибиторов на интенсивность межчастичного взаимодействия в системе железо (сталь) — продукты коррозии

| Концентрация добавки, кг/м ³ | Коэффициент налипания | | | | | |
|---|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------|--|---------------------------|
| | Fe — FeO | Fe — Fe ₂ O ₃ | Fe — продукты коррозии | Сталь — FeO | Сталь — Fe ₂ O ₃ | Сталь — продукты коррозии |
| Сульфосалициловая кислота | | | | | | |
| 0 | 0,142 | 0,136 | 0,110 | 0,115 | 0,095 | 0,080 |
| 1 | 0,122 | 0,115 | 0,098 | 0,101 | 0,080 | 0,065 |
| 2 | 0,112 | 0,105 | 0,089 | 0,091 | 0,072 | 0,057 |
| 3 | 0,103 | 0,094 | 0,082 | 0,080 | 0,067 | 0,050 |
| 5 | 0,093 | 0,087 | 0,071 | 0,071 | 0,060 | 0,045 |
| 7,5 | 0,083 | 0,075 | 0,068 | 0,063 | 0,055 | 0,042 |
| 10 | 0,075 | 0,070 | 0,060 | 0,060 | 0,052 | 0,040 |
| Тиосемикарбазид | | | | | | |
| 0 | 0,142 | 0,136 | 0,110 | 0,115 | 0,095 | 0,080 |
| 0,2 | 0,132 | 0,121 | 0,102 | 0,106 | 0,090 | 0,073 |
| 0,4 | 0,121 | 0,115 | 0,095 | 0,098 | 0,082 | 0,071 |
| 0,6 | 0,110 | 0,105 | 0,088 | 0,090 | 0,078 | 0,069 |
| 1,0 | 0,101 | 0,096 | 0,080 | 0,086 | 0,077 | 0,067 |
| 1,5 | 0,095 | 0,090 | 0,073 | 0,083 | 0,076 | 0,066 |
| 2,0 | 0,090 | 0,085 | 0,070 | 0,081 | 0,075 | 0,065 |
| Сульфосалициловая кислота + тиосемикарбазид | | | | | | |
| 0 + 0 | 0,142 | 0,136 | 0,110 | 0,115 | 0,095 | 0,080 |
| 1 + 0,2 | 0,117 | 0,110 | 0,092 | 0,097 | 0,078 | 0,060 |
| 2 + 0,4 | 0,106 | 0,100 | 0,080 | 0,088 | 0,063 | 0,052 |
| 3 + 0,6 | 0,093 | 0,090 | 0,068 | 0,072 | 0,052 | 0,042 |
| 5 + 1 | 0,081 | 0,075 | 0,053 | 0,067 | 0,047 | 0,039 |
| 7,5 + 1,5 | 0,070 | 0,062 | 0,048 | 0,053 | 0,045 | 0,037 |
| 10 + 2 | 0,062 | 0,055 | 0,045 | 0,050 | 0,042 | 0,035 |
| Ацетилмочевина | | | | | | |
| 0 | 0,142 | 0,136 | 0,110 | 0,115 | 0,095 | 0,080 |
| 0,2 | 0,136 | 0,125 | 0,105 | 0,110 | 0,090 | 0,076 |
| 0,4 | 0,125 | 0,120 | 0,098 | 0,102 | 0,089 | 0,075 |
| 0,6 | 0,115 | 0,110 | 0,092 | 0,096 | 0,087 | 0,074 |
| 1,0 | 0,109 | 0,102 | 0,085 | 0,094 | 0,860 | 0,073 |
| 1,5 | 0,103 | 0,098 | 0,082 | 0,092 | 0,860 | 0,072 |
| 2,0 | 0,100 | 0,095 | 0,080 | 0,090 | 0,085 | 0,072 |
| Сульфосалициловая кислота + ацетилмочевина | | | | | | |
| 0 + 0 | 0,142 | 0,136 | 0,110 | 0,115 | 0,095 | 0,080 |
| 1 + 0,2 | 0,120 | 0,112 | 0,098 | 0,102 | 0,083 | 0,065 |
| 2 + 0,4 | 0,109 | 0,104 | 0,085 | 0,092 | 0,068 | 0,057 |
| 3 + 0,6 | 0,097 | 0,096 | 0,075 | 0,077 | 0,057 | 0,049 |
| 5 + 1 | 0,085 | 0,081 | 0,058 | 0,065 | 0,050 | 0,046 |
| 7,5 + 1,5 | 0,075 | 0,076 | 0,054 | 0,059 | 0,046 | 0,042 |
| 10 + 2 | 0,068 | 0,068 | 0,051 | 0,055 | 0,045 | 0,040 |

рующая способность вещества predetermined геометрическим строением молекулы. Значительные размеры молекулы predetermined эффективное расклинивающее действие.

Изменение электрокинетического потенциала может быть связано не только с адсорбцией

молекул или ионов реагента, но и с агрегацией или диспергированием частиц. В таких случаях определение различных вкладов в величину электрокинетического потенциала необходимо проводить, исходя из гранулометрического состава исследуемых систем. Проведенные иссле-

дования показали, что введение в дисперсионную среду исследуемых веществ приводит к диспергированию частиц твердой фазы за счет увеличения положительного расклинивающего давления между частицами дисперсной фазы. Вероятно, диспергирующее действие указанных веществ обусловлено электрическим фактором.

Важное значение при проведении процесса имеет влияние исследуемых веществ на энергию взаимодействия между частицами ржавчины и поверхностью металла. Как показали проведенные исследования, введение в гидросуспензию указанных веществ приводит к уменьшению интенсивности взаимодействия частиц железа (стали) и частиц оксидов железа и продуктов коррозии (табл.2). Вероятно, это вызвано увеличением заряда взаимодействующих частиц и ростом адсорбционной составляющей расклинивающего давления, имеющей в данном случае отрицательное значение. Ускорение отделения ржавчины и окарины от поверхности металла позволяет сократить время проведения процесса травления поверхности, не ухудшая качества ее обработки.

Как видно из табл.2, во всех случаях эффективный коэффициент налипания в системе сталь — продукты коррозии металла меньше, чем в системе железо — продукты коррозии металла. На наш взгляд, это вызвано большей разницей в размерах частиц сталь — продукты коррозии, чем в случае железо — продукты коррозии. Мелкая частица, попадая в поле молекулярного притяжения большей за счет общего действия молекулярных, структурных и электростатических сил образует контактный ассоциат, стабильность и стойкость которого определяется соотношением вышеприведенных сил.

Большое значение для процессов межчастичного взаимодействия имеет соотношение размеров контактирующих частиц. С увеличением размеров частиц большой фракции интенсивность межчастичного взаимодействия уменьшается, что вызвано уменьшением количества эффективных столкновений, а также ростом гидродинамического сопротивления, в результате чего мелкие частицы вместе с потоком жидкости обтекают большие.

Проведенные исследования показали, что сохранение эффективности раствора химической обработки поверхности стали достигается за счет диспергирующего действия рекомендуемых добавок на продукты коррозии. Это приводит к увеличению площади контакта между частицами оксидов и рабочим раствором и, как следствие, к увеличению скорости их растворения в кислой среде. Определены механизм дей-

ствия ингибиторов растворения металлов в растворах их химической обработки, оптимальные концентрации веществ, при которых наблюдается существенное сокращение скорости растворения металла.

Таким образом, применение рекомендуемых веществ в растворах химической обработки поверхности металлов предотвращает непродуктивное растворение металла, образование дополнительных количеств оксидов азота и сточных вод, то есть значительно повышаются экологическая безопасность и технологические показатели проведения процесса.

Список литературы

1. Анощенко И.И. О растворении железа в смеси соляной и азотной кислот // Труды III Международного конгресса коррозии металлов. — М. : Мир, 1968. — Т. 2. — С. 203–208.
2. Акользин А.П., Жуков А.П. Кислородная коррозия оборудования химических производств — М. : Химия, 1985. — 240 с.
3. Антропов Л. И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. — Киев : Техника, 1981. — 183 с.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. — М. : Металлургия, 1976. — 472 с.
5. Коррозионная стойкость оборудования химических производств : Способы защиты оборудования от коррозии : Справ. изд. / Под ред. Б.В.Строкана, А.М.Сухотина. — Л. : Химия, 1987. — 280 с.
6. Троке М., Пижетти Ж. Ингибирование кислотной коррозии цинка и железа солями фосфония // Защита металлов. — 1983. — Т. 29, № 15. — С. 717–721.
7. Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Вель М.В. Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения // Там же. — 1998. — Т. 34, № 4. — С. 378–383.
8. Сахненко М.Д. Застосування системного підходу до визначення захисної дії протикорозійних покриттів // Укр. хім. журн. — 1997. — Т. 63, № 4. — С. 101–109.
9. Водянка В.Р., Борук С.Д., Кушнір О.В. Похідні тіоамідів як інгібітори розчинення чорних та кольорових металів в агресивних середовищах // III Всеукр. конф. «Домбровські хімічні читання — 2007» : Тези доп. — Тернопіль, 2007. — С. 138.
10. Борук С.Д., Макаров А.С., Водянка В.Р. и др. Высокоэффективный раствор для очистки поверхности изделий из черных металлов от ржавчины и окарины // Экологические и ресурсосбережение. — 2007. — № 3. — С. 27–30.
11. Пат. на корис. модель 23381 Укр. Склад для травления углеродистых сталей / А.С.Макаров, В.Р.Водянка, С.Д.Борук та ін. — Зареєстровано 25 травня 2007 року.

The Interpartial Interactions Intensity in Metal and Corrosion Products System Influence on the Parameters of Steel Surface Chemical Treatment Process

Boruk S.D., Vodyanka V.R.

Chernovtzi National University

It is displayed that steel etching solution of sulfosalicylic acids, carbamide derivatives and thiosemicarbazide insertion influences on interpartial interactions intensity in metal and corrosion products system. It is established that positive wedged pressure between metal surface and rust particles is produced by adsorption process. It allows to accelerate metal surface purification. The corrosion products particles aggregates destruction multiplies the contact area of working solution and increases their dissolution efficiency.

Key words: inhibitor, absorption ability, adsorption layer density, electrokinetic potential, sedimentation and aggregate stability.

Received September 12, 2009

УДК 666.762

Влияние газовой среды на структурно-фазовые превращения в системе огнеупор — Pb (PbO)

Бирюкова А.А.¹, Тихонова Т.А.¹, Боронина А.В.¹, Оспанов Н.А.²

¹ АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

² ТОО «Корпорация Казахмыс», Балхаш (Казахстан)

Приведены результаты исследований влияния газовой среды на структурно-фазовые превращения, происходящие в системе огнеупор — Pb (PbO). Установлено, что независимо от среды обжига периклаз и магнезиальные силикаты не взаимодействуют с оксидом свинца. Шпинельные материалы разлагаются оксидом свинца с образованием новых свинецсодержащих соединений с участием полуторных оксидов и выделением оксида магния. Температурная область существования новообразованных алюминатов, ферритов и хроматов свинца различна.

Ключевые слова: огнеупор, периклаз, силикаты расплав, шлак.

Приведено результати досліджень впливу газового середовища на структурно-фазові перетворення, які відбуваються у системі вогнетрив — Pb (PbO). Встановлено, що незалежно від середовища випалювання периклаз та магнезійні силікати не взаємодіють з оксидом свинцю. Шпінельні матеріали розкладаються оксидом свинцю з утворенням нових свинецьвмісних сполук за участю полуторних оксидів та виділенням оксиду магнію. Температурна область існування новоутворених алюмінітів, феритів та хроматів свинцю різна.

Ключові слова: вогнетрив, периклаз, силікати, розплав, шлак.

Футеровка электропечи при переработке серебрястой пены электротермическим способом находится в постоянном контакте с агрессивным металлошлаковым расплавом, содержащим оксиды свинца и цинка, при одновременном

воздействии переменной среды, термических и механических напряжений.

Свинец вследствие легкоплавкости, подвижности и высокого удельного веса легко проникает в швы огнеупорной футеровки, заполняя

Фазовый состав продуктов обжига композиций с огнеупорным минералом и оксидом свинца

| Наименование материала | T _{обжига} , °C | Установленные соединения, d·10 ⁻¹⁰ нм |
|--|--------------------------|--|
| Периклаз (MgO) | 900–1000 | MgO (2,43 ⁹⁰ ; 2,103 ¹⁰⁰ ; 1,49 ¹⁰⁰), PbO _ж (3,108 ¹⁰⁰ ; 2,95 ³¹ ; 2,74 ²⁸) — мало, PbO _к (3,108 ⁸⁰ ; 2,81 ⁵⁰ ; 1,98 ¹⁴ ; 1,67; 1,54) — много |
| Mg ₂ SiO ₄ | 900 | M ₂ S (5,09 ¹⁵ ; 3,88 ⁷⁰ ; 2,45 ¹⁰⁰), PbO _ж (3,10 ¹⁰⁰ ; 2,95 ⁹⁰), PbO _к (3,10 ⁸⁰ ; 2,79 ⁵⁰ ; 1,86 ¹⁴ ; 1,63 ¹³) |
| | 1000 | PbO (3,11 ¹⁰⁰ ; 3,07 ¹⁰⁰), M ₂ S (5,10 ⁴⁰ ; 3,87 ⁴⁵ ; 2,76 ⁹⁸) |
| CaMgSiO ₄ | 1000 | PbO (3,10 ⁸⁰ ; 3,06 ⁶⁰), CMS (3,62 ¹⁵ ; 3,16 ⁺ ; 2,68 ³⁵) |
| | 1400 | PbO (3,06 ⁴), CMS (3,62 ⁵⁰ ; 2,65 ¹⁰⁰ ; 1,81 ⁵⁰ ; 1,59 ²⁵) |
| Ca ₂ SiO ₄ | 1000 | PbO (3,06 ¹⁰⁰), C ₂ S (2,75 ⁴⁰ ; 2,61 ¹⁰ ; 2,28 ⁴) |
| | 1400 | PbO (3,04 ⁴), C ₂ S (2,73 ¹⁰⁰ ; 2,61 ²⁰ ; 2,28 ¹⁰) |
| Корунд (α-Al ₂ O ₃) | 900 | Al ₂ O ₃ (3,43 ³⁰ ; 2,54 ⁶⁰ ; 2,08 ⁹⁰ ; 1,59 ¹⁰⁰ ; 1,40 ⁶⁰ ; 1,36 ⁷⁰), PbO _к (3,08 ⁸⁰ ; 2,81 ⁵⁰ ; 1,87 ¹⁴), PbO _ж (3,08 ¹⁰⁰ ; 2,93 ³¹ ; 2,37 ²⁰) |
| | 1100 | Al ₂ O ₃ (3,47 ³⁰ ; 2,64 ⁶⁰ ; 2,08 ⁹⁰ ; 1,60 ¹⁰⁰), PbO·6 Al ₂ O ₃ (4,68; 4,39; 3,24; 2,63; 2,48; 2,28; 2,11), PbO (3,06 ¹⁰⁰ ; 2,92 ³¹ ; 2,37 ²⁰), |
| | 1400 | Al ₂ O ₃ (3,43 ³⁰ ; 2,54 ⁶⁰ ; 2,08 ⁹⁰ ; 1,73; 1,59 ¹⁰⁰ ; 1,40 ⁶⁰ ; 1,39 ⁷⁰), PbO·6 Al ₂ O ₃ (4,40; 2,30), β-Al ₂ O ₃ (5,64; 2,79 ⁷ ; 2,68; 2,25; 2,14; 2,04), PbO (3,35; 3,08) — следы |
| MgAl ₂ O ₄ | 900 | MgAl ₂ O ₄ (4,66 ³⁰ ; 2,85 ⁶⁰ ; 2,43 ⁹⁰ ; 1,43 ¹⁰⁰), PbO _ж (3,07 ¹⁰⁰ ; 2,93 ³¹ ; 2,37 ²⁰), PbO _к (3,11 ⁸⁰ ; 2,79 ⁵⁰ ; 1,87 ¹⁴) |
| MgFe ₂ O ₄ | 1000 | MgFe ₂ O ₄ (4,82 ⁵ ; 2,94 ⁵⁰ ; 2,52 ¹⁰⁰ ; 2,10 ³⁷⁰ ; 1,61 ⁸⁰ ; 1,48 ¹⁰⁰), PbFe ₂ O ₉ (2,94 ⁴⁰ ; 2,75 ¹⁰⁰ ; 2,62 ⁹⁰) |
| MgCr ₂ O ₄ | 900 | MgCr ₂ O ₄ (4,85 ⁰ ; 2,49 ¹⁰⁰ ; 2,07 ⁷⁰ ; 1,46 ⁹⁰), Pb ₂ Cr ₂ O ₅ (3,07 ¹⁰⁰ ; 2,93 ³⁰ ; 2,37 ²⁰) |
| Природный хромшпинелид | 1000 | Хромшпинелид (4,74 ²⁰ ; 2,93 ²⁰ ; 2,49 ¹⁰⁰ ; 2,07 ⁵⁰ ; 1,59 ⁶⁰ ; 1,47 ⁷⁰), хроматы свинца (6,33; 4,44 ⁴⁰ ; 3,78 ¹⁰ ; 3,39; 3,35; 3,13), MgO (2,43; 2,103) |

ет поры изделий, увеличивая тем самым поверхность контакта огнеупоров с агрессивной средой, что способствует их интенсивному разрушению. Восстановительная среда в печи при плавке серебристой пены может оказывать существенное влияние на стойкость футеровки. Поэтому исследование влияния газовой среды на структурно-фазовые превращения, происходящие в системе огнеупор — Pb (PbO) с целью создания огнеупорных материалов с заданными свойствами, является важной задачей.

Для проведения экспериментов были использованы синтезированные из чистых оксидов модельные огнеупорные композиции монофазного состава (корунд — Al₂O₃, шпинели — MgAl₂O₄, MgCr₂O₄, MgFe₂O₄, силикаты — Mg₂SiO₄, CaMgSiO₄, Ca₂SiO₄), природный хромшпинелид и химически чистый оксид свинца в форме массикота. Образцы, изготовленные из тонкомолотых смесей огнеупорного материала и оксида свинца, обжигали в электропечи в воздушной и восстановительной средах в интервале температур 400–1500 °C. Восстановительную среду создавали путем обжига композиций в коксовой засыпке.

Структурно-фазовые преобразования в системе огнеупор — Pb (PbO) изучены с помощью рентгеноструктурного и микроскопического методов анализа продуктов обжига при заданной температуре, объемные изменения, происходящие при термообработке образцов, — с использованием высокотемпературного микроскопа.

При термообработке композиций, содержащих огнеупор и оксид свинца, наблюдались

структурно-фазовые изменения, связанные с полиморфным превращением оксида свинца или образованием новых низкотемпературных соединений вследствие разложения огнеупорного материала (таблица).

В процессе обжига композиции из смеси периклаза и оксида свинца в воздушной среде наблюдались изменения их окраски. При температуре 500 °C первоначальная светло-желтая окраска образцов становилась неоднородной: красноватым становился оксид свинца, белым оставался периклаз. При повышении температуры обжига вплоть до 900 °C окраска композиции постепенно изменялась от красноватой до бледно-желтой. При температурах выше 1000 °C образцы вновь становились пятнистыми, состоящими из желтых и красных участков.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (см. таблицу), продукты обжига состояли из периклаза, красной и желтой разновидностей оксида свинца. Образование новых соединений с участием огнеупорного материала не отмечено. Появление расплава свинца в образце в интервале 700–1000 °C почти не сказалось на его объеме (рис.1, кривая 1). Вероятно, образовавшийся расплав оксида свинца адсорбировался на поверхности пористых зерен периклазового компонента, что препятствовало быстрой миграции жидкой фазы из образца (рис.1, кривая 1). Однако при дальнейшем повышении температуры обжига композиции наблюдалась интенсивная возгонка свинца, вследствие чего происходило уменьшение объема

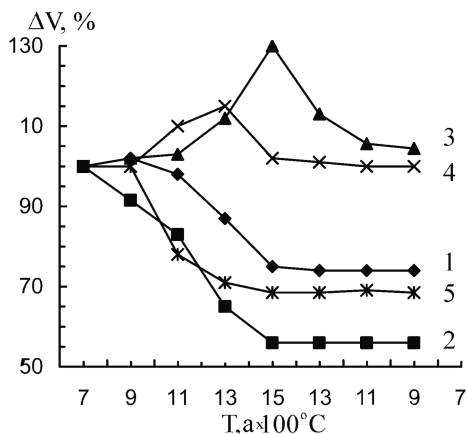


Рис.1. Изменение объема образцов при обжиге и охлаждении в высокотемпературном микроскопе композиций из PbO и оксидов: 1 – MgO; 2 – Ca₂SiO₄; 3 – Al₂O₃; 4 – MgAl₂O₄; 5 – MgCr₂O₄.

массы. Объем массы композиции при термообработке при 1500 °С составил 75 % от первоначального.

Возгонка оксида свинца происходила интенсивно с поверхности образца и более медленно из глубинных участков. Поэтому параметр кристаллической решетки периклаза в продуктах обжига композиции, состоящей из периклаза и оксида свинца, незначительно уменьшался ($4,207 \cdot 10^{-10}$ нм) и вновь повышался при возгонке свинца до $4,213 \cdot 10^{-10}$ нм.

После охлаждения образцы становились плотными со светлой окраской. Фазовый состав

продуктов обжига был представлен периклазом и оксидом свинца, в незначительном количестве возможно присутствие и окисленной формы свинца в виде Pb₂O₃ (таблица, рис.2). Оксид свинца активно реагирует на присутствие восстановителя. Например, образцы, обожженные при 700 °С в восстановительной среде, приобрели серую окраску вследствие выделения королек металла, других новообразований не наблюдалось (рис.2, кривая 2).

Синтетический форстерит не взаимодействует с оксидом свинца. В композициях, обожженных при 900 °С и выше, отмечено только присутствие исходных фаз: форстерита и оксида свинца (таблица, рис.3). Оптические свойства форстерита при термообработке композиций в интервале 500–1000 °С не изменились. Характер объемных изменений образцов из смеси форстерита и оксида свинца примерно такой же, как и с периклазом: постепенное уменьшение объема без резких перегибов, свойственных появлению новых легкоплавких фаз, однако в смесях с форстеритом объем начинает изменяться при более низкой температуре (рис.1, кривая 2). Это может быть вызвано различными причинами: наличием незначительного содержания примесей свободного кремнезема, большей плотностью кристаллов (по сравнению с кристаллами периклаза) или частичным растворением форстерита в расплаве свинца. Термообработка композиций из форстерита и оксида

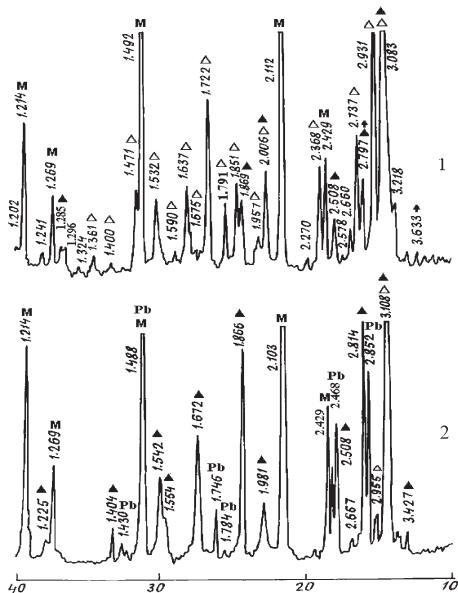


Рис.2. Дифрактограммы продуктов обжига композиции (70 % периклаз + 30 % PbO) при 900 °С в воздушной (1) и восстановительной (2) средах. Обозначения: М – периклаз; Δ (черный) – PbO (красный); Δ (желтый) – Pb₂O₃; Pb – свинец.

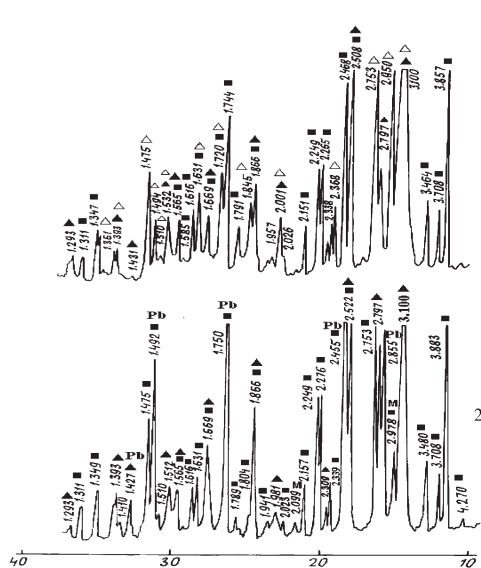


Рис.3. Дифрактограммы продуктов обжига композиции (70 % Mg₂SiO₄ + 30 % PbO) при 900 °С в воздушной (1) и восстановительной (2) средах. Обозначения: черный квадрат – Mg₂SiO₄; М – периклаз; Δ (черный) – PbO (красный); Δ (желтый) – PbO (красный); Pb – свинец.

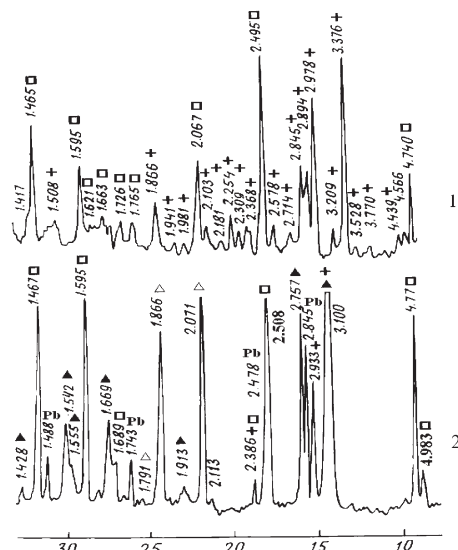


Рис.4. Дифрактограммы продуктов обжига композиции (70 % хромшпинелид + 30 % PbO) при 900 °С в воздушной (1) и восстановительной (2) средах. Обозначения: Pb – металлический свинец; Δ (черный) – PbO (красный); Δ – PbO (желтый); + – хроматы свинца.

свинца в восстановительной среде не изменяет закономерность формирования фазового состава продуктов обжига (рис.3, кривая 2). Однако, кроме указанных выше фаз, появлялся и металлический свинец ($d = 2,855; 2,455; 1,75; 1,49; 1,42$).

Расплавы свинца очень слабо или вообще не реагируют на монтчеллит и двухкальциевый силикат, так как в продуктах обжига при 1000–1400 °С композиций, содержащих монтчеллит или двухкальциевый силикат и оксид свинца, четко проявляются линии, характерные только для исходных веществ (см. таблицу).

В продуктах обжига (до 900 °С) композиции – корунд + PbO рентгенографически установлено присутствие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, желтой и красной разновидностей форм PbO (см. таблицу). При 900–1000 °С отмечено образование соединения $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 4,04; 3,08; 2,54; 2,51; 2,38; 1,70; 1,55$). Это соединение представлено мелкодисперсными анизотропными прозрачными кристаллами с показателями преломления $N_o = 1,904$, $N_e = 1,885$. При термообработке композиции корунд + PbO выше температуры 1000 °С наблюдается плавление образца и разложение $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ с образованием соединений с меньшим содержанием оксида свинца. Линии (4,40; 3,68; 3,26; 2,75; 2,48; 2,29; 2,006), появившиеся на дифрактограмме продуктов обжига при 1100 °С, могут быть отнесены к соединению $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Под микроскопом эта фаза представлена анизотропными кристаллами с показателем преломления $N > 2,12$. Имеются сведения, что $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет структуру

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, поэтому эти соединения сходны и по рентгенографическим характеристикам [1]. Однако имеющиеся между ними отличия в абсолютной величине интенсивности линий позволяют считать, что при разложении $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, образуется еще соединение типа $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащее в своем составе некоторое количество PbO. Присутствие группы линий (5,64; 2,797; 2,68; 2,25; 2,14; 2,04 и др.) на дифрактограмме продуктов обжига при 1400 °С композиции корунд + PbO говорит о том, что в пробах находится уже не $\text{PbO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, а $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. таблицу). Показатели преломления его кристаллов ($N_o = 1,686$, $N_e = 1,65$) соответствуют данным [2].

Процесс образования глинозема сопровождается ростом объема образца (рис.1, кривая 3). При повышенных температурах оксид свинца возгоняется из образцов и конечной стадией превращения является образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Иначе происходят процессы минералообразования в композициях, состоящих из магнезиальных шпинелей и оксида свинца.

Если полторные оксиды входят в состав шпинельных соединений, то взаимодействие их с оксидом свинца несколько затрудняется.

При термообработке композиций из смеси MgAl_2O_4 и PbO при температуре 900 °С в воздушной восстановительной среде, на подставку вытекает жидкая фаза, соответствующая PbO или Pb, при этом усадки образцов не наблюдалось. Фазовый состав продуктов обжига представлен шпинелью, желтой и красной формой оксида свинца и некоторым количеством периклаза (см. таблицу). В интервале 900–1300 °С наблюдалось увеличение объема образца (рис.1, кривая 4), что указывало на разложение шпинели с образованием, по всей вероятности, алюминатов свинца и оксида магния.

Микроскопический анализ показал наличие на поверхности зерен продуктов обжига коллоидных образований, являющихся, очевидно, признаком адсорбции катионов свинца шпинелью и доказывающих начальное взаимодействие контактирующих компонентов, которое не успело проявиться в полной мере вследствие быстрой миграции жидкой фазы из образца на подставку. Параметр кристаллической решетки шпинели в продукте обжига незначительно понижался (8,074), по сравнению с параметром исходного продукта (8,083).

В композициях, содержащих магнезиоферрит и оксид свинца, было установлено присутствие шпинели с повышенным значением параметра кристаллической решетки (8,374), на дифрактограммах в отдельных пробах отмечены слабые линии (3,43; 2,89; 2,76; 2,62; 2,23; 1,95), ко-

торые можно отнести к железистосвинцовым соединениям, появившимся в результате разложения магнезиоферрита. Подтверждением данного факта может служить присутствие на дифрактограмме продуктов обжига линий (2,42; 2,103; 1,484), соответствующих свободному оксиду магния.

Магнезиохромит легко взаимодействует с PbO. Резкие изменения объема образца наблюдались при термообработке композиций в интервале 900–1100 °С (рис.1, кривая 5). Понижение объема связано с миграцией новообразованных легкоплавких хроматов свинца и уплотнением структуры образца.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при взаимодействии хромистой шпинели с PbO образуются хроматы свинца (см. таблицу). Процесс протекает и в смесях оксида свинца с природным хромшпинелидом или с периклазохромитовым огнеупором (рис.4). Образующиеся хроматы свинца отличались под микроскопом красной или желтовато-красной окраской кристаллов.

Наибольшее количество хроматов образовывалось при 1000 °С, выше этой температуры они разлагались, и оксид хрома снова входил в состав шпинелей.

Восстановительная среда обжига не изменяет закономерности процессов минералообразования в системе шпинель-PbO. В восстановительных условиях также отмечены реакции взаимодействия всех вышеперечисленных шпинельных материалов с оксидом свинца, однако легко появлялся и металлический свинец (рис.4, кривая 2).

Природные и сложные хромшпинелиды, входящие в состав магнезиальных огнеупоров, подвергаются разрушению еще в большей сте-

пени. Это подтверждается экспериментальными данными.

На дифрактограммах продуктов обжига смеси периклазо-шпинелидного огнеупора и оксида свинца, выявлены линии (6,33; 4,44; 3,78; 3,39; 3,23; 3,13), принадлежащие хроматам свинца.

Таким образом, исследование влияния газовой среды на структурно-фазовые превращения, происходящие в системе огнеупор — Pb (PbO), показало, что независимо от среды обжига до 900 °С периклаз и магнезиальные силикаты не взаимодействуют с оксидом свинца.

Корунд взаимодействует с оксидом свинца с образованием алюминатов свинца с различным соотношением оксидов алюминия и свинца в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры термообработки композиций.

Шпинельные материалы разлагаются оксидом свинца с образованием новых свинецсодержащих соединений с участием полуторных оксидов и выделением оксида магния. Температурная область существования новообразованных алюминатов, ферритов и хроматов свинца различна.

Список литературы

1. Chast A.B., Wolten G.M. Aluminium and gallium analogs of magnetoplumbite // J. Amer. Ceram. Soc. — 1965. — Vol. 48, № 5.
2. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. — М.: Мир, 1967. — 526 с.

Поступила в редакцию 28.09.09

The Influence Gas Environment on Structural and Phase Transformations in Refractory Brick System — Pb (PbO)

Birjukova A.A.¹, Tikhonova T.A.¹, Boronina A.V.¹, Ospanov N.A.²

¹ JSC «Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy and Ores Benefication», Almaty, Kazakhstan

² TSC «Kazahmys Corporation», Balhash, Kazakhstan

The results of investigations of gas medium influence on structural - phase transformations in system refractory brick — Pb (PbO) are conducted. It is established that independently from baking medium periclase and magnesia silicates do not react lead oxide. Spinel materials are decomposed by lead oxide with new lead-containing compounds formation with sesquialteral oxides participation and magnesium oxide extraction. Temperature existence area of neogenic aluminates, ferrites and lead chromates is variant.

Key words: refractory brick, periclase, silicates, melt, slag.

Received September 28, 2009

Применение экологически безопасного наноразмерного активатора сфалерита при флотации полиметаллической руды

**Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В.,
Калиева Р.С., Кайржанова Н.С., Сулейменова У.Я.**

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

Получен новый экологически безопасный селективный активатор для флотации медно-свинцово-цинковых руд — наноразмерный оксигидроксид меди. Данный активатор позволяет полностью заменить в цинковой флотации медный купорос. Использование оксигидроксида меди при цинковой флотации обеспечивает прирост содержания цинка в цинковом концентрате на 19 %, при этом расход реагента снижается в 4 раза.

Ключевые слова: наноразмерный активатор, оксигидроксид меди, полиметаллическая руда, цинковый концентрат.

Одержано новий екологічно безпечний селективний активатор для флотації мідно-свинцево-цинкових руд — нанорозмірний оксигідроксид міді. Даний активатор дає змогу повністю замінити у цинковій флотації мідний купорос. Використання оксигідроксиду міді при цинковій флотації забезпечує приріст вмісту цинку у цинковому концентраті на 19 %, при цьому витрати реагенту знижуються у 4 рази.

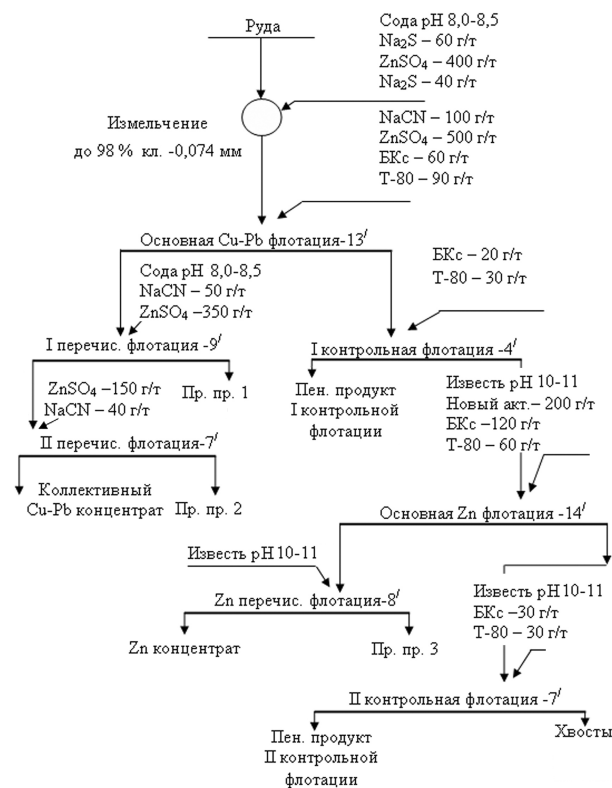
Ключові слова: нанорозмірний активатор, оксигідроксид міді, поліметалічна руда, цинковий концентрат.

Полиметаллические руды — очень сложный объект обогащения, что обусловлено тесным взаимопроращением полезных компонентов и минералов пустой породы друг в друга. Основными полезными минералами таких руд являются халькопирит, галенит и сфалерит.

Известен способ обогащения медно-цинковых руд по схеме прямой селективной флотации. Из хвостов медной флотации после активации сфалерита медным купоросом получают цинковый концентрат. Такая схема применяется при флотации медно-цинковых вкрапленных и сплошных руд, в которых медные минералы представлены в основном халькопиритом, а сфалерит не активирован ионами меди. Такая флотация применялась на Сибайской фабрике (СССР), фабриках «Руттен», «Фокс», «Экстол» и «Квемонт» (Канада), а также на фабриках Финляндии и Норвегии [1, 2]. Основными недостатками способа являются недостаточно высокое содержание цинка в цинковом концентрате и значительный расход активатора (до 800 г/т) при цинковой флотации [3].

В связи с этим создание и использование наноразмерных экологически безопасных селективных активаторов дешевого неорганического происхождения взамен базовых реагентов является актуальной задачей. Использование новых наноразмерных реагентов взамен токсичных реагентов (цианидов) обеспечит получение высококачественных кондиционных концентратов.

Использование экологически безопасных селективных активаторов дешевого неорганического



Технологическая схема флотации полиметаллической руды.

Результаты флотации полиметаллической руды Артемьевского месторождения с применением медного купороса и нового наноразмерного активатора

| Наименование продукта | Выход, % | Содержание, % | | | | Извлечение, % | | | |
|--|----------|---------------|------|-------|------|---------------|------|------|------|
| | | Cu | Pb | Zn | Fe | Cu | Pb | Zn | Fe |
| Образец № 1, расход нового активатора 400 г/т | | | | | | | | | |
| Zn концентрат | 15,0 | 2,65 | 4,8 | 45,8 | 7,8 | 53,7 | 58,5 | 87,7 | 14,6 |
| Пр.пр. 3 | 13,3 | 1,0 | 2,0 | 3,4 | 12,1 | 17,9 | 21,6 | 5,8 | 20,1 |
| Пен. контр. | 7,9 | 1,1 | 2,3 | 2,45 | 23,4 | 11,7 | 14,8 | 2,5 | 23,1 |
| Хвосты | 63,8 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 5,4 | 16,7 | 5,1 | 4,0 | 42,2 |
| Хв. Cu-Pb фл. | 100 | 0,74 | 1,23 | 7,83 | 8,0 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Образец № 2, расход нового активатора 200 г/т | | | | | | | | | |
| Zn концентрат | 10,5 | 0,8 | 1,5 | 52,7 | 4,95 | 19,1 | 40,4 | 87,8 | 7,3 |
| Пр.пр. 3 | 10,4 | 0,3 | 0,5 | 1,95 | 8,5 | 7,1 | 13,3 | 3,2 | 12,5 |
| Пен. контр. | 3,7 | 0,6 | 1,0 | 3,4 | 9,9 | 5,0 | 9,5 | 2,0 | 5,2 |
| Хвосты | 75,4 | 0,4 | 0,2 | 0,6 | 7,0 | 68,8 | 36,8 | 7,0 | 75,0 |
| Хв. Cu-Pb фл. | 100 | 0,44 | 0,39 | 6,3 | 7,05 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Образец № 3, расход нового активатора 100 г/т | | | | | | | | | |
| Zn концентрат | 7,7 | 0,75 | 1,3 | 51,0 | 4,97 | 41,3 | 31,3 | 80,1 | 5,7 |
| Пр.пр. 3 | 6,9 | 0,36 | 1,0 | 12,25 | 9,2 | 17,7 | 21,5 | 17,3 | 9,4 |
| Пен. контр. | 2,7 | 0,64 | 1,8 | 2,8 | 7,8 | 12,3 | 15,2 | 1,5 | 3,1 |
| Хвосты | 82,7 | 0,05 | 0,13 | 0,1 | 6,6 | 28,7 | 32,0 | 1,1 | 81,8 |
| Хв. Cu-Pb фл. | 100 | 0,14 | 0,32 | 4,9 | 6,7 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Образец № 4, с активатором CuSO ₄ 800 г/т | | | | | | | | | |
| Zn концентрат | 14,9 | 0,93 | 1,6 | 33,85 | 12,3 | 46,1 | 56,7 | 91,2 | 25,9 |
| Пр.пр. 3 | 7,3 | 0,31 | 0,41 | 0,48 | 8,86 | 7,5 | 7,1 | 0,6 | 9,1 |
| Пен. контр. 2 | 5,6 | 0,68 | 1,42 | 1,94 | 19,5 | 12,7 | 18,9 | 1,9 | 15,4 |
| Хвосты | 72,2 | 0,15 | 0,1 | 0,48 | 4,87 | 33,7 | 17,3 | 6,3 | 49,6 |
| Хв. Cu-Pb фл. | 100 | 0,3 | 0,42 | 5,53 | 7,08 | 100 | 100 | 100 | 100 |

ского происхождения при флотации медно-свинцово-цинковых руд позволяет полностью заменить в цинковой флотации традиционный активатор, медный купорос, на новый активатор — оксигидроксид меди, в результате чего получается цинковый концентрат более высокого качества с меньшим расходом реагента. Активатор оксигидроксид меди ранее во флотационном обогащении полиметаллических руд не применялся. Получают его методом химической конденсации из растворов солей меди.

На основании проведенных исследований найден оптимальный способ получения наноразмерного активатора на основе оксигидроксида меди (II). Рентгенофазовым анализом и методом ИК-спектроскопии установлено, что такой активатор находится в разных формах, в основном в виде биядерных комплексов [4–6]. Активность оксигидроксида меди объясняется электростатическим притяжением положительно заряженных частиц к отрицательно заряженному минералу, сфалериту, с образованием наноразмерных адсорбционных слоев и закрепления

ем в кинетическом режиме наноразмерного активатора на поверхности минерала сфалерита.

Этот процесс аналогичен процессу изотермической возгонки (испарения) малых капель и конденсации пара на более крупных, что объясняется капиллярным явлением. Для твердых частиц «испарение» представляет собой растворение (поверхностных молекул) мелких частиц. С уменьшением размеров частиц доля таких поверхностных молекул возрастает. В результате происходит диффузия малых частиц с «растворенными» молекулами у поверхности к макрочастицам (крупным), имеющим изоморфную с мелкими частицами структуру. Идет как бы поглощение (коагуляция) мелких частиц крупными. Этот эффект усиливается в движущейся среде, когда среда обтекает крупную частицу, но радиус сечения захвата мелких частиц больше, что способствует их сближению с крупными частицами.

Проведены исследования по определению оптимальных условий селективной флотации полиметаллической руды Артемьевского место-

рождения, содержащей такие основные компоненты, % (мас.): медь — 1,3–1,7; свинец — 2,3–2,8; цинк — 6,9–7,3, с использованием наноразмерного активатора цинковых минералов оксигидроксида меди в сравнении с общепринятым активатором медным купоросом. Исходную руду измельчали в лабораторной шаровой мельнице до 98 % кл. — 74 мкм.

На рисунке показана технологическая схема и реагентный режим флотации полиметаллической руды Артемьевского месторождения с применением нового наноразмерного активатора оксигидроксида меди. Она включает в себя основную медно-свинцовую флотацию с депрессией цинковых минералов, контрольную медно-свинцовую флотацию, две перерезки коллективного медно-свинцового концентрата, основную и контрольную цинковые флотации, одну перерезку цинкового концентрата. Расход медного купороса в базовом опыте составлял 800 г/т руды. Расход нового наноразмерного активатора менялся от 100 до 400 г/т.

Из таблицы видно, что при расходе нового наноразмерного активатора оксигидроксида меди 200 г/т в основном цикле цинковой флотации качество цинкового концентрата повышается, содержание цинка составляет 52,7%, меди — 0,8 %, свинца — 1,5 %.

Использование более активного оксигидроксида меди при цинковой флотации обеспечивает прирост содержания цинка в цинковом концентрате на 18,85 %, при этом расход реагента снижается в 4 раза, а в случае примене-

ния традиционного активатора медного купороса полученный цинковый концентрат содержит 33,85 % цинка при извлечении его 91,2 %, меди — 0,93 %, свинца — 1,6 %.

Таким образом, полученные результаты с использованием экологически безопасных селективных активаторов дешевого неорганического происхождения при флотации полиметаллических руд показали возможность замены в цинковой флотации традиционного активатора, медного купороса, на новый активатор — оксигидроксид меди, что позволяет получить цинковый концентрат более высокого качества с экономичным расходом используемого реагента.

Список литературы

1. Польшкин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных металлов. — М.: Недра, 1983. — С. 66–68.
2. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. — М.: Недра, 1993. — 414 с.
3. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. — М.: Недра, 1981. — С. 288–289.
4. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. — 310 с.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. — 336 с.
6. Carnes C.L., Klabunde K.J. // *Langmuir*. — 2000. — Vol. 16. — P. 3764–3772.

Поступила в редакцию 28.09.09

Ecologically Safe Nanosized Sphalerite Activator Application for Polymetallic Ores Flotation

*Tusupbaev N.K., Semushkina L.V.,
Kalieva R.S., Kairzhanova N.S., Suleimenova U.Ya.*

*JSC «Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy
and Ores Benefication», Almaty, Kazakhstan*

The new ecologically safe selective activator — nanosized copper oxyhydroxide for copper-zinc-lead ores flotation is synthesized. The activator completely substitutes copper sulfate in zinc flotation process. The application of copper oxyhydroxide for zinc flotation process increases the zinc content in zinc concentrate at 19%. At the same time the activator consumption is reduced in 4 times.

Key words: nanosized activator, copper oxyhydroxide, polymetallic ore, zinc concentrate.

Received September 28, 2009