*Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.*

# СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАФТЕНАТА МАГНИЯ

*Г. В. Иллювиева, М. Г. Татарская, А. Фуад Таха*

Ионы магния наряду с другими неизбежными примесями, как правило, содержатся в растворах, получаемых при гидрометаллургическом переделе рудного сырья и в водной части флотационной пульпы. Представляет интерес выяснение состава и свойств соединений, образуемых ионами магния с нафтеновой кислотой, возможность использования которой для экстракции цветных металлов из растворов и флотации некоторых несульфидных минералов установлена многими исследованиями [3, 7—10].

Использование нафтеновой кислоты в качестве экстрагента неизбежно связано с применением растворителей, влияние которых на процесс экстракции и состав экстрагирующихся соединений может быть весьма разнообразным [2, 6].

В настоящей работе исследован состав нафтената магния, получающегося при экстракции с использованием в качестве растворителей углеводородов (додекана, керосина, бензола), галогенопроизводных (хлороформа, хлорбензола), спирта (октилового) и нитросоединений (нитробензола). В соответствии с возможными условиями технологического процесса экстракции или флотации равновесная водная фаза имеет различную щелочность [3, 4].

**Определение состава нафтената магния.** Экстракцию магния осуществляли из 0,95 н. водного раствора сульфата однонормальным раствором нафтеновой кислоты, взятой с 20-процентным избытком против стехиометрического количества. Необходимое значение pH равновесной водной фазы создавали

4 н. раствором едкого натра. Перемешивание производили встряхиванием в делительной воронке в течение 5 *мин*, что обеспечивало постоянство значений pH равновесной водной фазы. После разделения фазы фильтровали через сухой бумажный фильтр и анализировали на содержание магния трилонометрическим методом. Кроме того определяли величину pH равновесной водной фазы с помощью стеклянного электрода и потенциометра ЛПМ-60. В органической фазе определяли общее содержание нафтеновой кислоты и ее соли, а также содержание свободной нафтеновой кислоты и гидроксильных групп. Для этого использовали метод потенциометрического титрования в среде диэтиламина раствором едкого кали в метаноле [5].

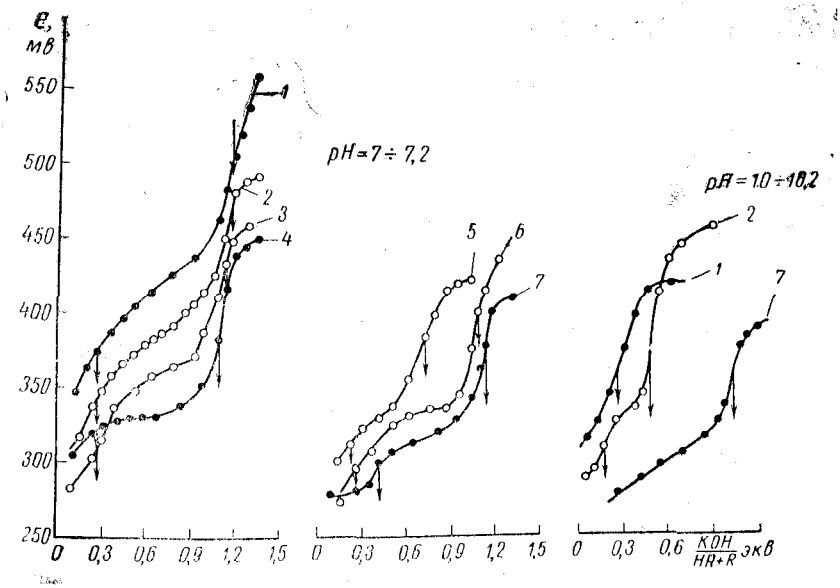



Рис. 1. Потенциометрическое титрование нафтената магния раствором КОН в метиловом спирте:

*1* — керосин; *2* — додекан; *3* — бензол; *4* — октиловый спирт; *5* — нитробензол; *6* — хлорбензол, *7* — хлороформ

Содержание свободной нафтеновой кислоты определяется по первому излому потенциометрической кривой, а общее содержание кислоты и ее соли — по второму излому (рис. 1).

Таблица 1

**Экстракция магния из водного раствора нафтеновой кислотой**

| Растворитель нафтеновой кислоты | Свойства растворителя: Диэлектрическая постоянная | Дипольный момент, единица Дебая | Взаимная растворимость при 20°С, %: растворитель в воде | вода в растворителе | pH равновесной водной фазы | Внешний вид органической фазы | Извлечение ** $Mg^{2+}$ | Концентрации, *г-экв/л*: $(HR + R^-)_{общ}$ | $(HR)_{своб}$ | $Mg^{2+}$ | $(HR)_{связ} + R^-$ | $(HR)_{связ}$ | $OH^-$ | Состав экстрагированного соединения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Керосин | — | 0 | Не раств. | — | 7,0—7,2 | Прозрачный гомогенный раствор | 44 | 1,14 | 0,26 | 0,42 | 0,88 | 0,46 | — | $MgR_2$ 2,2HR |
| Додекан | 2 | 0 | То же | — | | | 48 | 1,14 | 0,28 | 0,46 | 0,86 | 0,40 | — | $MgR_2$ 1,8HR |
| Бензол | 2,27 | 0 | 0,08 | 0,06 | | | 44 | 1,08 | 0,28 | 0,42 | 0,80 | 0,38 | — | $MgR_2$ 1,8HR |
| Октиловый спирт | 9,85 | 1,65 | 0,05 | — | | | 42 | 1,08 | 0,29 | 0,40 | 0,79 | 0,39 | — | $MgR_2$ 2,5HR |
| Хлороформ | 4,8 | 1,86 | 0,80 | 0,97 | | | 41 | 1,15 | 0,42 | 0,39 | 0,73 | 0,34 | — | $MgR_2$ 1,8HR |
| Хлорбензол | 5,5 | 1,6 | 0,04 | 0,04 | | | 41 | 1,09 | 0,28 | 0,36 | 0,81 | 0,45 | — | $MgR_2$ 2,5HR |
| Нитробензол* | 34,8 | 4,23 | 0,21 | 0,022 | | Раствор и густой сироп | 40 | 0,77 | 0,26 | 0,10 | 0,51 | 0,41 | — | $MgR_2$ 8,2HR |
| Керосин* | — | — | — | — | 9,0—9,2 | Раствор и густая масса | 86 | — | — | — | — | — | — | — |
| То же* | — | — | — | — | 10—10,2 | | 95 | 0,28 | Нет | 0,43 | 0,28 | — | 0,15 | $Mg_3(OH)_2R_4$ |
| Додекан* | — | — | — | — | 10,0—10,2 | | 87 | 0,51 | 0,20 | 0,47 | 0,31 | — | 0,16 | $Mg_3(OH)_2R_4$ |
| Хлороформ | — | — | — | — | 10—10,2 | Прозрачный гомогенный раствор | 92 | 1,05 | Нет | 0,53 | 1,05 | — | 0,48 | $Mg_3(OH)_2R_4$ |

* Анализировался только раствор.

** Вычислено по содержанию магния в водной фазе.

Концентрацию связанной нафтеновой кислоты грамм-эквивалент на 1 *л* (сольват или кислая соль) и гидроксильных групп определяли расчетом

$$[HR]_{связ} = [HR + R^-]_{общ} - [HR]_{своб} - [Mg^{2+}]_{орг},$$

$$[OH^-]_{орг} = [Mg^{2+}]_{орг} + [HR]_{своб} - [HR + R^-]_{общ}.$$

При наличии связанной нафтеновой кислоты предполагали образование кислой или сольватированной средней соли, при наличии гидроксильных групп — основной соли (табл. 1). При pH равновесной водной фазы равном 7,0—7,2 и эквивалентном количестве нафтеновой кислоты из водного раствора извлекается 40—50% магния независимо от природы растворителя. Получающаяся органическая фаза во всех растворителях, кроме нитробензола, гомогенна, представляет собой легкоподвижную прозрачную жидкость. Состав экстрагированного соединения соответствует формуле $MgR_22HR$ или $Mg(HR_2)_2$.

При использовании нитробензола образуется третья фаза в виде густой вязкой массы, в которой содержание магния значительно выше, чем в подвижной органической фазе. Состав соединения в жидкой фазе выражается формулой $MgR_28HR$.

Повышение pH равновесной водной фазы до 10 обеспечивает практически полную экстракцию магния (95%), но характер органических фаз в зависимости от растворителя оказывается различным. Однородной и подвижной органическая фаза остается только при использовании хлороформа, причем состав экстрагированного соединения выражается формулой $Mg_3(OH)_2R_4$. Когда растворителем являются углеводороды (додекан, керосин), органическая фаза — густая масса, из которой при отстаивании отделяется жидкий прозрачный раствор, содержащий основную соль такого же состава, как и в хлороформе. Растворимость ее в углеводородах, по-видимому, значительно ниже, чем в хлороформе.

Таким образом, состав экстрагированного соединения не зависит от природы исследованных растворителей при достаточной растворимости в них нафтената, а определяется в первую очередь щелочностью равновесной водной фазы.

**Влияние ионов магния на флотацию некоторых несульфидных минералов нафтеновой кислотой.** Опыты флотации проводили в модифицированной трубке Халлимонда [1] при постоянном расходе воздуха (2 *мл/мин*). Продолжительность флотации 3 *мин*. Для флотации использовали класс крупности — 100 ÷ 50 μ. Собиратель — водный раствор нафтената нат-

рия концентрацией 20 *мг/л*. Необходимое значение pH водной фазы создавали добавлением соляной кислоты или едкого натра.

Минералогическим анализом во всех образцах карбонатов обнаружены только единичные свободные зерна кварца (табл. 2).

Таблица 2

**Использованные минералы**

| Минерал | Месторождение | Содержание, % | | | | | Чистота минерала, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | MgO | CaO | BaO | $SiO_2$ | Нерастворимый в HCl остаток | |
| Барит | Бакальское | 0,06 | 0,15 | 57,5 | 8,63 | — | 87,5 |
| Кальцит | Уральское | — | 54,11 | — | — | 0,83 | 96,7 |
| Магнезит | Саткинское | 44,57 | — | — | — | 1,45 | 93,5 |
| Доломит | Никитовское | 19,45 | 29,51 | — | — | 3,33 | 93,7 |

Наиболее детально исследована флотация барита. Он практически полностью извлекается нафтенатом натрия в широком диапазоне значений pH (рис. 2). Пузырьки воздуха очень нагружены и минерализованы главным образом в кормовой части (визуальные наблюдения), что указывает на высокую степень гидрофобизации зерен минерала. Последнее подтверждается образованием флокул, которые частично выносятся пузырьками воздуха, а частично разрушаются при подъеме. Аналогичные явления наблюдаются и при флотации кальцита, магнезита, доломита. Наиболее прочные флокулы образуют зерна доломита, что понижает его извлечение в пену (рис. 2).

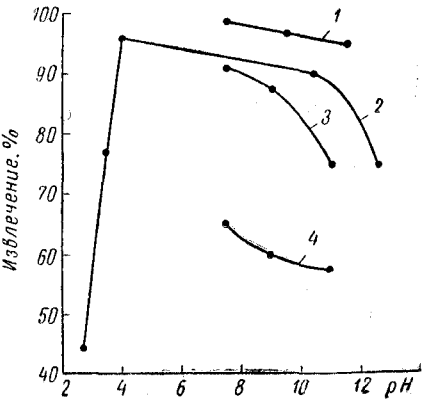



Рис. 2. Флотация минералов нафтенатом натрия:

*1* — кальцит; *2* — барит; *3* — магнезит; *4* — доломит

Извлечение минералов при флотации согласуется с данными по относительной растворимости образуемых ими солей карбоновых кислот. Так, произведение растворимости олеатов металлов имеет следующие значения: кальция $4 \cdot 10^{-13}$, бария $1{,}3 \cdot 10^{-12}$, магния $1{,}6 \cdot 10^{-11}$. Можно предположить, что растворимость нафтенатов металлов изменяется в той же последовательности. Введение ионов магния в нейтральную или слабо щелочную среду резко понижает извлечение всех минералов в пенный продукт (рис. 3). Это обусловлено образованием прочных флокул минеральных зерен и налипанием их на мешалку,

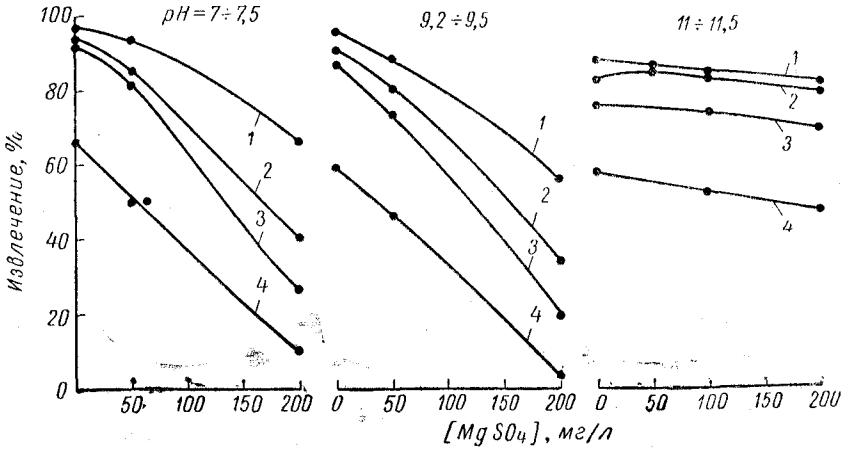



Рис. 3. Влияние $MgSO_4$ на флотацию минералов нафтенатом натрия:
*1* — кальцит; *2* — барит; *3* — магнезит; *4* — доломит

стенки и дно аппарата. При высокой щелочности пульпы (pH = 11,0—11,5) введение ионов магния практически не влияет на показатели флотации, которые остаются достаточно высокими. Сравнение полученных результатов с данными о составе нафтенатов магния при различных значениях pH показывает, что влияние магния на флотируемость минералов нафтенатами обусловлено характером образуемых им соединений. Наиболее прочную флокуляцию вызывают нафтенаты магния, содержащие избыток нафтеновой кислоты (pH = 7,0÷9,0), тогда как основные соли не обладают таким свойством. Низкая флотируемость доломита, обусловленная образованием прочных флокул, по-видимому, объясняется сравнительно высокой

растворимостью минерала, обеспечивающей возможность появления нафтената магния в пульпе.

В то же время отсутствие заметной флокуляции магнезита при любом значении pH без введения ионов магния в пульпу свидетельствует о прочности закрепления собирателя на поверхности минерала и еще раз указывает на отличие свойств поверхностных соединений.

## Выводы

1. При экстракции магния из водного раствора эквивалентным количеством нафтеновой кислоты влияние растворителя сказывается только в случае различной растворимости в нем нафтената. Если растворимость достаточно велика, то природа исследованных растворителей не влияет на степень и состав продукта экстракции.

2. На степень экстракции магния и состав экстрагирующегося соединения определяющее влияние оказывает pH равновесной водной фазы: при pH=7 экстрагируется соль состава $MgR_2 2HR$ или $Mg(HR_2)_2$, причем извлекается около 45% металла. При pH=10 экстракция протекает практически полностью с образованием основной соли состава $Mg_3(OH)_2R_4$.

3. Кислые соли магния одинаково хорошо растворимы в углеводородах, спирте и галогенопроизводных, тогда как основные соли хорошо растворимы только в хлороформе. Полная экстракция магния эквивалентным количеством экстрагента с образованием жидких однородных органических фаз осуществима только при использовании хлороформа в качестве растворителя.

4. Присутствие ионов магния в водной части пульпы препятствует флотации кальцита, барита, магнезита и доломита нафтенатом натрия в нейтральной и слабощелочной средах (pH=7,0 ÷ 9,0), что обусловлено образованием самостоятельной фазы нафтената магния, обладающего высокой вязкостью. Основные соли магния, образующиеся при высокой щелочности (pH>10), не нарушают флотации этих минералов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Долженкова А. Н., Стрельцин Г. С. Изменение дзета-потенциала кварца в присутствии модификаторов и катионных собирателей. Тр. ин-та Механобр, вып. 131, 1962.

2. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. Изд-во Наука, 1968.

3. Иллювиева Г. В. Экстракционные свойства нафтеновых кислот. Зап. ЛГИ, т. XLVI, вып. 3, 1966.

4. Иллювиева Г. В., Фуад Таха А. Влияние шламов и растворимых солей на флотацию железных руд месторождения Габель-Гораби. Обогащение руд, № 1, 1968.

5. Иллювиева Г. В. и др. Исследование гетерогенных ионообменных реакций с участием солей карбоновых кислот и изучение состава экстрагирующихся соединений. Тезисы доклада на конференции по химии экстракции. ГОХИ АН СССР. М., 1969.

6. Стары И. Экстракция хелатов. Изд-во Мир, 1966.

7. Эйгелес М. А. Основы флотации несульфидных минералов. Изд-во Недра, 1964.

8. Fletcher A. W. Britich patent, 22263/59, 29/VI, 1959; 915428, 9/1, 1963.

9. Fletcher A. W., Flett D. S. J. Appl. Chem., v. 14, № 6, 1964.

10. Olteanu M., Mira E., Moldavan J. Rev. chim. Bucharest, 14, 1963.