

**СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА
ФЛОТАЦИОННОГО РЕАГЕНТА С ЕГО СОБИРАТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

С. А. Кондратьев, Д. В. Семьянова

*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,
Email: kondr@misd.ru, Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

Рассматриваются особенности строения углеводородного фрагмента флотационных реагентов-собирателей для несulfидных минералов, показавших высокое извлечение полезного компонента. Внедрение атомов азота или кислорода в молекулу собирателя снижает гидрофобность покрытия минеральной поверхности. Уменьшение свободной поверхностной энергии на границе раздела “минерал–жидкость” в термодинамической постановке задачи о формировании флотационного агрегата снижает вероятность его образования. Причины повышения собирательных свойств флотационного реагента, содержащего в углеводородном фрагменте полярные группы, раскрываются на основе механизма работы физически сорбируемых реагентов-собирателей, кинетики образования флотационного агрегата. Кинетический подход к описанию элементарного акта флотации показал функциональное назначение электроотрицательных атомов кислорода и азота в углеводородной цепи молекулы собирателя. Установлена причина предпочтительного введения атомов азота или кислорода в углеводородный фрагмент молекулы собирателя вблизи гидрофильной группы. Высокое поверхностное давление и скорость растекания пленки реагента обусловлены развитым углеводородным фрагментом молекул собирателя, необходимой его концентрацией на минеральной поверхности и высоким поверхностным натяжением применяемых во флотации пузырьков.

Оксигидрильные и катионные реагенты-собиратели, структура и состав углеводородного радикала

DOI: 10.15372/FTPRI20180616

Для получения высококачественных апатитовых концентратов с малым содержанием силикатов, карбонатов (доломита и кальцита) применяются карбоновые кислоты, алкилсаркозинаты, сульфосукцинаты и другие собиратели. Указанные собиратели содержат в своем углеводородном фрагменте атомы, способные организовать водородную связь с молекулами воды. Наиболее распространенный метод в производстве концентратов железа — катионная флотация кварца. Эфирные амины, содержащие атом кислорода в углеводородном радикале, также показали высокие собирательные свойства. Цель работы — раскрыть причины высоких собирательных свойств реагентов с углеводородными радикалами, содержащими гидрофильные атомы и группы атомов.

Рицинолевая кислота (12-гидрокси-9-цис-октадеценовая кислота). Наиболее полные исследования степени ненасыщенности жирных кислот на их собирательные свойства выполнены в [1]. Установлены их высокие собирательные свойства. Авторы использовали чистую линоленовую

кислоту и подтвердили правило Хукки и Вартиайнена о возрастании флотационной активности кислот с увеличением ненасыщенности углеводородного радикала [2]. Показано, что линоленовая кислота обладает лучшими собирательными качествами в сравнении с олеиновой и линолевой кислотами. Наиболее эффективной из исследованных кислот является рицинолевая кислота с гидроксильной группой в углеводородном фрагменте: $\{H(CH_2)_6CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_nCOOH$ (рис. 1).

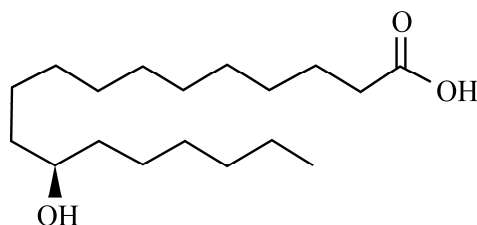


Рис. 1. Структурная формула рицинолевой кислоты

В [3] также подтверждено правило Хукки и Вартиайнена и изучены собирательные свойства рицинолевой кислоты. Флотация кальцита выполнялась в трубке Халлимонта мылами карбоновых кислот: стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и рицинолевой. Установлено, что натриевая соль рицинолевой кислоты обладает повышенной флотационной активностью (рис. 2). Ее собирательные свойства практически не уступают собирательным свойствам олеата натрия. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) молекул олеиновой кислоты равен 2.45, а олеат-иона — 19.45 [4]. ГЛБ ионно-молекулярных ассоциатов составляет 10.95, что указывает на некоторую гидрофильность собирателя.

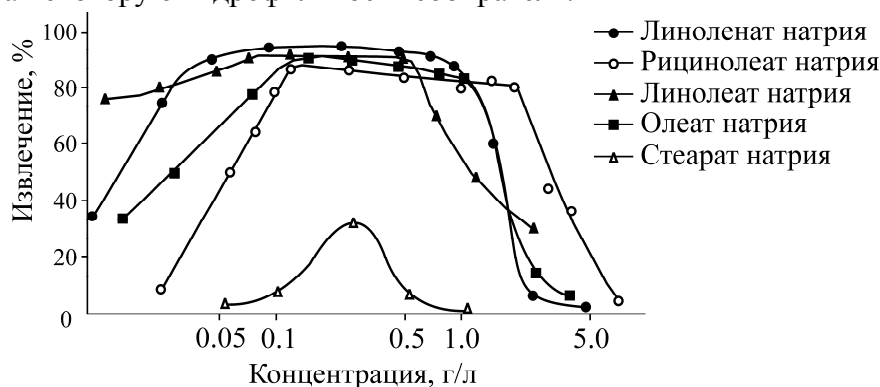


Рис. 2. Флотируемость минералов в трубке Халлимонта в зависимости от концентрации карбоновых кислот

Лаурилсаркозинат натрия. Для получения высококачественных апатитовых концентратов с малым содержанием силикатов, карбонатов доломита и кальцита используется лаурилсаркозинат натрия ($C_{15}H_{28}N_1Na_1O_3$) [5]. На рис. 3 приводится его структурная формула.

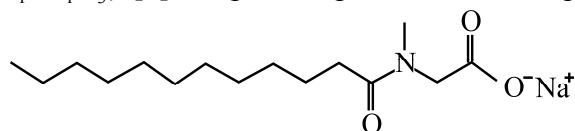


Рис. 3. Структурная формула лаурилсаркозината натрия

Длинноцепочечные собиратели, такие как жирные кислоты, алкилсаркозинаты и сульфосукцинаты, обычно используемые при флотации фосфатов, способны адсорбироваться на границе “апатит – вода”, придавая минералу флотационные свойства.

В углеводородном фрагменте лаурилсаркозината натрия содержатся атомы кислорода и азота. Эти атомы имеют небольшой радиус и значительную электроотрицательность, что обуславливает возможность образования водородной связи в растворе с молекулами воды. Гидрофильно-липофильный баланс этого реагента колеблется в зависимости от значения pH: от 31 (pH 5) до 39 (pH 9). Указанные значения ГЛБ позволяют отнести лаурилсаркозинат натрия к гидрофильным поверхностно-активным веществам.

Эфирные амины. Первичные алифатические амины, их ацетат и гидрохлорид соли в основном использовались в ранний период развития катионной флотации. Их свойства и собирающая способность хорошо изучены. В последнее время развитие катионной флотации связывают с применением первичных эфираминов, содержащих ковалентную связь С–О. Первичный амин может быть превращен в эфирный амин введением между алкильным радикалом и атомом азота группы $O-(CH_2)_3$:



Собираатель Flotigam EDA — это эфирамин с додециловым радикалом и степенью нейтрализации ацетатной кислотой 50 %.

Катионные собиратели наиболее часто применяют в обратной катионной флотации минералов железа с целью удаления кварца [6]. Эфирный моноамин N-алкилоксипропиламин ($R-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$) эффективен при флотации тонких ($-74+38$ мкм) частиц кварца, извлечение практически достигает 100 % (рис. 4). Расход собирателя при этом составил 70–80 г/т. Лучшие показатели достигнуты при pH 9. Эфирный диамин N-алкилоксипропил-1,3-диаминопропана ($R-O-(CH_2)_3-NH-CH_2)_3-NH_2$ более эффективен при флотации крупнозернистого кварца ($-297+150$ мкм) (рис. 4). Получили распространение реагенты типа лилафлот Д817 М и ряд других.

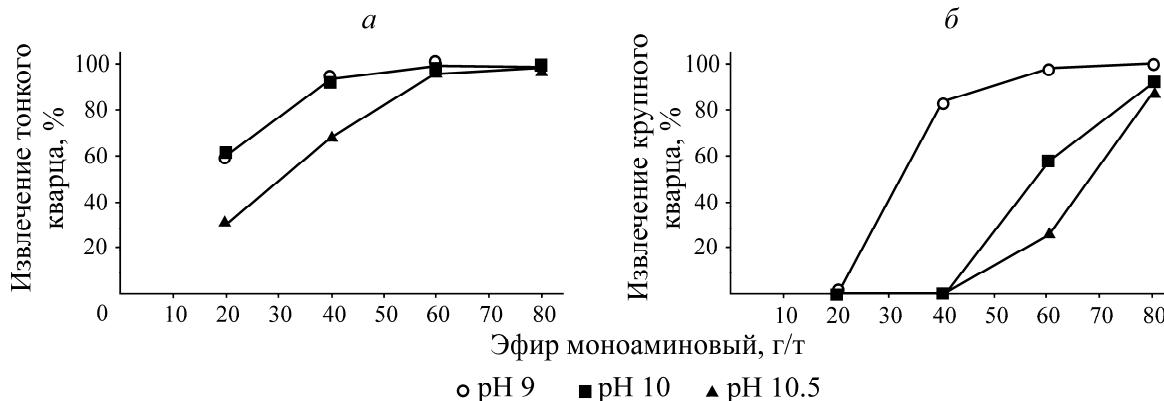


Рис. 4. Извлечение тонких частиц кварца в зависимости от расхода эфирного моноамина (а) и крупных частиц в зависимости от расхода эфирного диамина и pH (б)

Запатентован собиратель, структурная формула которого содержит в углеводородной цепи атом азота [7]:



где R — линейная или разветвленная алкильная или алкениловая группа с 6–20 атомами углерода; А — означает либо этиленовую группу ($-C_2H_4-$), пропиленовую группу ($-C_3H_6-$) или бутиленовую группу ($-C_4H_8-$). Предпочтительно выбирать пропиленовую группу. Данный собиратель заметно улучшает флотацию силикатсодержащих минералов по сравнению с известными флотационными реагентами, причем удельный расход этого собирателя может быть заметно снижен.

В качестве собирателей для флотационного обогащения редкоземельных, флюоритовых и золотосодержащих руд применяются фосфорорганические соединения, диалкилфосфоровые кислоты, радикалы которых содержат этоксилированные группы, например диалкил и (диалкилфенил) полиоксиэтилированные фосфаты. Одним из членов этого класса соединений является фосфорилированный неонол (рис. 5) [8].

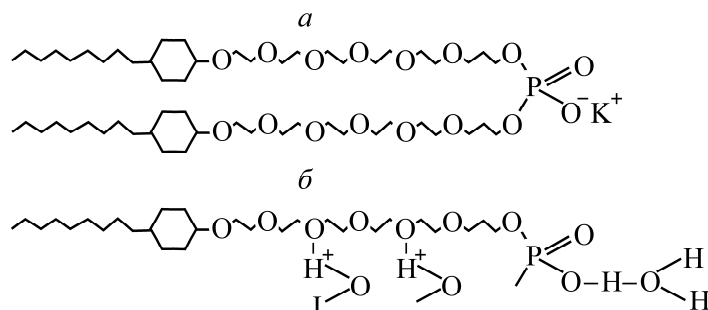


Рис. 5. Фосфорилированный неонол ($C_{54}H_{94}KO_{16}P$): *а* — в щелочной среде; *б* — в кислой среде

Положительное влияние от введения атома кислорода и азота в углеводородный фрагмент молекулы собирателя на показатели флотации не находит объяснения при термодинамическом анализе процесса формирования флотационного комплекса. Проанализируем состояние ряда минералов в воде: без гидрофобизирующего покрытия, с аполярным покрытием и с покрытием, имеющим возможность устанавливать энергетическую связь с молекулами воды.

Энергия взаимодействия воды с минералом описывается зависимостью

$$W_A = \sigma_{L-V}(\cos \Theta + 1) + \Pi_e, \quad (1)$$

где σ_{L-V} — поверхностное натяжение воды, Н/м; Π_e — поверхностное давление пленки воды на минерале, Н/м.

Увеличение краевого угла Θ приведет к уменьшению $\cos \Theta$, свободная энергия на границе сред “вода – минерал” увеличится, а смачиваемость уменьшится. Энергия взаимодействия между твердым телом и водой определяется по формуле [9]:

$$W_A = 2\sqrt{\sigma_{L-V}^{LW}\sigma_{S-V}^{LW}} + 2\sqrt{\sigma_{S-V}^+\sigma_{L-V}^-} + 2\sqrt{\sigma_{S-V}^-\sigma_{L-V}^+}, \quad (2)$$

где LW — Лифшиц – Ван-дер-Ваальсовы компоненты поверхностного натяжения; “+” и “-” относятся к электронно-акцепторным и электронно-донорным соответственно компонентам кислотно-основных взаимодействий [10, 11].

В [12] приводятся значения электронно-донорных и электронно-акцепторных компонентов свободной поверхностной энергии ряда жидкостей и твердых тел. Для воды электронно-донорная σ_{L-V}^- (основание Льюиса) и электронно-акцепторная σ_{L-V}^+ (кислота Льюиса) компоненты поверхностного натяжения равны 25.5 мДж/м², аполярная компонента поверхностного натяжения — 21.8 мДж/м². Для апатита электронно-донорная составляющая $\sigma_{S-V}^- = 20.5$, электронно-акцепторная компонента $\sigma_{S-V}^+ = 0$ и аполярная $\sigma_{S-V}^{LW} = 35.4$ мДж/м². Для кальцита соответствующие компоненты $\sigma_{S-V}^- = 54.4$, $\sigma_{S-V}^+ = 1.3$ и $\sigma_{S-V}^{LW} = 40.2$ мДж/м².

Работа адгезии воды к апатиту в сумме аполярного и кислотно-основного взаимодействия равна 101.287, а к кальциту 145.212 мДж/м². Когда работа адгезии равна работе когезии или превышает ее $W_A - W_k \geq 0$, то возможно растекание жидкости по поверхности твердого тела. Если

работа адгезии меньше работы когезии $W_A - W_k < 0$, то растекание ограничено или отсутствует. Поэтому, чем больше коэффициент растекания, тем лучше смачивается поверхность твердого тела. Коэффициент растекания, по Гаркинсу, определится из выражения $S_A = W_A - W_k$ или

$$S_A = 2\sqrt{\sigma_{S-V}^{LW}\sigma_{L-V}^{LW}} + 2\sqrt{\sigma_{S-V}^+\sigma_{L-V}^-} + 2\sqrt{\sigma_{S-V}^-\sigma_{L-V}^+} - 4\sqrt{\sigma_{L-V}^+\sigma_{L-V}^-} - 2\sigma_{L-V}^{LW}. \quad (3)$$

Коэффициент растекания воды по поверхности апатита в результате аполярных и кислотно-основных взаимодействий составит -42.887 , а по поверхности кальцита -0.39 мДж/м². Таким образом, оба минерала ограниченно смачиваются, но кальцит смачивается водой значительно лучше в сравнении с апатитом.

Покрытие минеральной поверхности апатита додеканом (C₁₂H₂₆) с аполярной компонентой поверхностного натяжения 25.35 мН/м и нулевыми значениями электронно-донорной и электронно-акцепторной компонент поверхностного натяжения приведет к снижению энергии взаимодействия воды с минералом до 47.016 мДж/м². Коэффициент растекания воды по гидрофобизированному додеканом апатиту составит -98.584 мДж/м². Полученное отрицательное значение коэффициента растекания указывает на отсутствие растекания воды по гидрофобизированной поверхности. Смачивания минерала водой при таком значении коэффициента растекания не наблюдается.

В другом случае при $\Theta = 0$ адгезия равна когезии и свободная поверхностная энергия на границе “минерал – жидкость” отсутствует: $\sigma_{L-S} = 0$. Этот случай возможен, когда минерал покрывается соединением, формирующим энергетическую связь с молекулами воды. Коэффициент растекания будет равен или больше 0. Использование собирателей, содержащих атомы кислорода, азота, фтора, имеющих небольшой радиус и значительную электроотрицательность, приведет к образованию водородной связи с положительно заряженными атомами водорода молекул воды, т. е. углеводородный фрагмент реагента-собирателя установит энергетическую связь с молекулами воды. Эта связь в основном обусловлена кислотно-основными взаимодействиями граничащих сред: свободная энергия на границе раздела “газ – жидкость” понизится и $\Theta \rightarrow 0$.

Сорбционный слой флотируемого минерала содержит химическую и физическую формы сорбции. Наружная часть сорбционного слоя обычно представлена молекулами и ионно-молекулярными ассоциатами. Определим смачиваемость минеральной поверхности, покрытой молекулами собирателя, функциональные группы которого в состоянии установить энергетическую связь с молекулами воды, например с гексадецилтриметил аммоний бромидом. Будем предполагать, что внешний слой собирателя закрепился физически в результате действия сил Ван-дер Ваальса на предварительно гидрофобизированной по ионно-электростатическому механизму минеральной поверхности. Аполярная компонента поверхностного натяжения равна 40 мДж/м², электронно-донорная составляющая σ_{S-V}^- и электронно-акцепторная σ_{L-V}^+ компонента равны соответственно 8.7 и 0.5 мДж/м². Из формулы (2) следует, что $W_A = 95.99$ мДж/м². Это значение существенно превышает энергию взаимодействия воды с минералом, покрытого додеканом (47.016 мДж/м²). Коэффициент растекания воды по поверхности, содержащей молекулы гексадецилтриметиламмония, составит -49.61 , в то время как для додекана это значение равно -98.584 мДж/м². Таким образом, если физическая форма сорбции представлена молекулами с отличными от нуля полярными компонентами поверхностного натяжения, то гидрофобность минерального покрытия снижается. Тем не менее флотируемость, как показано выше, увеличивается.

Объяснение высокой собирательной способности рицинолевой кислоты (12-гидрокси-9-дисоктадеценовая кислота), лаурилсаркозината натрия, эфирных аминов может быть дано в рамках механизма работы физической формы сорбции [13, 14].

При столкновении минеральной частицы с пузырьком происходит локальный прорыв прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Образуется мениск с наступающим краевым углом. В этот же момент устанавливается контакт границы раздела “газ – жидкость” с поверхностью минерала. Поверхностно-активные ассоциаты карбоновых кислот, аминов или ксантогенатов, структурными единицами которых могут служить соответственно $(RCOO)_2H^-$, $RNH_3^+ \cdot RNH_2$ и $(ROCSS)_2ROCSS^-$, $Me(ROCSS)_3^-$, сорбированные минералом, переходят на поверхность мениска и, вследствие высокой скорости растекания, увлекают в свое движение воду, находящуюся в прослойке между объектами взаимодействия. Скорость растекания пленки реагента и отсутствие ее гидрофобного проскальзывания по поверхности воды — факторы, определяющие время удаления воды из прослойки.

Предельные физически сорбируемые аполярные соединения с симметричным строением молекул и дипольным моментом, равным нулю, не являются собирателями, так как не в состоянии установить энергетическое взаимодействие с молекулами воды. Согласно правилу Гаркинса [15], в этом случае реагент не растекается и не увлекает воду в свое движение. Напротив, непредельные реагенты с асимметричным строением молекул, с дипольным моментом большим нуля и активные на границе “газ – жидкость” ассоциаты в состоянии удалить воду из прослойки. В данном случае наблюдается “прилипание” или энергетическое взаимодействие пленки с водной подложкой. Работа адгезии тем больше, чем меньше конечное межфазное натяжение. По этой причине собиратели с атомами кислорода и азота более эффективны по сравнению с собирателями, не содержащими их в углеводородном фрагменте. “Прилипание” водной прослойки к растекающейся пленке десорбированных с минеральной поверхности физически закрепившихся форм собирателя осуществляется за счет водородных связей, которые формируются между электроотрицательными атомами (кислорода, азота) и атомом водорода воды.

В результате сокращения объема жидкости в прослойке ее толщина уменьшается. Мениск с наступающим контактным углом трансформируется в мениск с отступающим динамическим контактным углом. При достижении указанного угла линия смачивания перемещается по минеральной поверхности, а “сухое” пятно, образовавшееся на минеральной грани в момент локального прорыва, расширяется до ребер частицы извлекаемого минерала. Таким образом дифильные молекулы собирателя обеспечивают определенную энергетическую связь растекающейся пленки с водой и возможность удаления ее из прослойки.

Подтверждением механизма работы физической формы сорбции могут служить и достаточно близкие значения скоростей растекания олеиновой и рицинолевой кислот (рис. 6), которые коррелируют с собирательной активностью олеата и рицинолеата натрия (рис. 2).

Растекание пленки физически сорбированных форм собирателя по поверхности воды происходит в том случае, если работа адгезии W_{W-Oil}^A превышает работу когезии W_{Oil}^C растекающейся жидкости, т. е. жидкость растекается, когда ее межмолекулярные связи разрушаются в результате адгезии. Таким образом, если $W_{W-Oil}^A - W_{Oil}^C \geq 0$, то отмечается растекание пленки, а если $W_A - W_k < 0$, то растекания нет.

Количественно коэффициент растекания собирателя по воде можно выразить в виде

$$S = \sigma_w - \sigma_{oil} - \sigma_{w-oil}. \quad (4)$$

Здесь σ_w — поверхностное натяжение воды; σ_{oil} — поверхностное натяжение производных форм собирателя, физически закрепившихся на минеральной поверхности; σ_{w-oil} — поверхностное натяжение на границе раздела “вода–производные формы собирателя” при взаимном насыщении жидкостей.

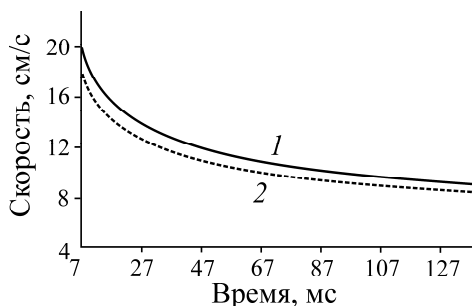


Рис. 6. Скорость растекания кислот по поверхности воды в зависимости от времени: 1 — олеиновая кислота; 2 — рицинолевая

Найдем σ_{w-oil} согласно правилу Антонова: если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей равно разности их поверхностных натяжений на границе с воздухом или с собственным паром:

$$\sigma_{w-oil} = \sigma_w - \sigma_{oil} = 47.45. \quad (5)$$

Учитывая, что додекан плохо растворим в воде, а его поверхностное натяжение $\sigma_{oil} = 25.35$ мДж/м², из (4) определим $S=0$. Равенство нулю коэффициента S допускает возможность растекания додекана по поверхности воды.

Энергия связи додекана с водой в результате аполярного и кислотного-основного взаимодействия составляет 47.016 мДж/м², энергия когезии молекул додекана $2W_{oil}^C = 50.7$ мДж/м². Из сравнения энергий адгезии додекана к воде и когезии молекул додекана следует, что растекания пленки, представленной додеканом, не будет и додекан, в большей степени гидрофобизирующий минеральную поверхность, не может использоваться как физически сорбируемый собиратель. Правило Антонова в данном случае не соблюдается.

Растекание углеводородной пленки по поверхности воды можно обеспечить, добавляя в нее вещества, уменьшающие поверхностное натяжение и увеличивающие работу адгезии со смачиваемой поверхностью. Для растекания пленки собирателя не обязательно наличие полярных групп. Однако они повышают W_{w-oil}^A по отношению к воде значительно больше, чем W_{oil}^C , так что разность $W_{w-oil}^A - W_{oil}^C$ увеличивается. Отсутствие растекания, как правило, вызывается высоким значением W_{oil}^C для данной жидкости. Хорошо известно, что длинноцепочечные, насыщенные (C₁₄ и выше) карбоновые кислоты, у которых велики силы когезии углеводородных цепей, практически не растекаются по поверхности воды. В то же время ненасыщенные кислоты с более длинной, но изогнутой углеводородной цепью могут растекаться по поверхности воды и выполнять собирательную функцию — удалять жидкость из прослойки.

Механизм работы физической формы сорбции позволяет осознанно выбирать строение углеводородного фрагмента. Введение эфирной связи в гидрофобный фрагмент молекулы собирателя вдали от гидрофильной группы приведет к расположению молекулы параллельно границе раздела “газ–жидкость”. Максимальное значение поверхностного избытка собирателя

Γ_{\max} уменьшится примерно в 2 раза. Низкая поверхностная концентрация собирателя будет способствовать снижению поверхностного давления и, следовательно, снижению собирательной активности реагента [16, 17].

Введение эфирной связи в углеводородный фрагмент молекулы собирателя вблизи его гидрофильной группы не окажет влияния на ориентацию молекулы на границе раздела “газ–жидкость”. Значение Γ_{\max} таких молекул незначительно отличается от оригинальных молекул, не содержащих электроотрицательные атомы кислорода или азота. Высокая поверхностная концентрация молекул с таким строением углеводородного фрагмента обеспечит высокое поверхностное давление. Значения концентраций, необходимых для снижения поверхностного давления на 20 мН/м ($C_{\pi=20}$), практически не будут различаться. При этом существенно изменится энергия, необходимая для перемещения гидрофильной части молекулы собирателя, при образовании мицеллы [16, 17]. Увеличение критической концентрации мицеллообразования позволит использовать более высокие расходы собирателя. Преимущественное применение флотационных реагентов с оксиэтильными группами, расположенными вблизи гидрофильной части молекулы собирателя, объясняется увеличением критической концентрации мицеллообразования при сохранении поверхностного давления.

Флотоактивность N-ацилированных аминокислот зависит не только от величины и структуры углеводородного радикала, но и от расстояния между амидной и карбоксильной группами [18]. Результаты флотации чистой разности полидисперсного апатита показали, что наибольшей флотоактивностью характеризуются кислоты с углеводородным радикалом, содержащим 17 атомов углерода и непредельную связь (N-олеил- β -аланин, N-олеил-глицин) $RCONH(CH_2)_nCOOH$, где $R = C_{17}$, $n = 1-5$. Значительное увеличение расстояния между амидной и карбоксильной группировками в ряду N-олеиламинокислот способствовало снижению флотационной активности. Установленные закономерности по влиянию состава и структуры N-ациламинокислот на собирательные свойства соответствуют ряду поверхностной активности этих соединений на границе раздела “газ–жидкость”.

Разветвление углеводородной цепи увеличивает отношение $KKM / C_{\pi=20}$, но оказывает малое влияние на Γ_{\max} . По этой причине разветвление углеводородной цепи приведет к более эффективному снижению поверхностного давления и, как следствие, повышению собирательной активности.

Увеличение размеров гидрофильной группы собирателя без существенного изменения ее природы рассмотрено в [16, 17] на примере катионных поверхностно-активных веществ: тетрадецилтриметиламмоний бромида $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3^+Br^-$ и тетрадецилтрипропиламмоний бромида $C_{14}H_{29}N(C_3H_7)_3^+Br^-$. Увеличение длины коротких алкильных групп вокруг атома азота увеличит площадь поперечного сечения молекулы и снизит поверхностный избыток Γ_{\max} . Значение π_{cmc} также снизится с 31 до 29 мН/м. Введение этанольных групп в окружение атома азота повысит Γ_{\max} и снизит концентрацию $C_{\pi=20}$ собирателя. Раствор N-додецил-N-моно(этанол)аммоний хлорида имеет большую величину поверхностного натяжения и меньшее поверхностное давление при критической концентрации мицеллообразования по сравнению с раствором N-додецил-N-бис(этанол)аммоний хлорида $[H_{25}C_{12} - HN^+ - (C_2H_4OH)_2 Cl^-]$. Концентрация раствора катионного реагента, необходимая для подавления поверхностного натяжения на 20 мН/м, снижается с $6.457 \cdot 10^{-3}$ до $4.571 \cdot 10^{-3}$ моль/л при замене N-додецил-N-

моно(этанол)аммоний хлорида $[H_{25}C_{12} - H_2N^+ - (C_2H_4OH) Cl^-]$ на N-додецил-N-три(этанол)аммоний хлорид $[H_{25}C_{12} - N^+ - (C_2H_4OH)_3 Cl^-]$ [19]. В данном случае три этанольные группы энергетически взаимодействуют с молекулами воды, что приводит к повышению поверхностного давления и собирательной способности реагента. При одинаковом расходе собирателей большее значение π одного из них указывает на высокую флотационную активность его физической формы сорбции. Толщина прослойки жидкости в случае применения указанных реагентов составит $2.317 \cdot 10^{-8}$ и $2.255 \cdot 10^{-8}$ м соответственно на момент времени 6 мс после ее прорыва (рис. 7).

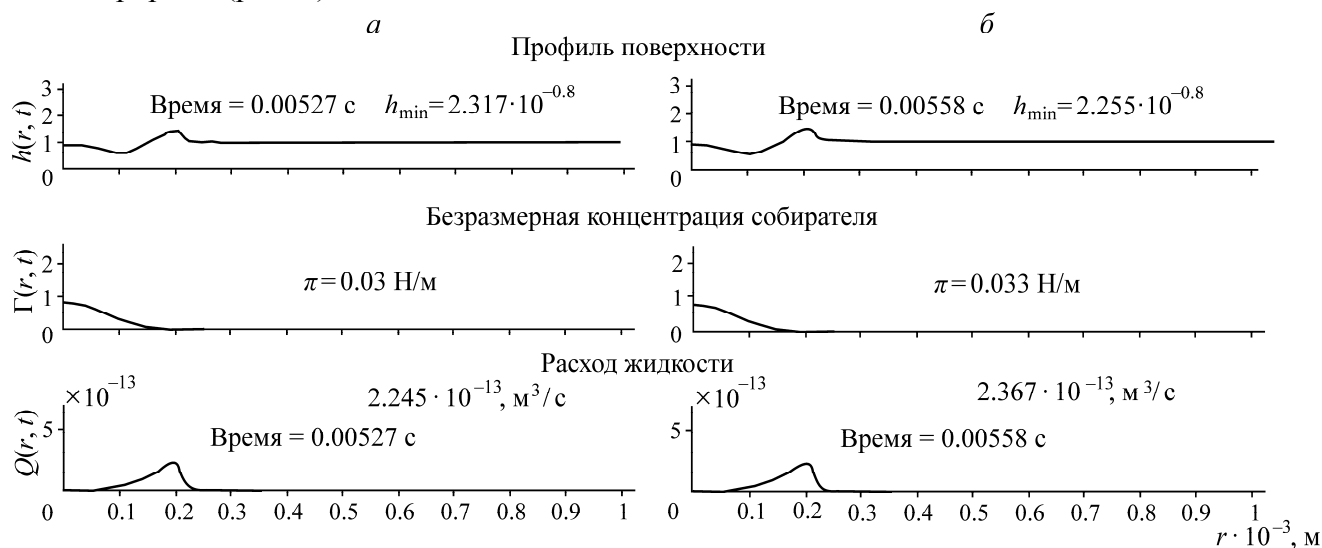
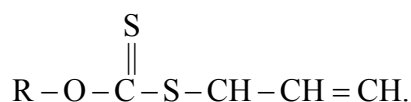


Рис. 7. Толщина прослойки и расход жидкости при применении N-додецил-N-моно(этанол)аммоний хлорида на момент времени 0.0053 с (а) и N-додецил-N-три(этанол)аммоний хлорида — 0.0056 с (б)

Экспериментальные данные подтверждают механизм снятия физической формой сорбции кинетического ограничения образованию флотационного контакта. Механизм подтверждается зависимостью: собирательной активности от величины поверхностного давления; флотационной активности собирателя от расстояния между электронно-донорной или электронно-акцепторной группами и гидрофильной частью молекулы; флотационной активности от строения структуры углеводородного фрагмента, его разветвленности и ненасыщенности.

Высокая активность физической формы сорбции по отношению к границе раздела “газ – жидкость” обуславливает повышенную собирательную способность реагента, но снижает избирательность его работы [20]. Изменение расположения оксиэтильных групп (CH₂CH₂OH) по длине углеводородной цепи позволит выбрать флотационный реагент с требуемыми собирательной активностью и избирательностью действия. Здесь необходимо отметить особенности высокой избирательности широко применяемых во флотации аллиловых эфиров ксантогенатов, например AERO 3302 promoter:



Аллиловые эфиры ксантогенатов являются наиболее селективными из сульфидных собирателей [21]. Их высокая избирательность вызвана физическими свойствами, отличными от свойств ксантогенатов. Эти собиратели нерастворимы в воде и обычно подаются в цикле из-

мельчения. Работают они совместно с ксантогенатами. Небольшой расход ксантогената обеспечивает достаточную гидрофобизацию извлекаемого минерала и недостаточную для минералов вмещающих пород. Закрепление нерастворимого аллилового эфира ксантогената происходит преимущественно на гидрофобизированных участках извлекаемого минерала, что приводит к высокой избирательности флотационного обогащения. Наличие физически сорбированного аллилового эфира обеспечивает высокую флотуруемость минерала. Таким образом, правильно выбранный расход основного собирателя дает высокое извлечение и качественный концентрат.

Основной вклад в уменьшение коэффициента растекания S вносит снижение поверхностного натяжения жидкости-субстрата за счет образования на ее поверхности мономолекулярного слоя поверхностно-активных веществ. Во флотации применение длинноцепочечных собирателей и их высокий расход приводят к снижению поверхностного натяжения σ_w пузырьков. Установлено, что использование свежих пузырьков, не содержащих поверхностно-активных собирателей, наиболее благоприятно для формирования флотационного контакта. В [22] сделан вывод, что флотационная активность минерала возрастает в условиях адсорбции на извлекаемом минерале активных по отношению к границе раздела “газ–жидкость” ионно-молекулярных ассоциатов и использовании свежих пузырьков с высоким поверхностным натяжением. В этом случае поверхностное натяжение жидкости-субстрата способствует повышению коэффициента растекания пленки, содержащей производные формы собирателя. В [23] показано, что понижение поверхностного натяжения пузырька привело к увеличению времени его прилипания к подложкам, изготовленным из стекла, гематита и тефлона. Вне зависимости от природы материала подложки эффект увеличения времени прилипания пузырька к ним проявляется очевиднее с понижением поверхностного натяжения раствора собирателя. Необходимо отметить, что измерения времени прилипания проводились в растворе додециламина с рН раствора 9.7. При указанном значении рН на поверхности гидрофобизированной или гидрофобной подложки находится физическая форма сорбции реагента, представленная ассоциатами катионов и молекул реагента.

Градиент поверхностного давления пленки десорбированных с минеральной поверхности форм собирателя можно записать в следующем виде: $P = \partial\sigma / \partial x$, где x — ось на поверхности раздела двух жидкостей, направленная в сторону растекания жидкости с меньшим поверхностным натяжением по жидкости, имеющей большее поверхностное натяжение. Градиент поверхностного давления можно разложить на два сомножителя: $P = \partial\sigma / \partial c \cdot \partial c / \partial x$. Здесь $\partial\sigma / \partial c$ характеризует поверхностную активность производных форм реагента-собирателя, а $\partial\sigma / \partial c$ — градиент концентрации в направлении движения пленки указанных форм. Учитывая, что скорость растекания пропорциональна градиенту поверхностного натяжения, получим:

$$V = k \frac{\partial\sigma}{\partial c} \Delta C. \quad (7)$$

Из этого соотношения следует, что скорость растекания тем выше, чем больше поверхностная активность $\partial\sigma / \partial c$ производных продуктов реагента-собирателя и больше его сорбция на извлекаемом минерале. Увеличение поверхностной концентрации длинноцепочечного собирателя на границе раздела “газ–жидкость” уменьшит градиент концентрации ΔC и скорость растекания пленки. Как результат, показатели флотации снизятся, что находится в соответствии с данными [22, 23]. Точно так же использование короткоцепочечных собирателей приведет к сокращению их сорбции на минерале и сохранению высокой концентрации в растворе. В результате градиент концентрации ΔC уменьшится, а скорость растекания таких реагентов или их производных продуктов снизится.

ВЫВОДЫ

Установлено, что высокая флотационная активность рицинолевой кислоты, саркозинатов, эфирных аминов и других собирателей, содержащих в углеводородной цепи гидрофильные атомы, не может быть разъяснена в рамках термодинамического анализа формирования флотационного комплекса. Энергетическое взаимодействие воды с углеводородным фрагментом собирателя, содержащим атомы кислорода и азота, приведет к гидрофилизации минеральной поверхности и уменьшению вероятности образования флотационного комплекса.

Механизм работы физической формы сорбции позволяет раскрыть причины положительного эффекта от введения атомов кислорода, азота, фтора в углеводородный радикал собирателя, введения этанольных групп в функциональную группу катионного собирателя. Показано, что введение в углеводородный фрагмент указанных атомов или групп атомов способствует формированию энергетической связи собирателя с молекулами воды в прослойке и захватом их растекающейся пленкой производных форм реагента-собирателя. Длительность истечения жидкости из прослойки и время формирования флотационного агрегата будут сокращены.

Введение в углеводородный фрагмент указанных атомов или групп атомов вблизи функциональной группы собирателя увеличит поверхностный избыток на границе раздела “газ–жидкость” и снизит концентрацию, необходимую для подавления поверхностного натяжения. В то же время радикал собирателя Flotigam EDA обеспечивает необходимую степень гидрофобизации минеральной поверхности, необходимую для прорыва прослойки между минеральной частицей и пузырьком воздуха. Введение эфирной связи в гидрофобный фрагмент молекулы собирателя вдали от гидрофильной группы приведет к снижению поверхностного избытка собирателя, поверхностного давления и собирательной активности реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kivalo P. and Lehmusvaare E.** An investigation into the collecting properties of some basic components of tall oil, progress in mineral dressing, Stockholm, Verl. Almquist and Wiksell, 1958. — P. 577–587.
2. **Hukki R. T. and Vartiainen O.** An investigation of the collecting effects of fatty acids in tall oil on oxide minerals, particularly on ilmenite, Mining Engng, 1953, Vol. 5, No. 7. — P. 818–820.
3. **Mackenzie J. M. W.** Soap flotation of calcite with particular reference to the upgrading of caversham sandstone, a thesis presented to the University of New Zealand for the degree of master of engineering, University of Otago, 1959. — P. 55.
4. **Yu F., Wang Y., Zhang L., and Zhu G.** Role of oleic acid ionic-molecular complexes in the flotation of spodumene, Minerals Engineering, 2015, Vol. 71. — P. 7–12.
5. **Kramer A., Gaulocher S., Martins M., and Leal Filho L. S.** Surface tension measurement for optimization of flotation control, Procedia Engineering, 2012, Vol. 46. — P. 111–118.
6. **Vieira A. M. and Peres A. E. C.** The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz, Minerals Engineering, 2007, Vol. 20. — P. 1008–1013.
7. **Пат. RU 2440854.** Флотореагент для силикатсодержащих минералов / Педейн К-У., Рау Т., Патцке М. // Оpubл. в БИ. — 2012. — № 3.
8. **Kurkov A. and Sarychev G.** Mechanism of action of flotation reagents in a non-sulfide flotation system based on the concepts of supramolecular chemistry, XXVI Int. Mineral Processing Congress (IMPC 2012), New Delhi, India, 2012, Paper No. 262.
9. **Koopal L. K.** Wetting of solid surfaces: fundamentals and charge effects, Advances in Colloid and Interface Science, 2012, Vol. 179–182. — P. 29–42.

10. **Van Oss C. J.** Interfacial forces in aqueous media, New York: Marcel Dekker, Inc, 1994. — P. 440.
11. **Giese F. G. and van Oss C. J.** Colloid and surface properties of clays and related minerals, New York, Marcel Dekker, Inc, 2002. — P. 296.
12. **Nguyen A., Drelich J., Colic M., Nalaskowski J., and Miller J. D.** Bubbles: Interaction with Solid Surfaces, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2007. — P. 1–29.
13. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А.** Оценка собирательной способности легко десорбируемых форм ксантогенатов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 164–174.
14. **Кондратьев С. А., Рябой В. И.** Оценка собирательной силы дитиофосфатов и ее связь с селективностью извлечения полезного компонента // Обогащение руд. — 2015. — № 3. — С. 25–31.
15. **Harkins W. D.** The physical chemistry of surface films, J. Chem. Phys, 1941, Vol. 9, 552. — P. 95–105.
16. **Rosen M. J.** The relationship of structure to properties in surfactants. IV. Effectiveness in surface or interfacial tension reduction, J. of Colloid and Interface Science, 1976, Vol. 56, No. 2. — P. 320–327.
17. **Rosen M. J.** Surfactants and interfacial phenomena, Reduction of Surface and Interfacial Tension by Surfactants, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2004, Chapter 5. — P. 208–242.
18. **Иванова В. А.** Адсорбционные гидрофобизирующие структуры на поверхности апатита при его селективной флотации из руд // Физические и химические основы переработки минерального сырья. — М.: Наука, 1982. — С. 93–98.
19. **Omar A. A. M., & Abdel-Khalek N. A.** Surface and thermodynamic parameters of some cationic surfactants, J. of Chemical and Engineering Data, 1998, Vol. 43, No. 1. — P. 117–120.
20. **Кондратьев С. А.** Физическая форма сорбции и ее назначение во флотации. — Новосибирск: Наука, 2018. — 183 с.
21. **Mining Chemicals.** Handbook, Cytec Industries Inc., 2002. — 295 p.
22. **Finch J. A. and Smith G. W.** Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions, J. of Colloid and Interface Science, 1973, Vol. 45, No. 1. — P. 81–91.
23. **Finch J. A. and Smith G. W.** Bubble-solid attachment as a function of bubble surface Tension, Canadian Metallurgical Quarterly, 1975, Vol. 14, Issue 1. — P. 47–51.

Поступила в редакцию 24/X 2018

После доработки 26/X 2018

Принята к публикации 28/XI 2018