

ФГБУН ИНСТИТУТ ГОРНОГО ДЕЛА ИМ. Н.А. ЧИНАКАЛА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Семьянова Дина Владимировна

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СОБИРАТЕЛЕЙ ДЛЯ
ОЦЕНКИ ИХ ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Кондратьев Сергей Александрович

Москва – 2019

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Анализ влияния строения молекулы собирателя на его флотационную активность.....	12
1.1. Связь строения молекулы оксигидрильного собирателя с его флотационной активностью.....	12
1.1.1. Связь собирательной способности реагента с длиной его углеводородного фрагмента	12
1.1.2. Влияние структуры углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность	15
1.1.3. Влияние состава молекулы собирателя на его флотационную активность.....	17
1.2. Связь строения молекулы катионного собирателя с его флотационной активностью.....	20
1.2.1. Влияние длины углеводородного фрагмента катионного собирателя на его флотационную активность	21
1.2.2. Влияние строения углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность.....	25
1.3. Связь флотационной активности собирателей с поверхностным натяжением, поверхностным давлением растворов реагентов и рН флотационной системы	27
1.3.1. Влияние поверхностного натяжения и поверхностного давления растворов карбоновых кислот на их флотационную активность	27
1.3.2. Влияние поверхностного натяжения и поверхностного давления растворов аминов на их собирательную способность	37
1.4. Формы сорбции реагента-собирателя.....	42
1.4.1. Химическая и физическая формы сорбции реагента	42

1.4.2. Многослойность сорбции	46
Выводы	48
Глава 2. Объекты и методика исследования.....	54
2.1. Основная идея и задачи исследования	54
2.2. Объекты исследования.....	55
2.2.1. Характеристика исходного сырья.....	55
2.2.2. Характеристика используемых реагентов	57
2.3. Методы исследования	60
2.4. Методика проведения флотационных опытов	62
Глава 3. Результаты экспериментов	68
3.1. Результаты флотационных экспериментов.....	68
3.2. Определение поверхностного давления насыщенных карбоновых кислот.....	70
3.3. Сопоставление флотационной активности насыщенных карбоновых кислот и скорости их растекания по поверхности воды.....	72
3.4. Доказательство возможности десорбции с минеральной поверхности на границу раздела «газ-жидкость» физически сорбированного собирателя и удаления им прослойки жидкости, заключенной между минеральной поверхностью и указанной границей.....	76
3.5. Определение значения для флотации десорбируемой физически закрепившейся формы реагента	77
3.6. Сопоставление собирательной активности аминов, поверхностного давления и скорости растекания их растворов по поверхности воды	80
Выводы	83
Глава 4. Обобщение и обсуждение результатов	86

4.1. Изучение связи между поверхностным натяжением растворов карбоновых кислот и их флотационной активностью. Подтверждение функции физической формы сорбции при образовании флотационного комплекса.....	86
4.2. Изучение связи между поверхностным натяжением растворов аминов и их флотационной активностью.....	90
4.3. Связь между строением молекулы собирателя и его флотационной активностью.....	95
4.3.1. Влияние длины углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность.....	95
4.3.2. Влияние структуры и состава углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность.....	105
Выводы	112
Заключение.....	115
Список использованной литературы.....	119

Введение

Актуальность работы. Вовлечение в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава, которые характеризуются низким содержанием ценных компонентов и близкими технологическими свойствами минералов, обуславливает потребность в интенсификации действующих и создании новых способов обогащения полезных компонентов. Для осуществления качественного разделения минеральных компонентов труднообогатимых руд методом флотации необходимо совершенствование существующих технологий, способов выбора собирателей и создание новых селективно работающих реагентов.

Повышение эффективности процесса флотационного обогащения может быть обеспечено выбором избирательно работающего реагента, обладающего высокой флотационной активностью. Существующий способ выбора собирателя основан на термодинамических расчетах. Он предполагает поиск и использование реагента, который образует наиболее прочное соединение с катионом минерала. Как следствие обеспечивается высокая плотность покрытия реагентом требуемой минеральной поверхности, гидрофобизация минералов вмещающих пород при этом удерживается на минимальном уровне. Таким образом, термодинамический критерий становится основным при выборе собирателя, при этом не рассматривается сам процесс формирования флотационного комплекса и не учитывается кинетика его образования.

Большой вклад в развитие теории взаимодействия собирателей с минеральной поверхностью внесли фундаментальные и прикладные исследования отечественных учёных: И.Н. Плаксин, С.И. Польшкин, А.В. Глембоцкий, И.А. Каковский, О.С. Богданов, М.А. Эйгелес, С.И. Митрофанов, В.А. Чантурия, А.А. Абрамов, П.М. Соложенкин, В.И. Рябой, С.А. Кондратьев, В.А. Игнаткина и других. Среди зарубежных учёных следует отметить: A.F. Taggart, M.C. Fuerstenau, P. Somasundaran, J.A. Finch, G.W. Smith, K.B. Quast.

Накоплены обширные знания в области химии и физико-химии флотационного процесса, но не все стороны элементарного акта флотации изучены в полной мере. Исходя из вышесказанного изучение возможности повышения извлечения и качества разделения минеральных компонентов с близкими поверхностными свойствами на основе кинетики элементарного акта флотации является актуальным и имеет большое научное и практическое значение.

Цель настоящей работы: теоретическое и экспериментальное обоснование использования тензиометрических характеристик границы раздела «газ-жидкость» для сравнительной оценки флотационной активности собирателя, прогнозирования структуры и состава его углеводородного фрагмента.

Идея работы заключается в раскрытии связи поверхностных свойств растворов производных форм собирателя с его флотационной активностью и использовании ее для прогнозирования структуры и состава углеводородного фрагмента собирателя.

Задачи исследования:

- Определить изменение поверхностного давления, скорости растекания насыщенных карбоновых кислот с ростом длины углеводородного фрагмента. Установить связь между указанными параметрами и флотационной активностью насыщенных карбоновых кислот.
- Доказать возможность десорбции с минеральной поверхности на границу раздела «газ-жидкость» физически сорбированного оксигидрильного собирателя и удаления им прослойки жидкости, заключенной между минеральной поверхностью и указанной границей раздела сред.
- Исходя из кинетической модели работы физической формы сорбции определить собирательную силу ряда насыщенных карбоновых кислот. Методом сопоставления численных значений силы с собирательной активностью указанных кислот проверить корректность полученного расчета.

Оценить влияние действия физической формы сорбции реагента на качество пенного продукта.

- Определить поверхностное давление и скорость растекания аминов по поверхности воды. Установить связь между поверхностным давлением, скоростью растекания и флотационной активностью аминов методом сопоставления. Оценить возможность применения предложенного механизма действия физической формы сорбции к катионным реагентам-собирателям – аминам.

- Сопоставить изменение поверхностного давления, скорости растекания модифицированного собирателя (содержащего дополнительные электроотрицательные атомы в углеводородном радикале молекулы) с традиционным. Показать применимость предложенного механизма действия физической формы сорбции к собирателям с различным строением углеводородного фрагмента.

- На основе установленной связи поверхностных свойств собирателей с их флотационной активностью предложить основы метода выбора структуры и состава углеводородного радикала.

Научная новизна работы:

- На основе кинетических представлений об элементарном акте флотации обоснована и экспериментально подтверждена необходимость использования тензиометрических характеристик поверхности раствора реагента для сравнительной оценки флотационной активности собирателя.

- Экспериментально скоростной видеосъемкой доказано, что физическая форма сорбции оксигидрильного собирателя оказывает влияние на скорость удаления прослойки жидкости, заключенной между минеральной поверхностью и границей раздела «газ-жидкость».

- Предложены основы метода выбора структуры и состава углеводородного фрагмента молекулы собирателя по установленной связи

собирательной активности с тензиометрическими характеристиками поверхностного слоя раствора реагента.

Теоретическая и практическая значимость работы

Материалы и обобщения, содержащиеся в диссертации, могут послужить основой для разработки нового метода конструирования перспективных флотационных собирателей, которые будут сочетать в себе свойства избирательно действующих реагентов, обладающих высокой собирательной способностью.

Методология и методы исследования, использованные в работе:

- теоретический анализ информации;
- экспериментальные методы: рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр ARL OPTIM X), тензиометрические эксперименты (LAUDA MPT C), рН-метрия (рН-метр АНИОН 4100), обработка ультразвуком (ультразвуковой диспергатор Sonopuls – HD 3200B); метод физического моделирования: съемка скоростной камерой (фотокамера Casio EXLIM EX–F1, высокоскоростная камера EVERCAM 1000-16-C);
- лабораторные эксперименты на флотационной установке (рольганговая мельница, лабораторная флотационная машина ФМП-Л1).

Положения, выносимые на защиту

- Обоснована и доказана необходимость использования тензиометрических характеристик растворов собирателей – поверхностного давления и скорости растекания пленки физической формы сорбции реагента при выборе собирателя;
- На основании экспериментальных данных о величине поверхностного давления, скорости растекания физической формы сорбции собирателя доказана применимость критерия «мощность поверхностного потока» для оценки флотационной активности собирателя;
- Физическая форма сорбции карбоновых кислот, представленная ионно-молекулярными ассоциатами или молекулами, выполняет функцию удаления жидкости из прослойки, заключенной между минеральной частицей

и пузырьком газа, и, совместно с химической формой сорбции, определяет флотационную активность реагента;

- Разработаны основы метода выбора структуры и состава углеводородного фрагмента с использованием параметров поверхностного давления, скорости растекания производных форм собирателя по поверхности воды и выявленной связи указанных параметров с флотационной активностью реагентов.

Достоверность научных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований. Подтверждается согласованностью выводов теоретического анализа и данных эксперимента, воспроизводимостью результатов лабораторных испытаний.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, в проведении теоретического анализа, организации и непосредственном выполнении научных экспериментов, обработке, интерпретации и апробации результатов исследования, анализе и обобщении полученных результатов, и обосновании выводов, подготовке публикаций.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научно-практических конференциях: 1) Международная научно-практическая конференция «Оборудование для обогащения рудных и нерудных материалов. Технологии обогащения»; Новосибирск, 2015 - 2017 гг.; 2) Всероссийская научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы в горном деле»; Междуреченск, 2016 г.; 3) Всероссийская научно-практическая конференция «Проблемы развития горных наук и горнодобывающей промышленности», Новосибирск, 2016 г., 2018г.; 4) Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, 2016 г.; 5) Международная научно-практическая конференция «Интерэкспо Гео-Сибирь», Новосибирск, 2017-2019 гг.; 6) Всероссийская научно-практическая

конференция «Горняцкая смена – 2017», Новосибирск, 2017 г.; 7) Международная научная конференция «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017)», Красноярск, 2017 г.; 8) Международная конференция «Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019)», Иркутск, 2019.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, в том числе рекомендованных ВАК РФ изданиях - 4, в прочих печатных изданиях – 9.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 112 наименований. Работа изложена на 130 страницах, содержит 33 рисунка и 18 таблиц.

Глава 1 посвящена обзору литературы, касающейся флотационной активности карбоновых кислот и аминов. В разделах главы рассмотрены следующие вопросы:

- Связь длины и строения углеводородного фрагмента реагента, рН флотационной системы, поверхностного натяжения раствора собирателя с его флотационной активностью;
- Многослойность сорбции и функция, которую выполняет физическая форма сорбции в элементарном акте флотации.

В главе 2 приводится краткая характеристика объектов и методов исследований.

В 3 главе приведены результаты экспериментов по определению тензиометрических характеристик границы раздела “газ-жидкость” и изучению собирательных свойств физически сорбированных форм флотационного реагента.

В главе 4 обсуждаются полученные результаты на основе предположения о собирательных свойствах физически сорбированных форм флотационного реагента и влиянии их на извлечение полезного компонента.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук С.А. Кондратьеву за научное руководство при выполнении работы, а также коллективу лаборатории обогащения полезных ископаемых и технологической экологии Института горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН за поддержку и помощь в процессе подготовки диссертации к защите.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ СОБИРАТЕЛЯ НА ЕГО ФЛОТАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ

1.1. Связь строения молекулы оксигидрильного собирателя с его флотационной активностью

С вовлечением в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава возникает необходимость в создании и использовании новых собирателей. Разработка новых реагентов позволяет улучшить их технологические свойства, повысить селективность действия и флотационную активность. Модифицирование собирателя осуществляется, например, изменением длины, степени ненасыщенности углеводородного фрагмента, введением групп атомов в молекулу реагента. Ниже приведен обзор литературы, в которой рассмотрена связь между изменением строения углеводородного фрагмента собирателя и его флотационной активностью.

1.1.1. Связь собирательной способности реагента с длиной его углеводородного фрагмента

В литературе отмечена зависимость флотационной активности реагента от длины его углеводородного фрагмента [1–6].

Авторами [1] установлено увеличение собирательной способности реагента с ростом длины углеводородной цепи до определенного значения. Показано, что изменение длины углеводородной цепи не отражается на энергии взаимодействия аниона собирателя с катионом минерала, следовательно, нет оснований считать, что молекулы собирателей, имеющих более длинные углеводородные цепи, устойчивей закрепляются на поверхности минералов. По предположению авторов усиление собирательной способности реагента происходит благодаря проникновению углеводородных цепей собирателя в гидратные слои, окружающие минеральную частицу. Это приводит к значительному ослаблению их устойчивости, что способствует увеличению краевого угла смачивания. К такому же выводу приходит Глембоцкий В.А. в [2].

Митрофановым С.И. [3] отмечено, что флотационная активность собирателей возрастает с увеличением длины цепи аполярной части. С ростом длины цепи собирателя увеличивается значение краевого угла, что обусловлено стремлением молекул к параллельной ориентации. Однако такое положение верно при условии, что собиратель растворяется в воде. Если с увеличением длины цепи растворимость собирателя падает, то понижаются и его флотационные свойства. Зависимость извлечения от длины углеводородного фрагмента реагента приобретает экстремальный характер, что было показано на примере карбоновых кислот в работах [4–6] (рисунок 1).

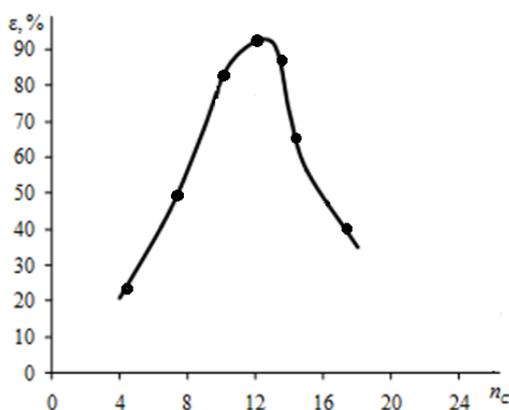


Рисунок 1 – Зависимость извлечения полезного компонента от длины углеводородного фрагмента реагент-собирателя [5]

Увеличение флотационной активности с ростом длины углеводородного фрагмента до определенного предела (C10 – C12 для карбоновых кислот) связывают с увеличением энергии связи – О – Н (Ме) в молекуле, ее способности к адсорбции, росту прочности связи функциональной карбоксильной группы с катионом минеральной поверхности и повышением гидрофобизации поверхности [5].

С дальнейшим ростом углеводородной цепи карбоновых кислот (C14 – C16) их собирательная способность снижается. Энергия межмолекулярного взаимодействия между углеводородными фрагментами молекул увеличивается, что приводит к уменьшению растворимости реагентов,

возрастанию способности к мицеллообразованию и ограничению доступности собирателя [5].

Согласно справочным данным [7] константа диссоциации карбоновых кислот одного гомологического ряда с ростом длины углеводородного фрагмента изменяется незначительно. Так, например, отрицательный логарифм константы диссоциации октановой кислоты $pK_a=4.89$, додекановой - 4.95, гексадекановой - 4.70. Следовательно, увеличение флотационной активности с ростом длины углеводородного фрагмента нельзя объяснить упрочнением химической связи собирателя с кристаллической решеткой минерала и образованием на минеральной поверхности труднорастворимого соединения, обладающего повышенной гидрофобностью.

Повышение флотационной активности собирателей с ростом длины углеводородного фрагмента авторы [8] связывают с образованием на поверхности минерала гемимицелл. Последние формируются за счет боковых взаимодействий углеводородных фрагментов молекул реагента и способствуют дополнительному закреплению молекул или ионов собирателя на минеральной поверхности и повышению гидрофобизации минерала. Короткоцепочечные собиратели не в состоянии сформировать гемимицеллы из-за слабых взаимодействий углеводородных радикалов. Концентрации длинноцепочечных собирателей из-за их низкой растворимости недостаточно для формирования гемимицелл. Указанные соединения формируются при использовании в качестве собирателей реагентов со средней длиной углеводородного фрагмента.

Предложенная теория не объясняет флотацию при низких концентрациях реагента, когда молекулы собирателя сорбируются на минеральной поверхности индивидуально и гемимицеллы не формируются. При этом зависимость флотируемости от длины углеводородного фрагмента реагента сохраняется.

В работе [9] дано другое объяснение установленным закономерностям изменения флотационной силы в зависимости от длины углеводородного

фрагмента собирателя. При формировании флотационного комплекса на границе раздела «газ-жидкость» образуется пленка реагента. Первоначальный рост собирательной способности реагента с увеличением числа углеродных атомов в молекуле обусловлен снижением растворимости, повышением сорбции и поверхностного давления в пленке, приводящих к высокой скорости ее растекания при попадании на указанную границу. Дальнейшее увеличение длины углеводородной цепи приводит к снижению флотационной активности реагента, что вызвано уменьшением скорости растекания пленки реагента и объясняется увеличением когезии молекул и малой скоростью растекания монослоя.

Обзор изложенных выше теорий показывает, что на данный момент нет сформировавшегося и общепринятого представления о механизме зависимости флотационной активности собирателя от длины его углеводородной цепи.

1.1.2. Влияние структуры углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность

Имеется ряд публикаций, позволяющий проследить влияние ненасыщенности, разветвленности углеводородного радикала на собирательную активность флотационного реагента. В работах [10, 11] выполнено исследование влияния ненасыщенности карбоновых кислот на их собирательные свойства. Проведенные эксперименты включали вакуумную флотацию ильменита, магнетита, гематита с использованием в качестве собирателей пальмитиновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. Авторами установлена закономерность, согласно которой собирательные свойства реагента возрастают с увеличением ненасыщенности углеводородной цепи. Указанная зависимость в дальнейшем получила название «правила Хукки и Вартиайнена».

В [11] на примере флотации активированного кварца с использованием натриевых мыл олеиновой, линолевой и линоленовой кислот установлено, что увеличение числа двойных связей приводит к повышению эффективности флотационного действия собирателя, а закрепившаяся на поверхности минерала жирная кислота с большим числом ненасыщенных связей показывает более сильное собирательное действие, чем кислота с меньшим числом двойных связей. Сорбция этих кислот активированным кварцем в зависимости от расхода кислоты примерно одинакова. Таким образом, эксперимент показал, что увеличение числа двойных связей в углеводородном радикале жирной кислоты приводит к увеличению её собирательных свойств.

Око М.У. [12] на примере флотации гематита солями олеиновой и линолевой кислот отмечает, что для достижения одинаковых показателей флотации необходима меньшая концентрация мыла линолевой кислоты в сравнении с мылом олеиновой кислоты.

Митрофанов [3] в вопросе роста собирательной способности с увеличением числа двойных связей в молекуле собирателя разделяет мнение Деноя, согласно которому большая собирательная эффективность ненасыщенных жирных кислот с увеличением числа двойных связей объясняется увеличением площади гидрофобизации каждой молекулой, закрепившейся на минерале вследствие ее конфигурации.

В работе [13] исследовали флотационные свойства разветвленных карбоновых кислот. Установлено, что при флотации апатита из апатито-нефелиновой руды (значение $pH > 9$) разветвленные алифатические насыщенные кислоты состава C15 – C18 обладают более высокой флотационной активностью, но меньшей избирательностью, чем кислоты нормального строения того же состава.

Высокой флотационной активностью среди алифатических кислот разветвленного строения характеризуются кислоты в основной углеводородной цепи которых присутствует одна или две метильные группы. Значения выхода концентрата при использовании в качестве собирателя

кислоты с двумя метильными группами 2,4-диметилдекановой ($C_6H_{13}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$) близки к значениям выхода концентрата с применением нормальной лауриновой кислоты.

Разветвление углеводородного фрагмента положительно влияет на кислоты с повышенной молекулярной массой, например $C_{13}H_{27}COOH$ и выше. Флотационная активность 2,4-диметилдодекановой кислоты ($C_8H_{17}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$) превышает флотационную активность 2,4-диметилдекановой и миристиновой кислот [14].

Полученные в [10–13] результаты противоречат предположению, выдвинутому в работе [8], согласно которому повышение флотационной активности реагента с ростом длины углеводородного фрагмента связано с образованием на поверхности минерала гемимицелл. Гемимицеллы формируются за счет боковых взаимодействий углеводородных фрагментов молекул реагента. Следовательно, линейные молекулы собирателей с более сильным боковым взаимодействием углеводородных фрагментов должны обладать большей флотационной активностью, чем собиратели с разветвленной структурой или различной степенью ненасыщенности радикала, что не согласуется с представленными в [10–13] результатами экспериментов.

1.1.3. Влияние состава молекулы собирателя на его флотационную активность

В настоящее время в качестве собирателей все чаще используются реагенты с модифицированной структурой. Например, для получения апатитовых концентратов применяются оксиэтилированные карбоновые кислоты, саркозинаты, сульфосукцинаты и др.

В работе [15] установлено, что линоленовая кислота обладает более высокой собирательной способностью в сравнении с олеиновой и линолевой кислотами. Таким образом, авторы подтвердили правило «Хукки и Вартиайнена», согласно которому флотационная активность кислот возрастает с увеличением ненасыщенности углеводородного фрагмента [10]. Также показано, что наиболее эффективной из исследованных кислот является рицинолевая кислота с гидроксильной группой в углеводородном фрагменте: $\{H(CH_2)_6CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH\}$ (рисунок 2) [15, 16].

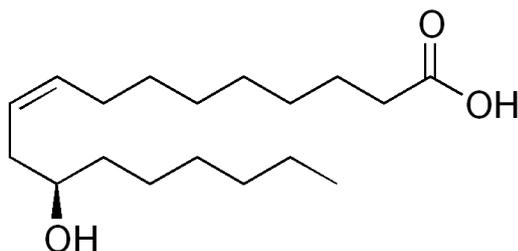


Рисунок 2 - Структурная формула 12-гидрокси-9-цис-октадеценовой кислоты (рицинолевой кислоты)

Авторы работы [17] выполняли флотацию кальцита в трубке Халлимонда мылами карбоновых кислот: стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и рицинолевой. Подтверждено правило «Хукки и Вартиайнена» об увеличении собирательной способности с ростом степени ненасыщенности углеводородного фрагмента реагента. Установлено, что флотационная активность натриевой соли рицинолевой кислоты близка к собирательным свойствам олеата натрия (рисунок 3).

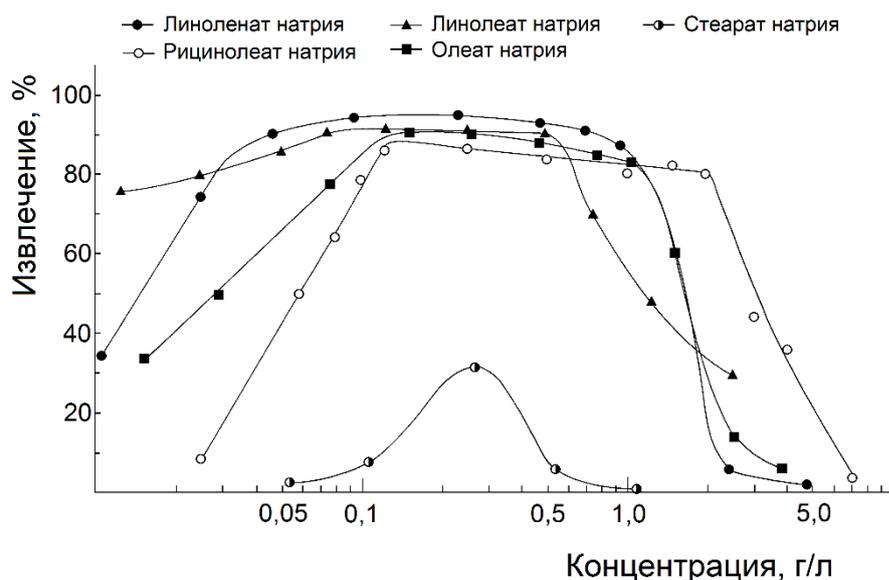


Рисунок 3 - Флотированность минералов в трубке Халлимонта в зависимости от концентрации карбоновых кислот [17]

В работе [18] на примере диалкилфосфорных кислот отмечено, что даже небольшие изменения в структуре собирателя оказывают сильное влияние на его флотационную активность. Рассмотрены такие собиратели как Фосфенокс, в молекуле которого есть фенильная группа, и Оксифос Б, без фенильной группы в структуре углеводородного фрагмента. На рисунке 4 приводятся структурные формулы реагентов. Фосфенокс является хорошим собирателем флюорита, в то время как оксифос Б флюорит не флотирует.

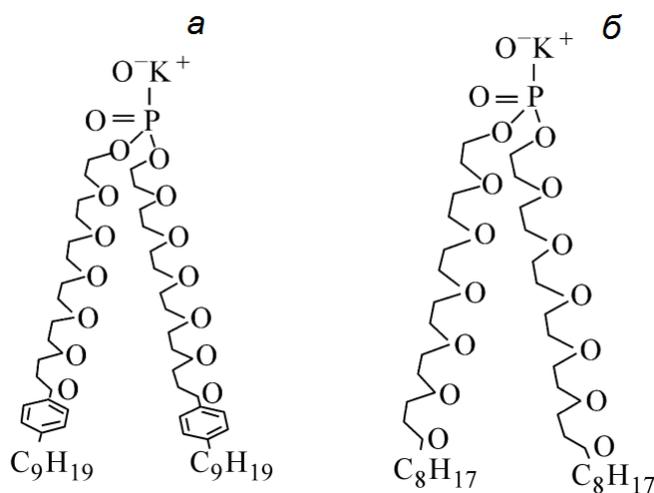


Рисунок 4 - Структура молекул собирателей: а – фосфенокс; б – оксифос

В работе [19] изучали флотационные свойства оксакислот типа R_1-O-R_2-COOH , где R_1 и R_2 углеводородные цепи нормального или разветвленного строения. Авторы предположили, что наличие активной полярной группы наряду с карбоксильной, устанавливает новые сорбционные связи на поверхности минерала.

Приведены результаты экспериментов, согласно которым в ряду кислот 4-оксадодекановая, 4-оксатетрадекановая и 4-оксагексадекановая флотационная активность увеличивается с ростом длины R_1 радикала (радикал R_2 в указанном ряду не меняется).

На примере следующих кислот: 12-оксатетрадекановая, 4-оксатетрадекановая, 2-амил-5-оксанонановая, 5-пропил-4-оксаундекановая показано, что лучшей флотационной активностью обладают реагенты, у которых $R_1 > R_2$. Наибольшую флотационную активность из указанных кислот имеет 4-оксатетрадекановая. Её углеводородные радикалы обладают линейной структурой, радикал R_2 короче R_1 и представлен CH_2-CH_2 цепью.

Предполагают, что изменение флотационной активности собирателей связано с тем, что они могут реагировать с гидратированной поверхностью различных минералов широким спектром взаимодействий. Такое предположение не объясняет того факта, что на собирательные свойства реагента оказывает влияние расположение гидрофильных групп по длине углеводородного фрагмента.

1.2. Связь строения молекулы катионного собирателя с его флотационной активностью

Катионные реагенты-собиратели широко используются в практике флотации. Несмотря на то, что амины и карбоновые кислоты принадлежат к разным группам собирателей, в литературных источниках установлен ряд общих для таких реагентов закономерностей. Например, связь собирательной способности реагента с длиной углеводородного фрагмента, корреляция

области рН высокого извлечения и минимального поверхностного натяжения раствора реагента.

1.2.1. Влияние длины углеводородного фрагмента катионного собирателя на его флотационную активность

Зависимость собирательной способности алкиламинов от длины углеводородного фрагмента изучалась в работах [8, 20–24]. Исследователями установлено, что с увеличением длины углеводородной цепи концентрация реагента, требуемая для получения высокого извлечения ценного компонента, снижается.

Такие результаты были получены автором работы [21] в результате экспериментов по флотуемости кварца методом вакуумной флотации. В качестве собирателей использовались катионные реагенты с длиной углеводородной цепи от 8 (октиламин ацетат) до 18 (октадециламин ацетат) атомов углерода.

В [22] на примере флотации смитсонита катионными реагентами также показано, что с увеличением углеводородного фрагмента от октиламина до додециламина требуемая концентрация реагента снижается.

Богдановым [23] отмечено, что собирательная активность аминов при флотации кварца и берилла возрастает с увеличением длины углеводородного фрагмента от C8 до C18.

В работе [24] на примере флотации франколита первичными аминами с разной длиной углеводородного фрагмента установлено, что извлечение полезного компонента увеличивается с ростом длины углеводородной цепи собирателя.

Авторами [25] для флотационной системы кварц-алкиламин-вода была измерена величина краевого угла и флотационное извлечение в зависимости от концентрации реагента, его структуры и рН раствора. Установлен рост значения краевого угла с увеличением длины углеводородной цепи

собирателя. Максимальный краевой угол для гексиламина составил 50° и 80° для додециламина.

Исследователями [8, 20] проводилась флотация кварца аминами с длиной углеводородного фрагмента от 4 до 18 атомов углерода при pH от 6 до 7. Установлено, что с ростом длины углеводородной цепи катионного собирателя, его концентрация, требуемая для флотации кварца, снижается. Связь собирательной активности реагента с длиной углеводородного фрагмента авторы работы объяснили образованием на минеральной поверхности гемимицелл. Известно, что указанная зависимость наблюдается при низких концентрациях реагента, недостаточных для образования гемимицелл. Для объяснения зависимости флотиремости от длины углеводородного фрагмента предложена гипотеза об участии пузырьков воздуха в гидрофобизации минеральной поверхности. Авторы [26] полагают, что реагент-собиратель адсорбируется пузырьками воздуха и в момент образования флотационного агрегата переходит на минеральную поверхность. С увеличением длины углеводородного фрагмента возрастает сорбция реагента пузырьками и при низких его концентрациях. При образовании флотационного контакта реагент с пузырька переходит на минерал и снижает поверхностное натяжения на границе «минерал-газ», что способствует расширению «сухого» пятна на минерале.

Механизм перехода реагента с поверхности раздела фаз «газ-жидкость» на границу раздела «твердое тело-газ» при столкновении пузырька воздуха с минеральной частицей рассматривается так же в работах [20, 27–29]. Авторы [25, 30] показали, что собиратель (алкиламин) сорбируется как на пузырьке воздуха, так и на минеральной поверхности. Образование флотационного комплекса осуществляется за счет связи углеводородного фрагмента собирателя, закрепившегося на частице минерала, с пузырьком. Чем выше концентрация реагента-собирателя, тем больше углеводородных фрагментов доступно для образования связи «пузырек газа-минеральная частица», что приводит к росту значения краевого угла и флотационного извлечения.

Предложенный в [20, 26, 28, 29, 31, 32] механизм закрепления поверхностно-активных форм реагента-собираателя на границе раздела «газ-жидкость» предполагает наличие в пульпе пузырьков воздуха с низким поверхностным натяжением. В ряде работ [33–35] показано, что высокое поверхностное натяжение на границе раздела фаз «газ-жидкость», характерное для пузырьков воздуха непродолжительно находящихся в растворе, предпочтительнее для флотационного процесса.

Классеном и Тихоновым [34] был проведен эксперимент по установлению влияния возраста пузырьков воздуха на прочность их прилипания к плоской поверхности флюорита и барита. Установлено, что с увеличением времени пребывания пузырька в растворе олеата натрия прочность прикрепления его к минеральной поверхности значительно уменьшается. При флотации олеатом натрия и подобными ему длинноцепочечными собирателями увеличение длительности нахождения пузырьков в пульпе приводит к снижению их флотационной активности. Таким образом, чем больше «возраст» пузырька, т.е. чем дольше он находится в растворе, тем ниже его флотационная активность.

В [33, 35] показано влияние поверхностного натяжения пузырьков воздуха на значение краевого угла. Согласно [33] «свежие» пузырьки воздуха с высоким поверхностным натяжением при образовании флотационного комплекса дают больший краевой угол (80°), чем пузырьки с меньшим поверхностным натяжением, находящиеся в растворе продолжительное время. Показано, что величина поверхностного натяжения на границе раздела «газ-жидкость» влияет также на контакт частицы минерала и пузырька воздуха, что может быть оценено с использованием коэффициента растекания Гаркинса:

$$S_{ж-г} = \gamma_{т-г} - \gamma_{т-ж} - \gamma_{ж-г}.$$

Для ограниченного растекания жидкости и установления конечного значения краевого угла коэффициент Гаркинса должен быть отрицательным, в связи с чем большее поверхностное натяжение на границе раздела «газ-жидкость» при образовании трехфазного контакта предпочтительно.

Исследователями [36] на примере щелочного раствора додециламин ацетата и частиц из различных материалов (магнетита, гематита, кварца, тефлона) при $pH=9,7$ отмечено, что с увеличением времени нахождения пузырька воздуха в растворе от 1 секунды до 300 секунд результативность присоединения его к минеральной поверхности ухудшается, что коррелирует с уменьшением величины поверхностного натяжения на границе раздела «газ-жидкость» с 70 до 23 мН/м.

Рассмотренные результаты исследований показывают, что на начальном этапе формирования флотационного комплекса поверхностное натяжение пузырька воздуха должно быть высоким, что предполагает небольшое количество закрепленных на нем поверхностно-активных соединений собирателя и пенообразователя.

Возможность перехода поверхностно-активных форм додециламина с минеральной поверхности на границу раздела «газ-жидкость» при их присоединении доказана в [35, 37, 38]. Изучалось поведение пузырька, закрепленного на поверхности кварца, обработанного раствором додециламина, рассматривалось влияние поверхностного натяжения на изменение краевого угла.

Авторами [39] на примере флотации кварца рядом аминов показано, что адсорбция реагента на минеральной поверхности по завершении флотации выше, чем адсорбция после агитации; объемная концентрация реагента в пульпе, напротив, меньше, чем начальная. На основании полученных данных автор полагает, что возможен переход собирателя как с пузырька воздуха на минеральную поверхность, так и в обратном направлении.

Механизм работы активных форм флотационного реагента с обратным их движением: с минеральной поверхности на пузырек представлен в [40–42]. Предполагается, что такой способностью обладают поверхностно-активные физически сорбированные формы реагента. Они закрепляются на предварительно гидрофобизированной минеральной поверхности, слабо связаны с минералом и легко десорбируются на границу «газ-жидкость».

Переход десорбируемой формы (ДС-формы) реагента на поверхность пузырька осуществляется при образовании флотационного комплекса после локального прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Высокая скорость растекания десорбируемых с минерала форм реагента возможна при использовании пузырьков с высоким поверхностным натяжением или «свежих» пузырьков.

Переход реагента с минеральной поверхности на пузырек воздуха был зафиксирован в работе [43] на примере диалкилдитиофосфата с длиной цепи C10 – C12 и галенита с использованием метода радиоактивных изотопов. Теоретически и экспериментально подтверждено, что такой переход способствует упрочнению контакта частица-пузырек.

1.2.2. Влияние строения углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность

Широкое распространение в катионной флотации получило использование в качестве собирателей первичных эфираминов, которые содержат ковалентную C – O связь. Первичный амин может быть превращен в эфирный амин введением между алкильным радикалом и атомом азота группы $O-(CH_2)_3: R-O-(CH_2)_3-NH_2$.

Известный собиратель Flotigam EDA - это эфирамин с додециловым радикалом и степенью нейтрализации ацетатной кислотой 50%.

В [44] Flotigam EDA использовался в предконцентрации никелевых латеритных руд. Содержание никеля увеличилось с 1,0% до 1,4% при извлечении 43%. Авторами [45] показана применимость реагента Flotigam EDA на примере обратной катионной флотации для разделения железных руд (гематит и магнетит) и кварца. В результате использования указанного реагента получены концентраты с наименьшим содержанием силиката (2,3%).

В работе [46] приведены результаты флотации каолинита тремя аминами: додециламин, Flotigam EDA(эфирамин), Duomeen T $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-NH}_2$, где $x \sim 16$.

Согласно приведенным в статье результатам, реагенты додециламин и Flotigam EDA показали высокую собирательную способность при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л: извлечение каолинита при pH10 достигло 100%. Для достижения высоких показателей извлечения (90%) при использовании в качестве собирателя реагента Duomeen T потребовалась более высокая концентрация ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Исследователями [47] проводилась флотация вавеллита октиламином, Flotigam EDA и олеатом натрия. Установлено, что реагент Flotigam EDA обладает большей флотационной активностью, чем октиламин. Полученные результаты исследователи объясняют наличием полярной группы $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3$ между радикалом и полярной NH_2 первичного амина. Полагают, что указанная группа усиливает адсорбцию за счет возможной водородной связи $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ между гидроксильной группой поверхности минерала и кислорода в структуре собирателя. Кроме того присутствие дополнительной гидрофильной группы способствует адсорбции собирателя на границе раздела «жидкость-газ» и повышает эластичность пленки жидкости вокруг пузырька воздуха.

В работе [48] отмечено, что флотоактивность N-ацилированных аминокислот зависит не только от величины и структуры углеводородного радикала, но и от расстояния между амидной и карбоксильной группами. Были исследованы собирательные свойства N-ацилированных аминокислот: N-олеил- β -аланин, N-олеилглицин, N-лаурилглицин, стерилвалин, N-пальмитилглицин, N-олеил- β -аминокапроновой кислоты на примере флотации апатита. Результаты показали, что наибольшей флотоактивностью характеризуются кислоты с углеводородным радикалом, содержащим 17 атомов углерода и непредельную связь. N-олеилглицин обладает более высокой собирательной способностью в сравнении с N-лаурилглицином, содержащим в

pH системы, температуры и ионной силы. Установлено, что высокие показатели извлечения, наименьшее поверхностное натяжение и максимальная поверхностная активность для раствора олеата натрия наблюдаются в одной области значений pH (рисунок 6).

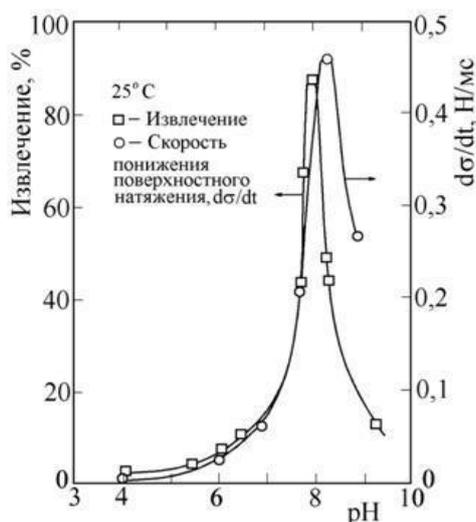


Рисунок 6 – Зависимость извлечения гематита олеатом натрия и скорости понижения поверхностного натяжения пульпы при 25°C от pH[53]

Авторы связали это с формированием соединений олеиновой кислоты, которые обладают наибольшей поверхностной активностью. Олеиновая кислота в зависимости от pH представлена в растворе в различных формах: RCOOH, RCOO⁻, (RCOO)₂H⁻, (RCOO)₂²⁻ [56]. Активными на границе «газ-жидкость» являются (RCOO)₂H⁻ и RCOOH. Согласно диаграмме (рисунок 7) заметная концентрация наиболее активной формы (RCOO)₂H⁻ находится в диапазоне pH 6 – 10, при этом наибольшее ее содержание приходится на область pH 7 ÷ 8, о чем свидетельствует высокая скорость понижения поверхностного натяжения на границе «газ-жидкость» (рисунок 6).

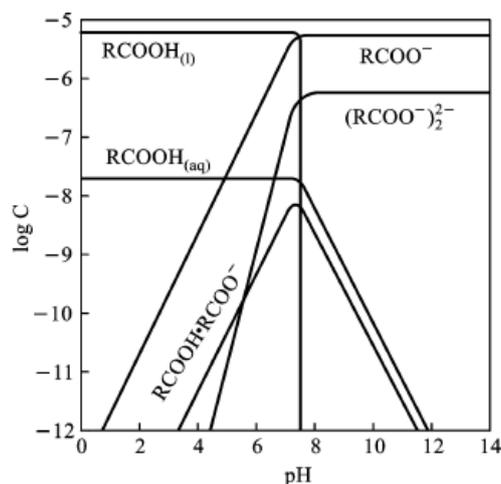


Рисунок 7 - Диаграмма распределения соединений олеиновой кислоты [56]

По мнению авторов, низкое поверхностное натяжение указывает на быструю гидрофобизацию минеральной поверхности за счет высокой скорости сорбции таких поверхностно-активных соединений, что приводит к высокому извлечению полезного компонента.

В работе [57] были проведены детальные исследования адсорбции лаурата натрия на поверхности гематита. Установлено, что гидрофобность частицам придает один монослой лаурата. Последующая сорбция собирателя приводит к некоторому снижению гидрофобности поверхности. Авторы приходят к выводу, что концентрация димеров кислотного мыла в объемном растворе не связана с гидрофобностью минеральной поверхности. Таким образом, полученные результаты опровергают модели работ [53, 58], согласно которым гидрофобность минерала напрямую связана с концентрацией ионно-молекулярных ассоциатов в растворе.

В работе [49] авторами установлено существование корреляционной связи между максимальным флотационным извлечением и минимальным поверхностным натяжением границы раздела «газ-жидкость» при флотации апатита, кальцита и флюорита олеиновой кислотой. На рисунке 8 приведены графики зависимости извлечения и поверхностного натяжения от pH флотационной системы при флотации флюорита олеатом натрия. Понижение поверхностного натяжения раствора связано с формированием поверхностно-

активных по отношению к границе «газ-жидкость» ассоциатов. Такие ассоциаты, по мнению авторов, сорбируются и на поверхности раздела «минерал-жидкость». Синергетический эффект при адсорбции этих поверхностно-активных соединений способствует повышению гидрофобизации минерала и, следовательно, повышению флотационного извлечения. Следовательно, по предположению авторов, понижение поверхностного натяжения является лишь индикатором появления ассоциатов и выделения их на минеральной поверхности.

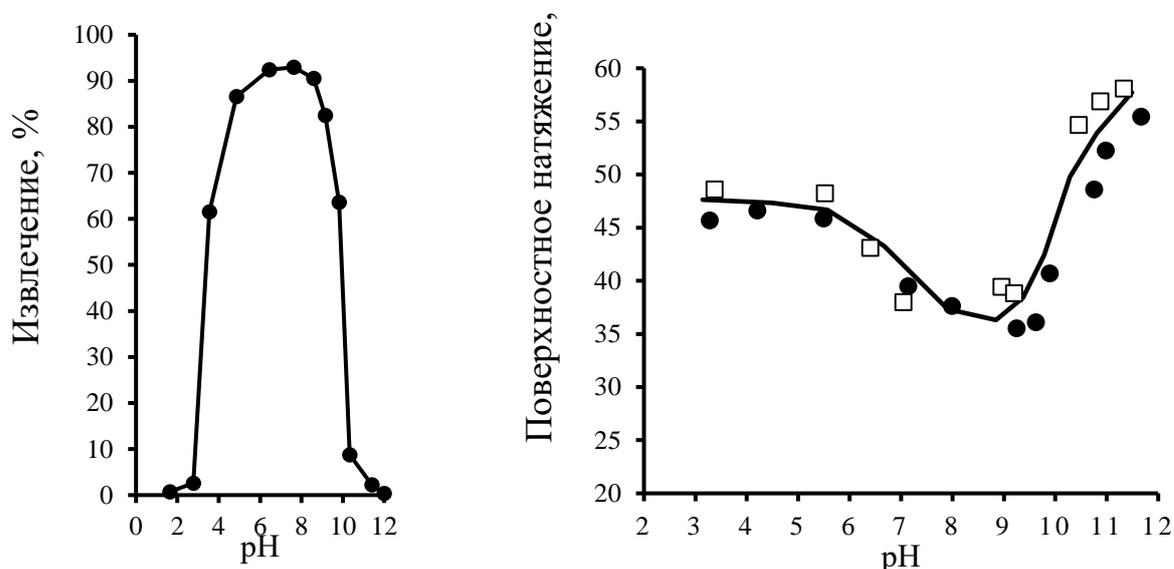


Рисунок 8 - Зависимость от значения pH а) извлечения флюорита олеатом натрия ($2 \cdot 10^{-5}$ М); б) величины поверхностного натяжения раствора олеата натрия ($2 \cdot 10^{-5}$ М), где • без минерала; □ с флюоритом [49]

На примере флотации целестита олеатом натрия показана связь между максимумом извлечения и минимумом поверхностного натяжения раствора в области pH 6-8 [54]. Авторы объясняют полученные результаты присутствием ионно-молекулярных ассоциатов, увеличивающих гидрофобность минеральной поверхности.

Исследователи [50] рассматривали флотацию сподумена олеиновой кислотой. Работа была направлена главным образом на установление механизма повышения плотности сорбции реагента на минеральной поверхности. Установлено, что при образовании ассоциатов ионы и молекулы

олеиновой кислоты, вероятно, взаимодействуют между собой углеводородными фрагментами, увеличивая общую сорбцию реагента. В рамках предложенной гипотезы была создана модель сорбции таких ионно-молекулярных ассоциатов на поверхности минерала, которая способствует ее гидрофобизации.

На рисунке 9 приведены графики, отражающие установленную зависимость извлечения сподумена и поверхностного натяжения раствора олеиновой кислоты. Максимальное извлечение и минимальное поверхностное натяжение отмечено при $\text{pH}=8,73$. Yu Fushun и др. [50] указывают на максимальную концентрацию ионно-молекулярных ассоциатов в этой области pH . Согласно предложенной авторами модели поверхностно-активные формы кислот адсорбируются на поверхности минерала и усиливают его гидрофобизацию.

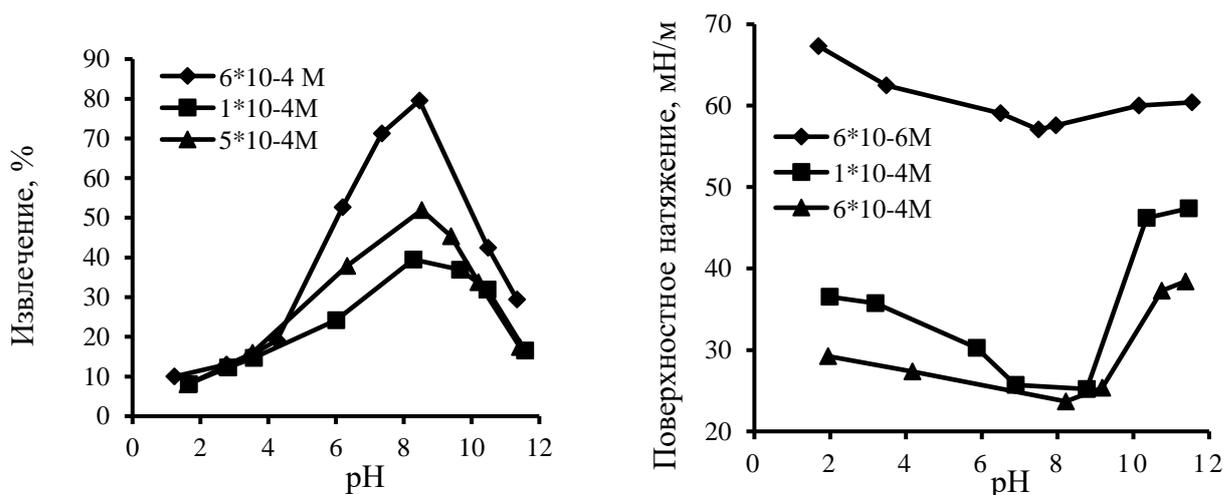


Рисунок 9 – Флотационное извлечение сподумена и поверхностное натяжение олеиновой кислоты при различных концентрациях в зависимости от pH [50]

Таким образом, поверхностное натяжение в работе было определено как один из параметров, указывающий на наличие ассоциатов в растворе и повышенную сорбцию реагента на поверхности минерала.

В работе [55] представлены результаты флотации гематита лауриновой кислотой. Автор предполагает, что высокое извлечение при pH 5 – 6,7 можно

объяснить физической сорбцией собирателя за счет кулоновского взаимодействия. Высокое извлечение при рН 10 – 12 предположительно связано с большой собирательной активностью реагента в этой области и коррелирует с низким поверхностным натяжением раствора реагента.

Работа Keith Quast [51] была направлена на изучение механизма флотации гематита карбоновыми кислотами с различной длиной углеводородного фрагмента. Рассматривалась флотирuemость в зависимости от рН системы.

К основным предложенным моделям взаимодействия реагента с минеральной поверхностью автор отнес:

- физическую адсорбцию карбоксилатов. Характерна при значениях рН флотационной системы, меньших, чем точка нулевого заряда (ТНЗ). Закрепление собирателя на минеральной поверхности и флотация происходят, когда заряд минеральной поверхности и соединений собирателя противоположны по знаку;

- достижение максимальных показателей извлечения при значениях рН больших, чем ТНЗ, автор объясняет высокой поверхностной активностью реагента, которая характеризуется низким поверхностным натяжением его раствора.

Для оценки поверхностной активности реагента используется величина поверхностного давления, которая вычисляется как разность поверхностного натяжения растворителя и поверхностного натяжения раствора. Этот параметр отражает связь поверхностного давления и поверхностного натяжения равновесного раствора реагента.

Автор работы отмечает корреляционную связь величины поверхностного давления октановой, декановой и додекановой кислот с извлечением гематита. В качестве примера на рисунке 10 приведены графики, отражающие зависимость извлечения гематита и поверхностного давления декановой кислоты от рН. Область рН высокого извлечения совпадает с областью высокого поверхностного давления.

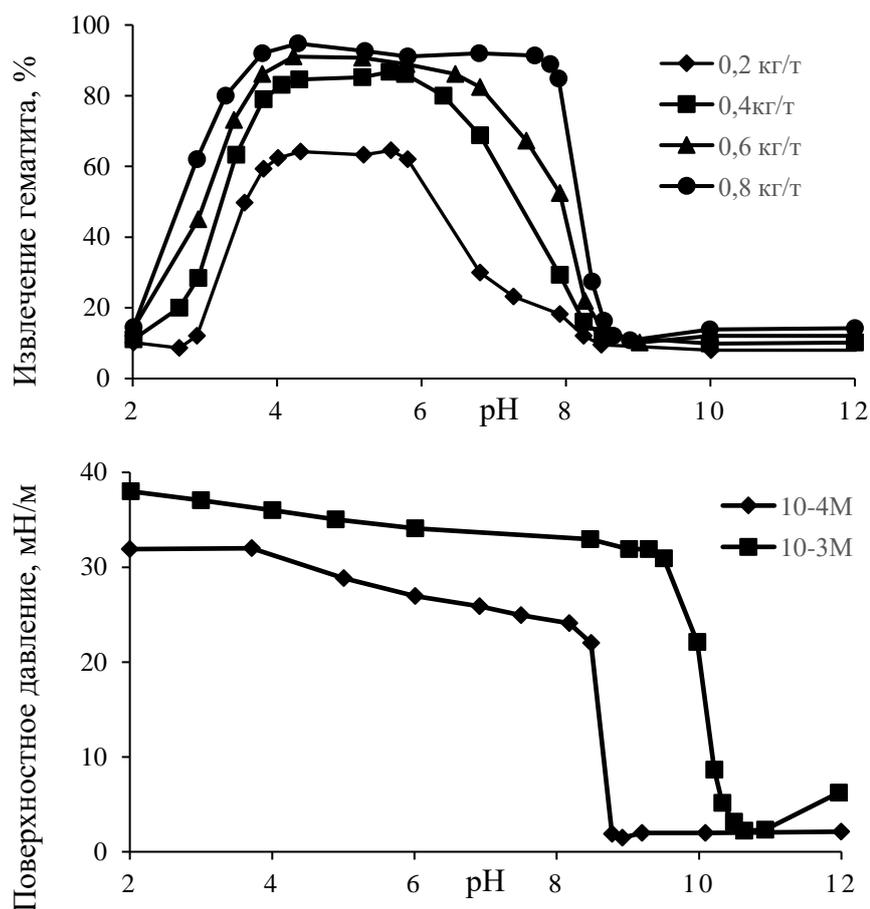


Рисунок 10 - Извлечение гематита и поверхностное давление декановой кислоты в зависимости от pH [51]

Указанная связь «поверхностное давление – флотлируемость» нарушается для длинноцепочечных насыщенных карбоновых кислот. Отсутствие связи между указанными параметрами позволило автору работы [51] утверждать, что величина равновесного поверхностного давления не всегда является хорошим индикатором эффективности работы флотационного собирателя.

По мнению автора [51], нет возможности объяснить результаты флотации гематита с использованием карбоновых кислот в рамках одной из предложенных им моделей. Корреляционная связь извлечения полезного компонента с поверхностным давлением раствора реагента отмечена только для нескольких кислот. При этом автор не раскрывает физический смысл

механизма, связывающего два этих параметра, а проводит лишь сопоставление экспериментальных данных.

Согласно приведенным выше примерам [49, 50, 53, 54], совпадение максимального извлечения полезного компонента и минимального значения поверхностного натяжения раствора реагента приходится на область pH 7 – 9.

Полькиным [59] было установлено, что максимум флотационного извлечения с использованием олеиновой кислоты для колумбита, циркона, танталита, ильменита, рутила, граната и турмалина, альбита, перовскита приходится на область значений pH 7 – 8 (рисунок 11). По литературным данным флотация карбоновыми кислотами осуществляется также в кислой и в щелочной области pH (выше 10).

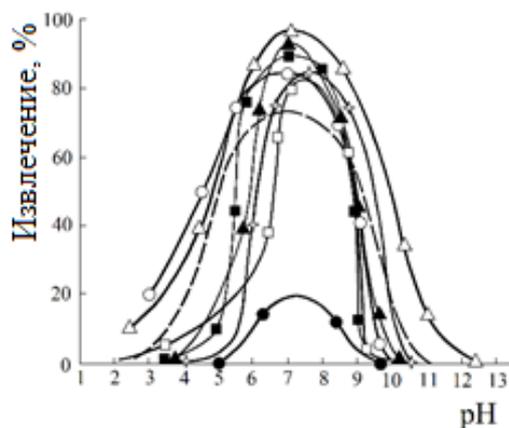


Рисунок 11 – Флотируемость —□— колумбита, —◇— циркона, —▲— танталита, —■— ильменита, —○— рутила, —△— граната и турмалина, —●— альбита, — — перовскита в зависимости от pH. Расход олеиновой кислоты 1 кг/т [59]

М.М. Сорокин приводит данные, согласно которым наиболее флотоактивными являются кислые мыла, растворы которых подкислены до pH 5-6. По мнению автора, «карбоновые кислоты, образующиеся при гидролизе мыла, обособляются из раствора в виде тонкодисперсных капелек примерно одинакового размера – ассоциатов из молекул карбоновой кислоты и ионов. Последние выполняют роль эмульгаторов, предупреждая коалесценцию этих капелек» [60].

В [61] экспериментально показано, что требуемая концентрация насыщенных кислот для 50 % извлечения минерала снижается с уменьшением рН раствора. В кислой среде расход реагента может снизиться в 100 раз, но время кондиционирования пульпы должно быть увеличено. Наиболее качественное разделение доломита и магнезита достигнуто при использовании лауриновой кислоты в кислой среде (рН 3), то есть при малом расходе реагента. Получен продукт с содержанием СаО менее одного процента и магнезита ~ 45%.

Исследователями [62] приведены результаты эксперимента по флотации кальцита карбоновыми кислотами, показана связь извлечения кальцита с длиной углеводородного фрагмента реагента (от С8 до С12) и рН флотационной системы. Подавление флотации кальцита короткоцепочечными собирателями при значении рН близком к 10 связывают с высокой концентрацией в пульпе карбонатов. При этом в аналогичных условиях при использовании в качестве собирателей карбоновых кислот с длиной углеводородного фрагмента С11 – С12 извлечение кальцита достигает 100%. Авторы объясняют это образованием соединений, которые выполняют функцию собирателя, следовательно, дополнительно гидрофобизируют поверхность минерала.

В работе [59] рассмотрены результаты флотации олеиновой кислотой флюорита, фенакита и слюды. Высокое извлечение флюорита достигается в области рН близкой к нейтральной и сохраняет свое значение в щелочной области до рН 12 (рисунок 12).

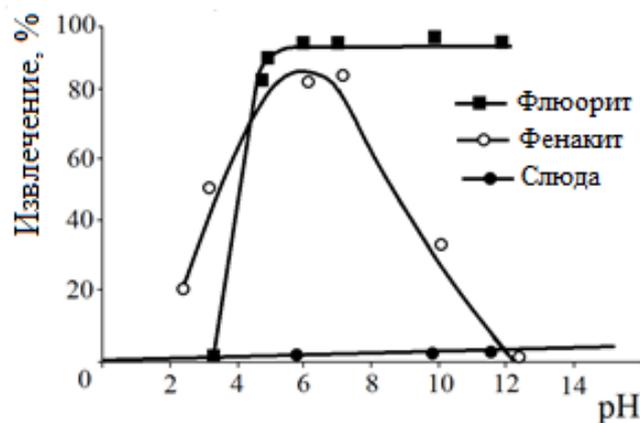


Рисунок 12– Флотируемость флюорита, фенакита и слюды в зависимости от pH. Расход олеиновой кислот 33 мг/л [59]

В [23] был проведен эксперимент по исследованию собирательного действия труднорастворимых солей жирных кислот. Отмечено, что для флотации флюорита тридецилатом характерно наличие двух максимумов: в нейтральной области при pH=6-7 и в щелочной области при pH >10. Установлено, что извлечение (92,0%), полученное при использовании в качестве реагента-собирателя тонкодисперсного свежесожденного осадка тридецилата кальция близко к показателю извлечения, полученного при использовании раствора тридецилата натрия (93,8%). Авторы полагают, что осадки солей жирных кислот оказывают гидрофобизирующее воздействие на поверхность минерала.

Анализ приведенных работ выявил ряд противоречий. Так, литературные данные, которые показывают возможность флотации флюорита олеиновой кислотой при pH 10 и выше [59], не соответствуют выводам [53], согласно которым высокое извлечение ценного компонента при флотации карбоновыми кислотами достигается за счет гидрофобизации поверхности ионно-молекулярными ассоциатами, присутствие которых характерно для нейтральной и слабощелочной среды.

В работах [23, 59, 62] показано, что минералы с умеренной растворимостью флотируются в щелочной области pH длинноцепочечными собирателями. Авторы предполагают, что в растворе формируются

соединения реагента с металлом, которые дополнительно гидрофобизируют поверхность минерала. Эти представления не согласуются с работой [57], согласно которой последующая сорбция собирателя не повышает гидрофобность минеральной поверхности, а снижает ее. Флотация собирателями с короткой длиной углеводородного фрагмента в щелочной области рН подавляется.

1.3.2. Влияние поверхностного натяжения и поверхностного давления растворов аминов на их собирательную способность

Связь извлечения полезного компонента с поверхностным натяжением растворов используемых реагентов отмечена и для катионных собирателей. Авторами [33, 63] на примере флотации флюорита и кварца додециламином показано совпадение области значений рН высокого извлечения полезного компонента и низкого поверхностного натяжения раствора.

В работе [33] рост извлечения минерала и понижение поверхностного натяжения раствора отмечены в области значений рН 8÷11 (рисунок 13). Исследователи объясняют возрастание флотируемости адсорбцией на извлекаемом минерале ионно-молекулярных ассоциатов реагента $x(\text{RNH}_3^+)$, $y(\text{RNH}_2)$ и использованием «свежих» пузырьков. Ионно-молекулярные ассоциаты, по мнению авторов, способствуют гидрофобизации минеральной поверхности, а использование «свежих» пузырьков связывают с отрицательным значением коэффициента растекания S_{L-S} .

Указанный механизм не согласуется с предложенным в [26], согласно которому реагент-собиратель первоначально закрепляется на пузырьке, затем переходит на границу раздела «твердое-газ».

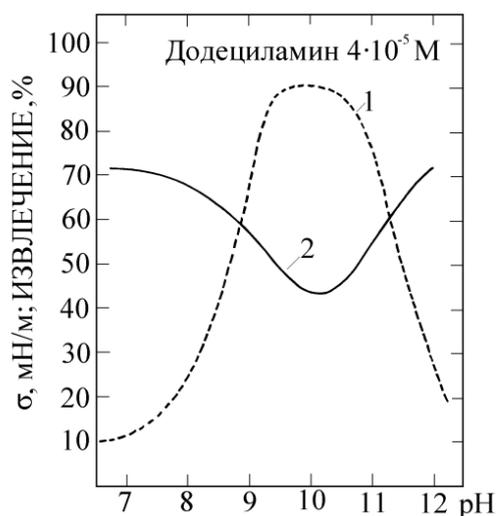


Рисунок 13 - Флотация кварца додециламином в зависимости от рН: 1 – извлечение; 2 – поверхностное натяжение [33]

Додэциламин в зависимости от рН представлен в растворе в различных формах: RNH_3^+ , $(RNH_3^+)_2^{2+}$, $RNH_2 * RNH_3^+$ [56]. Наиболее активными на границе «газ-жидкость» являются $RNH_2 * RNH_3^+$. Согласно диаграмме (рисунок 14) заметная концентрация этой формы реагента находится в диапазоне рН 9,5 – 10,5, при этом наибольшее ее содержание приходится на область рН 10.

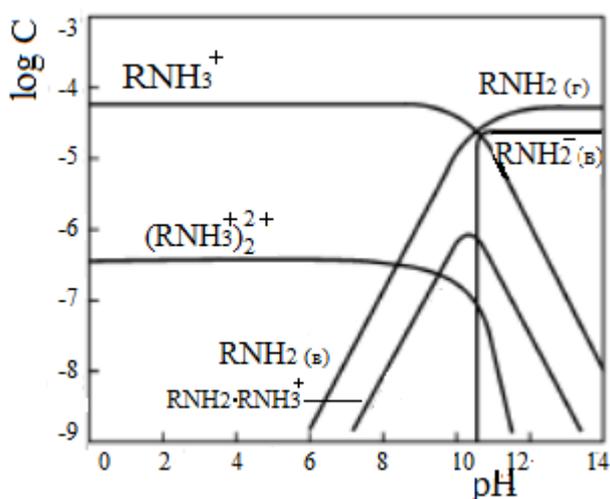


Рисунок 14 – Диаграмма распределения соединений додециламина в зависимости от рН (концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) [56]

В работе [30] исследовали флотацию кварца рядом аминов (н-додециламин, н-октиламин, 1,5-диметилгексиламин, н-гексадециламин, N,N-диметил-н-додециламин), также был определен электрокинетический потенциал минерала и пузырьков газа, поверхностное давление пленки реагента (таблица 1). На рисунке 15 приведены данные по флотации кварца додециламином, поверхностное давление раствора додециламина, электрокинетический потенциал в зависимости от молярной концентрации реагента при pH раствора 8,0 и 10,0. Установлена зависимость извлечения и поверхностного давления раствора реагента при обоих значениях pH раствора.

Таблица 1 – Связь поверхностного давления растворов аминов с критической концентрацией флотации, дзета-потенциалом кварца, pH системы [30]

Реагент	pH	Критическая концентрация флотации, М	π_0 , мН/м	ζ , mV
$n - C_{12}H_{25}NH_2$	8,0	$1,58 \cdot 10^{-5}$	11,0	- 38,4
	10,0	$5,89 \cdot 10^{-6}$	1,4	- 24,3
$n - C_8H_{17}NH_2$	8,0	$7,76 \cdot 10^{-5}$	3,5	-53,8
	10,0	$3,98 \cdot 10^{-5}$	11,25	-52,3
$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)NH_2$	8,0	$2,00 \cdot 10^{-4}$	9,50	-57,6
	10,0	-		
$n - C_{16}H_{33}NH_2$	8,0	$8,51 \cdot 10^{-7}$	1,63	-42,0
	10,0	$9,44 \cdot 10^{-7}$	<0,50	-50,0

Из таблицы 1 следует, что в области низких концентраций реагенты, имеющие различную длину углеводородной цепи, имеют различающиеся поверхностные давления начала флотации [64].

Корреляция поверхностного натяжения раствора и величины контактного угла на кварце в зависимости от pH приведена в [65]. При pH 10 – 11 достигается минимальное поверхностное натяжение раствора додециламина, а величина контактного угла составляет 70°.

В [52] была выполнена флотация шеелита и кальцита додециламином. Установлено, что при снижении pH менее 10 извлечение шеелита падает. Величина ζ -потенциала шеелита практически не зависит от pH. Авторы

предполагают, что для флотации необходимы два типа сорбции реагента: электростатическое закрепление катионов и гидрофобное – ионно-молекулярных ассоциатов. Показано, что неионизированную форму собирателя можно заменить другим реагентом. В экспериментах с применением додеканола область рН флотируемости минерала увеличилась до 7.

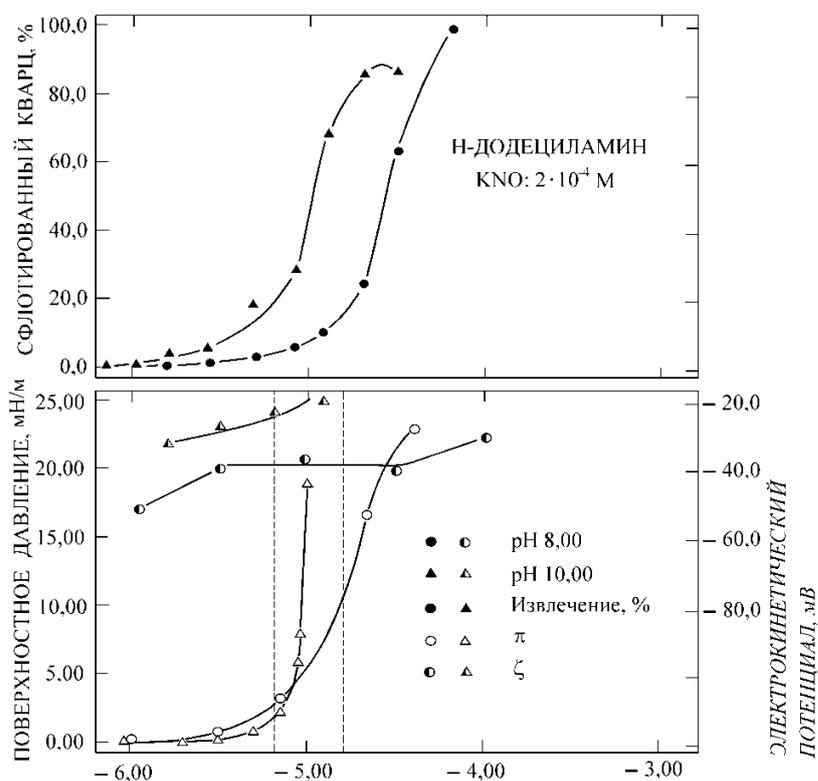


Рисунок 15 - Извлечение кварца, поверхностное давление π_0 , электрокинетический потенциал ζ в зависимости от молярной концентрации н-додециламина при рН раствора 8.0 и 10.0 и добавлении $KNO: 2 \cdot 10^{-4}$ М [30]

Пример флотации кварца гексиламином представлен в [66]. Показано, что частицы кварца с краевым углом выше нуля не флотируются без использования реагента. Введение гексиламина приводит к флотации кварца, максимальное извлечение достигается при рН 10,56.

Связь извлечения корунда с рН флотационной системы, ζ - потенциалом минеральной поверхности установлена в работе [20]. На рисунке 16 приведены результаты по флотации корунда (Al_2O_3) хлоридом

додециламмония. Величина рН точки нулевого заряда (ТНЗ) минерала составляет 9,1. Максимальное извлечение корунда наблюдается в районе рН~10,5.

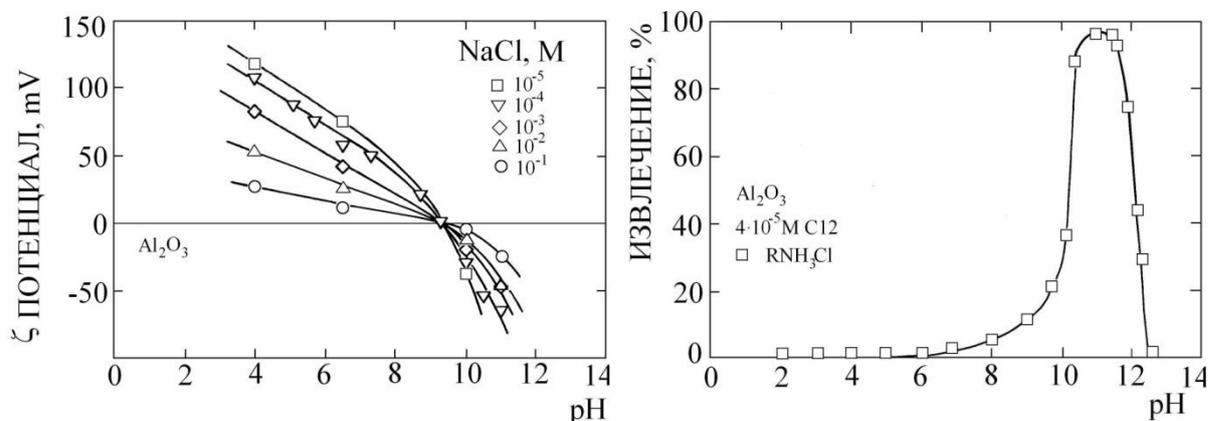


Рисунок 16 - Извлечение и ζ -потенциал корунда в зависимости от рН раствора; концентрация хлорида додециламмония $4 \cdot 10^{-5}$ М [20]

При снижении рН раствора до 9 происходит перезарядка поверхности минерала, создаются условия не благоприятные для ионно-электростатического взаимодействия, в результате чего флотуемость уменьшается. Повышение рН раствора до 11 и выше сохраняет условия благоприятные для ионно-электростатического взаимодействия, но флотуемость корунда снижается. Эксперимент показывает, что сорбции одной ионизированной формы реагента недостаточно.

В работах [67, 68] показано, что при флотации кварца катионными собирателями необходимая плотность покрытия составляет 1-5% условного монослоя. В [67] были проведены эксперименты по флотуемости кварца додециламином. Изучалась объемная концентрация и плотность сорбции реагента, флотуемость минерала в кислой и щелочной областях рН. Установлено, что для полного извлечения кварца в области рН 5,0 достаточно ~1÷3% от условного монослоя сорбции додециламин ацетата. Требуемая объемная концентрация – $4 \cdot 10^{-4}$ М. Повышение рН до 9.8 и снижение объемной концентрации реагента до $4 \cdot 10^{-5}$ М привело к увеличению

плотности сорбции реагента до величины, превышающей емкость условного монослоя, и полному извлечению минерала.

Gaudin и Bloecher [68] исследованиями подтвердили, что для 95% извлечения кварца в пенный продукт при pH 6÷7 достаточно низкой плотности сорбции реагента равной ~5% условного монослоя додециламина [64].

Низкое поверхностное натяжение раствора реагента и высокое извлечение ценного компонента при использовании катионных реагентов отмечают как правило в области значений pH 9-10. Исследователи объясняют установленную зависимость влиянием поверхностно-активных ионно-молекулярных ассоциатов, не предлагая механизма, который бы объяснял их влияние на показатели флотации. В ряде работ отмечена флотация катионными собирателями в области значений pH 5÷7, когда концентрация ионно-молекулярных ассоциатов снижена.

1.4. Формы сорбции реагента-собираателя

1.4.1. Химическая и физическая формы сорбции реагента

Флотационный процесс условно можно разделить на несколько этапов. Одним из определяющих является этап формирования флотационного комплекса. Изменение свободной энергии, сопровождающее закрепление минеральной поверхности на пузырьке газа, может быть определено термодинамическим критерием $\Delta G = \sigma_{г-ж}(\cos \theta - 1)$. Здесь $\sigma_{г-ж}$ – свободная энергия границы раздела «газ-жидкость», Дж/м²; θ – краевой угол смачивания. Согласно приведенному критерию, эффективная адгезия между минеральной частицей и пузырьком может быть достигнута при условии $\theta > 0$, что приведет к уменьшению свободной энергии [49, 69, 70]. Это достигается применением селективно закрепляющихся флотационных реагентов.

Рядом ученых было предложено использовать при выборе флотационных реагентов принцип Пирсона (Глембоцкий А.В., Рябой В.И.,

Абрамов А.А., Игнаткина В.А.). Согласно указанному принципу, неполяризуемые ионы металлов («жесткие» кислоты по Льюису) образуют прочные соединения с неполяризуемыми лигандами («жесткими» основаниями по Льюису), а поляризуемые ионы («мягкие» кислоты по Льюису) – с поляризуемыми лигандами («мягкими» основаниями по Льюису). Таким образом, подбор соответствующего реагента предполагает образование наиболее прочного соединения с поверхностью минерала, что способствует его селективной гидрофобизации. Прочные соединения образуются за счет максимального перекрытия взаимодействующих облаков электронов [71]. Согласно автору [72], повышение качества полезного компонента можно достигнуть выбором собирателя, который является более мягким основанием Льюиса по сравнению с собирателем, образующим наиболее прочные соединения с катионами этого металла в объеме раствора. Необходимая степень «умягчения» реагента будет зависеть от степени «умягчения» иона металла в поверхностном слое минерала [72].

Степень «мягкости» и тем самым энергию взаимодействия лигандов собирателей с катионами минерала, приводящим к изменению селективности хемосорбции собирателя, можно регулировать усилением или ослаблением связи S-H (O-H (Me)) в функциональной группе собирателя, изменяя индукционный +I-эффект углеводородного радикала за счет: увеличения или уменьшения длины радикала молекулы; изомерии углеводородного радикала в результате замещения атомов водорода на атомные группы CH_3 -, CH_3CH_2 - и т.д.; замещения атомов водорода или углерода на более электронодонорный атом, электроноакцепторный атом, группу атомов (типа CH_3 -атомов) или атомные группы ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ и др.). Однако автор отмечает, что достоверная оценка степени «мягкости» взаимодействующих компонентов пока невозможна [73].

Игнаткиной В.А. [7, 51] предложен метод подбора селективно действующих сочетаний реагентов, основанный на регулировании жесткости образующихся межмолекулярных ассоциатов.

С развитием программных продуктов широко распространяется квантово-химический подход при выборе реагента-собирателя (П.М. Соложенкин [74]). С помощью прикладного программного продукта осуществляется расчет молекулярной структуры собирателя, который позволяет определить заряды атомов, абсолютную жесткость, дипольный момент.

В основе рассмотренных выше способов выбора реагента-собирателя лежит термодинамический критерий. Реагенты оцениваются главным образом по их способности к повышению гидрофобности минеральной поверхности в результате хемосорбции, при это не рассматривается сам процесс формирования флотационного комплекса и участие в нем флотационных реагентов.

подавляющее число исследователей считает необходимым присутствие на минеральной поверхности не только химической, но и физической формы сорбции реагента. Физическая форма сорбции собирателя может быть представлена ионно-молекулярными ассоциатами, молекулами, димерами.

Так, например, согласно Somasundaran [75] формирование на минеральной поверхности физической формы сорбции или закрепление образовавшейся в растворе новой фазы следует за хемосорбцией и способствует дополнительной гидрофобизации минеральной поверхности.

Kulkarni и Somasundaran [53] показано, что в зависимости от параметров флотационной системы в пульпе формируются соединения, которые адсорбируются на минеральной поверхности, повышая её гидрофобные свойства.

В работе [76] флотация осуществляется с помощью пенообразователя, без использования реагента-собирателя. Пенообразователь не повышает свободную поверхностную энергию границы раздела минеральная частица - жидкость, а понижает ее, следовательно, не может повысить гидрофобность, тем не менее, обеспечивает высокое извлечение ценного компонента. Данный пример дает основание предположить, что функция физической формы

сорбции заключается не в дополнительной гидрофобизации минеральной частицы.

А.А. Абрамовым [5] выдвинута гипотеза, согласно которой физически сорбированная форма реагента закрепляется на минеральной поверхности в виде микрокапель. При образовании флотационного комплекса такие микрокапли прокалывают прослойку жидкости, заключенную между минеральной частицей и пузырьком воздуха, т.е. обеспечивают ее разрыв, что способствует более быстрому образованию флотационного комплекса. Данная гипотеза вызывает сомнение, поскольку поверхность минеральных частиц предполагает присутствие неровностей, которые также могут способствовать прорыву прослойки жидкости.

С.А. Кондратьевым [9, 16, 41] предложен иной механизм действия физической формы сорбции реагента и ее влияния на формирование флотационного комплекса. Согласно указанному механизму, при образовании флотационного комплекса физически закрепившаяся часть реагента-собирателя переходит с минеральной поверхности на вновь образовавшуюся границу раздела «газ-жидкость». Затем распространяется по этой границе под действием поверхностных сил. Растекающаяся пленка реагента захватывает в свое движение воду, способствует удалению жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком газа, что ускоряет процесс образования флотационного комплекса. «Скорость движения фронта пленки реагента обеспечивается ее высоким поверхностным давлением, слабой когезией молекул или ионно-молекулярных ассоциатов. Значительная разница поверхностных натяжений раствора, содержащего молекулярную форму или ионно-молекулярные ассоциаты, и пульпы, без активной на границе раздела «газ-раствор» формы реагента, указывает на высокое поверхностное давление и, следовательно, на высокую скорость растекания реагента» [42]. Способность поверхностно-активных на границе «газ-жидкость» соединений вовлекать в свое движение воду отмечена в работе [77]. В работах [77, 78]

показано, что величина поверхностного давления, изменяется с ростом длины углеводородного фрагмента.

Термодинамический критерий характеризует возможность образования химической формы сорбции, при это не оценивается собирательная активность физически сорбированного реагента.

1.4.2. Многослойность сорбции

Предположение о том, что при взаимодействии собирателя с несulfидными минералами обменные химические реакции и явления физической адсорбции могут дополнять друг друга и представлять собой непрерывный процесс было выдвинуто С.И. Полькиным [79]. Исследованиями в [79] показано, что на поверхности химически сорбированного олеата натрия удерживаются слои олеиновой кислоты и олеатов, не связанных с решеткой минерала, но прочно закрепленных на химически фиксированном слое, предположительно, за счет водородной связи [80].

С.И. Митрофанов [3] развивает представления о химической и физической формах сорбции собирателя на поверхности минерала. Согласно автору, при небольших концентрациях легкорастворимого собирателя его молекулы или ионы хемосорбционно закрепляются на поверхности минерала, формируя мономолекулярный слой. Он состоит из частокола молекул, обращенных аполярной частью в воду, а полярной связанных с ионами кристаллической решетки минерала. При повышении концентрации особенно длинноцепочечных собирателей в растворе появляются не только ионы и отдельные молекулы, но и димеры. Димеры с помощью сил Ван-дер-Ваальса закрепляются на первом монослое на наиболее насыщенных участках, образуя второй слой.

Авторы работы [81] также отмечают, что «первоначальной формой закрепления растворимых флотационных реагентов-собирателей является хемосорбция. Второй стадией закрепления реагента-собирателя на частицах

минерала можно считать активированную адсорбцию. Эти две формы первоначального закрепления реагента-собираателя завершают первую стадию гидрофобизации поверхности минерала за счет аполярных углеводородных групп ионов и молекул реагента. Образованная первоначально гидрофобная поверхность служит объектом протекания последующих адсорбционных процессов. Присутствующие в жидкой фазе избыточные дифильные или гетерополярные молекулы реагента, в свою очередь, способны образовывать связь со слоем уже закреплённых ионов и молекул реагента преимущественно силами Ван-дер-Ваальса».

А.А. Абрамовым в [82] показано, что жирные кислоты сорбируются на минеральной поверхности химически и физически. Удаление физической формы сорбции реагента приводит к уменьшению показателей флотации.

О том, что сорбционное покрытие состоит из двух слоев: нижнего с химически закрепившимся реагентом и верхнего представленного олеатом кальция, натрия и нейтральными молекулами карбоновой кислоты или ионно-молекулярными комплексами, было отмечено в работе [83]. Аналогично в [84] показано, что адсорбционное покрытие поверхности апатита в растворе олеата состоит из нескольких слоев. Нижний слой хорошо организован, с плотной упаковкой молекул и гидрофобным взаимодействием углеводородных фрагментов и верхний - с неорганизованным, хаотичным расположением молекул. Измерения гидрофобности обработанной минеральной поверхности показали, что ее максимальная величина достигается при плотности сорбции, равной 1 монослою. Таким образом, экспериментально доказано, что последующие слои не гидрофобизируют минерал.

По мнению автора работы [85], первоначально на минерале закрепляется химическая форма сорбции реагента. Гидрофобный углеводородный радикал молекулы собирателя обращается в полярную водную среду, а функциональные группы реагента закрепляются на минеральной поверхности. Выделение физической формы сорбции происходит при объемной концентрации ионов собирателя, соответствующей условиям начальной

стадии мицеллообразования, а закрепление осуществляется по правилу уравнивания полярностей и поэтому не может повысить степень гидрофобности минеральной поверхности». Верхний физически закрепившийся слой реагента слабо связан с минералом и легко десорбируется органическим растворителем или ультразвуковой обработкой суспензией.

Выводы

В ходе литературного обзора была установлена связь между флотационной активностью карбоновых кислот, аминов и строением и составом их молекул. Установлено, что в случае карбоновых кислот зависимость собирательной активности от длины углеводородного фрагмента реагента носит экстремальный характер. Многие исследователи полагают, что увеличение флотационной активности обусловлено ростом прочности связи функциональной карбоксильной группы с катионом минеральной поверхности, в результате чего повышается ее гидрофобность. Уменьшение флотационной активности с последующим ростом углеводородного фрагмента происходит по причине недостаточной растворимости собирателя. В [7] приведены данные, согласно которым константа диссоциации карбоновых кислот одного гомологического ряда с ростом длины углеводородного фрагмента изменяется незначительно. Следовательно, увеличение флотационной активности с ростом длины углеводородного фрагмента нельзя объяснить упрочнением химической связи собирателя с кристаллической решеткой минерала.

Предположение о том, что усиление флотационной активности с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя связано с образованием на поверхности минерала гемимицелл [8] не может объяснить тот факт, что указанная зависимость сохраняется при низких концентрациях реагента, недостаточных для формирования гемимицелл.

Гемимицеллы формируются за счет боковых взаимодействий углеводородных фрагментов молекул реагента. Следовательно, линейные

молекулы собирателей с более сильным боковым взаимодействием углеводородных фрагментов, должны обладать большей флотационной активностью, чем собиратели с разветвленной структурой или различной степенью ненасыщенности радикала. Полученные в [10–13] результаты противоречат указанному предположению. Разветвлённость и наличие двойной связи в углеводородном фрагменте собирателя затрудняет гидрофобные взаимодействия молекул на минеральной поверхности, предотвращая образование гемимицелл, при этом собирательная способность реагента увеличивается.

Во многих исследованиях [19, 44, 46–48] приводятся сведения о высоких собирательных свойствах реагентов, содержащих атомы кислорода, азота, хлора в углеводородном фрагменте молекулы. Предполагают, что такие собиратели могут реагировать с гидратированной поверхностью различных минералов широким спектром взаимодействий. Такое предположение не объясняет того факта, что на собирательные свойства реагента оказывает влияние расположение гидрофильных групп по длине углеводородного фрагмента.

Таким образом, в рамках существующих гипотез нет возможности дать объяснения установленным закономерностям.

В рассмотренных в п.1.3.4 работах отмечается связь извлечения полезного компонента с величиной поверхностного натяжения растворов реагентов. Установленный минимум поверхностного натяжения и максимум извлечения в одной области рН объясняют присутствием в растворе поверхностно-активных ионно-молекулярных ассоциатов. По мнению авторов, указанные ассоциаты увеличивают плотность сорбции и дополнительно гидрофобизируют минеральную поверхность, способствуя повышению показателей извлечения. Таким образом, минимальное значение поверхностного натяжения раствора реагента рассматривается лишь как индикатор присутствия в пульпе указанных форм реагента. Как было показано выше, достаточно 1 монослоя молекул для обеспечения гидрофобизации

частицы минерала. Следовательно, ионно-молекулярные ассоциаты оказывают иное влияние на образование флотационного комплекса, механизм их действия авторами [30, 49–52, 61] не предложен. В [51] отмечена связь поверхностного давления растворов карбоновых кислот с извлечением гематита. Корреляция поверхностного давления и извлечения при изменении рН наблюдается для короткоцепочечных кислот, в случае использования карбоновых кислот с более длинным углеводородным фрагментом связь нарушается. Причины нарушения корреляции не установлены.

Совпадение области рН минимального поверхностного натяжения раствора и максимального извлечения полезного компонента наблюдается для карбоновых кислот в нейтральной и аминов - в щелочной области значений рН. Как было показано выше, установленную зависимость объясняют присутствием в пульпе ионно-молекулярных ассоциатов.

Согласно экспериментальным данным работ, которые приведены в п. 1.1.3, высокое извлечение ценного компонента при использовании указанных собирателей может быть получено в широком диапазоне рН.

В случае с карбоновыми кислотами в кислой области значений рН по Сорокину [60] высокое извлечение достигается за счет формирования микрокапель на поверхности минерала. Флотация в щелочной области значений рН (выше 10), как показано в работах [59, 61], осуществляется за счет формирования длинноцепочечным собирателем ассоциатов с металлом. Короткоцепочечные собиратели таких ассоциатов не образуют. Указанные соединения способствуют дополнительной гидрофобизации минеральной поверхности. Но такие соединения являются коллоидами, они закрепляются на минеральной поверхности как частицы в результате уравнивания полярностей граничащих сред: минерала и раствора, следовательно, не могут увеличивать гидрофобность.

При использовании в качестве собирателей аминов флотация осуществляется не только в щелочной области, но и при рН $5 \div 7$, когда концентрация ионно-молекулярных ассоциатов снижена.

Таким образом, авторы рассмотренных работ объясняют высокую флотуруемость повышением гидрофобности минеральной поверхности в установленном диапазоне рН, которая осуществляется возможными производными формами сорбции реагента. При этом не рассматривается возможность влияния таких форм на кинетику элементарного акта флотации.

В п.1.2.1 показано, что поиск собирателя основывается на выборе реагента, который образует наиболее прочные соединения с элементами кристаллической решетки минерала, в результате чего обеспечивается гидрофобизация минеральной поверхности. Химия поверхностных явлений является одним из элементов процесса формирования флотационного агрегата. Количественное описание химических явлений не может дать количественного описания флотуруемости. Необходимо учитывать дополнительно кинетику не только как скорость процесса, но и его механизм, упоминал в своей работе И.А. Каковский [86].

На присутствие на минеральной поверхности сорбционного слоя, состоящего из реагента, закрепленного химически и физически, указано в работах [81–84]. Предполагают, что функция физической формы сорбции заключается в дополнительной гидрофобизации минеральной поверхности. В работе [84] отмечено, что максимальная величина гидрофобности обработанной минеральной поверхности достигается при плотности сорбции, равной 1 монослою. Следовательно, за гидрофобизацию минеральной поверхности ответственна химическая форма сорбции реагента. Удаление физической формы сорбции как показано в работе [82] приводит к уменьшению показателей флотации. Причины снижения показателей флотации при удалении физической формы сорбции не установлены. Ее удаление приводит к повышению гидрофобизации минеральных частиц, но тем не менее флотация снижается.

Анализ работ показал наличие ряда вопросов, требующих дополнительного изучения.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное обоснование использования тензиометрических характеристик границы раздела «газ-жидкость» для сравнительной оценки флотационной активности собирателя, прогнозирования структуры и состава его углеводородного фрагмента.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определить изменение поверхностного давления, скорости растекания насыщенных карбоновых кислот с ростом длины углеводородного фрагмента. Установить связь между указанными параметрами и флотационной активностью насыщенных карбоновых кислот.
2. Доказать возможность десорбции с минеральной поверхности на границу раздела «газ-жидкость» физически сорбированного оксигидрильного собирателя и удаления им прослойки жидкости, заключенной между минеральной поверхностью и указанной границей раздела сред.
3. Исходя из кинетической модели работы физической формы сорбции определить собирательную силу ряда насыщенных карбоновых кислот. Методом сопоставления численных значений силы с собирательной активностью указанных кислот проверить корректность полученного расчета. Оценить влияние действия физической формы сорбции реагента на качество пенного продукта.
4. Определить поверхностное давление и скорость растекания аминов по поверхности воды. Установить связь между поверхностным давлением, скоростью растекания и флотационной активностью аминов методом сопоставления. Оценить возможность применения предложенного механизма действия физической формы сорбции к катионным реагентам-собирателям – аминам.
5. Сопоставить изменение поверхностного давления, скорости растекания модифицированного собирателя (содержащего дополнительные электроотрицательные атомы в углеводородном радикале молекулы) с

традиционным. Показать применимость предложенного механизма действия физической формы сорбции к собирателям с различным строением углеводородного фрагмента.

6. На основе установленной связи поверхностных свойств собирателей с их флотационной активностью предложить основы метода выбора структуры и состава углеводородного радикала.

Глава 2. Объекты и методика исследования

2.1. Основная идея и задачи исследования

Основная идея работы заключается в раскрытии связи поверхностных свойств растворов производных форм собирателя с его флотационной активностью и использовании ее для прогнозирования структуры и состава углеводородного фрагмента собирателя.

Для достижения поставленной цели необходимо определить скорость растекания насыщенных карбоновых кислот по поверхности воды в нейтральной и щелочной области рН, найти поверхностное натяжение и вычислить поверхностное давление растворов указанных кислот. Затем на основании полученных данных установить связь между скоростью растекания и поверхностным давлением с одной стороны и флотационной активностью и длиной углеводородного фрагмента насыщенных карбоновых кислот с другой. Не менее важными являются эксперименты, подтверждающие возможность десорбции на границу раздела «газ-жидкость» с минеральной поверхности физически сорбированного собирателя и удаления им прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и указанной границей раздела. Доказательством зависимости флотационной силы собирателей от их поверхностного давления является численное определение собирательной силы ряда насыщенных карбоновых кислот. Следующей задачей, подтверждающей механизм работы физической формы сорбции, является оценка влияния собирательной силы реагента на качество пенного продукта.

Для подтверждения механизма действия физической формы сорбции аминов необходимо определить их скорость растекания по поверхности воды, поверхностное натяжение и вычислить поверхностное давление растворов аминов, установить связь между флотационной активностью и указанными параметрами. С целью доказательства применимости механизма действия физической формы сорбции к реагентам, в углеводородном фрагменте которых присутствует дополнительно гидрофильная группа, определить

поверхностное давление, скорость растекания по поверхности дистиллированной воды реагентов Flotigam EDA и рицинолевая кислота. Вычислить собирательную силу указанных реагентов. Сопоставить полученные результаты с ранее полученными данными по додециламину и олеиновой кислоте.

2.2. Объекты исследования

Объектами исследования являлись: флюорит ручной выборки с примесью кальцита; низкосортная карбонатно-флюоритовая руда Ярославского ГОКа и кварц-флюоритовая руда Нижне-Березовского месторождения.

Растворы насыщенных карбоновых кислот: гексановой, октановой, декановой, додекановой, тетрадекановой, гексадекановой.

Растворы аминов: октиламин, дециламин, додециламин; Flotigam EDA.

2.2.1. Характеристика исходного сырья

1. Флюорит ручной выборки (с примесью кальцита) с содержанием: CaF_2 – 90,26%, CaCO_3 – 4,78%, SiO_2 – 4,96%), крупность материала -0,074 мм.

2. Низкосортная карбонатно-флюоритовая руда Ярославского ГОКа. Минерально-сырьевой базой ОАО Ярославский ГОК являются крупнейшие в мире Вознесенское и Пограничное месторождения флюорита. Проба карбонатно-флюоритовой руды отобрана от шихты №555.

Проба представлена синевато-серыми почти до черного цвета сильнокарбонатными слюдисто-флюоритовыми рудами. Структуры руд мелкозернистые, текстуры – массивные, прожилковые, гнездовые. Крупность материала – 10 мм. Химический состав руды приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав руды Ярославского ГОКа

Состав	CaF_2	CaCO_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
Содержание, %	24,39	9,15	29,62	16,03	11,65	4,53	3,22	1,62

Гранулометрический состав дробленой до крупности 3 мм руды приведен в таблице 3, где показано содержание CaF_2 в продуктах различной крупности, а также распределение в них CaF_2 .

Руда измельчалась в течение 47 мин до содержания класса - 0,044 мм 88% в рольганговой мельнице при Т:Ж:Ш=1:1:7.

Таблица 3 – Гранулометрический состав дробленной до крупности 3 мм карбонатно-флюоритовой руды Ярославского ГОКа

Класс крупности, мм	Выход %	Содержание, %		Распределение, %	
		CaF_2	CaCO_3	CaF_2	CaCO_3
+ 1,0	50,41	21,88	8,98	48,6	49,3
- 1,0+0,5	18,64	23,26	8,22	19,1	16,7
-0,5+0,25	10,95	22,27	9,74	10,7	11,6
-0,25+0,125	6,72	24,12	9,87	7,1	7,2
-0,125+0,071	3,36	26,66	9,87	4,0	3,6
-0,071+0,045	3,05	27,05	9,87	3,6	3,3
-0,045	6,87	22,64	11,01	6,9	8,3
Итого:	100,0	22,70	9,18	100,0	100,0

3. Нижне-Березовское флюоритовое месторождение находится в Балахтинском районе Красноярского края.

Проба представлена рыжевато-коричневыми кварц-флюоритовыми рудами. Крупность материала - 1,5+0 мм. Химический состав руды приведен в таблице Таблица 4.

Таблица 4 – Химический состав руды Нижне-Березовского месторождения

SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaF_2
45,75	22,25	10,42	3,68	3,31	1,98	0,53	33,3
Si	Ca	Al	Fe	K	Na	Mg	F
21,39	15,90	5,51	2,57	2,74	1,47	0,32	16,25

Руда для флотации измельчалась до крупности – 0,074 мм 65%.

2.2.2. Характеристика используемых реагентов

Карбоновые кислоты

Эксперименты проводились с использованием следующих реагентов: насыщенные карбоновые кислоты – гексановая, октановая, декановая, додекановая, тетрадекановая, гексадекановая; ненасыщенная – олеиновая, рицинолевая кислоты. Краткая информация представлена в таблице 5.

Таблица 5 – Использованные карбоновые кислоты

Наименование	Молекулярная формула	Массовая доля, %	Фирма производитель	Документ
Гексановая	$C_6H_{12}O_2$	98% (Ч)	Вектон	ТУ 6-09-126-75
Октановая	$C_8H_{16}O_2$	98%	Aldrich	ТУ 6-09-529-75
Декановая	$C_{10}H_{20}O_2$	98%	Merck	ТУ 6-09-320-75
Додекановая	$C_{12}H_{24}O_2$	98%	Aldrich	ТУ 6-09-612-76
Тетрадекановая	$C_{14}H_{28}O_2$	98%	Реахим	ТУ 6-09-127-75
Гексадекановая	$C_{16}H_{32}O_2$	98%	Реахим	ТУ6-09-4132-75
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	98 %	Реахим	ТУ 9145-172-4731297-94
Рицинолевая	$C_{18}H_{34}O_3$	99%	Sigma	

Карбоновые кислоты и их мыла используются в качестве собирателей при флотационном обогащении несulfидных, солеобразных минералов, а также оксидов и гидроксидов [87].

Физические свойства карбоновых кислот меняются с изменением числа атомов углерода в молекуле. Точка плавления карбоновых кислот зависит от числа атомов углерода, степени ненасыщенности и структуры углеводородного фрагмента [88].

Поверхностное натяжение жидких жирных кислот уменьшается с уменьшением длины цепи [88]. Некоторые физические свойства карбоновых кислот приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Некоторые физические свойства карбоновых кислот [51]

Кислота	Молекулярный вес, г/моль	Температура плавления, °С	Плотность, г/мл	Поверхностное натяжение, мН/м при 70°С
Гексановая	116,2	-3,4	0,929	23,4
Октановая	144,2	16,7	0,910	23,7
Декановая	172,3	31,6	0,895	25,0
Додекановая	200,3	44,2	0,883	26,6
Тетрадекановая	228,4	53,9	0,858	27,4
Гексадекановая	256,4	63,1	0,853	28,2

В таблице 6 [51] приведены свойства растворов данных кислот. При температуре до 100 °С жирные кислоты и вода имеют низкую взаимную растворимость, растворимость жирных кислот в воде значительно ниже, чем растворимость воды в жирных кислотах. В работах [89, 90] отмечается увеличение растворимости с ростом температуры.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – некоторое определенное значение концентрации ПАВ, выше которого происходит образование лиофильных коллоидных растворов [91]. Значения ККМ для гомологического ряда карбоновых кислот приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Свойства растворов карбоновых кислот [7, 51]

Кислота	pKa	Растворимость в воде (M)	ККМ (M)
Гексановая	4,86	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Октановая	4,89	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Декановая		$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Додекановая	4,95	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$
Тетрадекановая	5,75	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Гексадекановая	4,7	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$

АМИНЫ

Эксперименты проводились с использованием следующих реагентов: октиламин, дециламин, додециламин. Краткая информация представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Используемые амины

Наименование	Молекулярная формула	Массовая доля, %	Фирма производитель
Октиламин	$C_8H_{19}N$	99%	Aldrich
Дециламин	$C_{10}H_{23}N$	95%	Aldrich
Додециламин	$C_{12}H_{27}N$	98%	Aldrich

«Катионные собиратели флотируют кварц, полевой шпат, слюду, фосфаты, сульфиды. В настоящее время они используются, например, при

отделении полевого шпата от кварца (в присутствии фтористоводородной кислоты и др. реагентов), селективной флотации минералов руд редких металлов и в других случаях флотационного обогащения»[5]. Широко применяются в обратной флотации минералов железа с целью удаления кварца.

Некоторые физические свойства используемых в работе аминов приведены в таблице 9 [92].

Таблица 9 – Некоторые свойства первичных аминов [7, 92]

Кислота	Молекулярный вес, г/моль	Температура плавления, °С	pK _a (25°С)
Октиламин	129,25	0	10,65
Дециламин	157,30	17	10,64
Додециламин	185,34	28	10,63

Пенообразователь

В качестве пенообразователя использовали реагент Т-80. Его применяли в сочетании с тетрадекановой и гексадекановой кислотами.

Депрессор

Для обеспечения селекции кальцийсодержащих минералов в качестве депрессора пустой породы использовали жидкое стекло (ГОСТ 13078-81).

Спирт

Удаление физической формы сорбции с минеральной поверхности осуществлялось с помощью этилового спирта (ГОСТ 5962-2013).

Регуляторы рН

При определении скорости растекания рН воды изменяли до значений 7 и 10. Поверхностное натяжение растворов карбоновых кислот определяли при рН=7, аминов – при рН=10. Изменение рН осуществлялось дозированием 1% растворов соляной кислоты (ГОСТ 3118-77) и гидроксида натрия (ГОСТ 4328-77).

При проведении флотационных экспериментов на руде Нижне-Березовского месторождения в качестве регулятора рН использовался гидрокарбонат натрия (ГОСТ 2156-76).

Продукты взаимодействия олеата натрия и хлорида кальция

Раствор производных форм взаимодействия олеата натрия и хлорида кальция был получен для определения скорости растекания их по поверхности дистиллированной воды. Для приготовления использовали 0,1 М раствор олеата натрия и 0,005 М раствор хлорида кальция (ГОСТ 450-77). Значение рН полученного раствора 9.

2.3. Методы исследования

Химический метод анализа (РФА)

Элементный состав пробы определен методом рентгеновской флуоресценции на спектрометре ARL OPTIM X.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа основан на анализе характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения [93].

Определение рН

Водородный показатель определен с помощью рН-метра АНИОН 4100.

Определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение установлено методом максимального давления пузырька воздуха с помощью тензиометра LAUDA MPT C.

Поверхностное давление вычислено по формуле (1):

$$\pi_0 = \sigma_0 - \sigma_1 \text{ мН/м}, \quad (1),$$

где σ_0 - поверхностное натяжение воды, мН/м, σ_1 - поверхностное натяжение раствора реагента при заданной объемной концентрации, мН/м.

При приготовлении растворов была использована дистиллированная вода и насыщенные карбоновые кислоты (таблица 5). Молярные концентрации приготовленных растворов указаны в таблице 12.

Поверхностное натяжение было определено для растворов аминов (таблица 8). Молярные концентрации приготовленных растворов указаны в таблице 16.

Поверхностное натяжение растворов карбоновых кислот было определено при следующих температурах: декановая – 40°C, додекановая – 50°C, тетрадекановая и гексадекановая – 55°C. Поверхностное давление по формуле 2 определено с учетом изменения поверхностного натяжения воды σ_0 при повышении температуры (таблица 10).

Таблица 10 – Изменение поверхностного натяжения воды в зависимости от температуры [94]

Температура воды, °С	Поверхностное натяжение, мН/м
0	75,62
10	74,22
20	72,75
25	71,96
30	71,15
40	69,55
50	67,91
60	66,17

Определение скорости растекания реагента по поверхности воды

Определение скорости растекания реагента по поверхности воды было выполнено на установке, представляющей собой кювету с водой (рисунок 17). Кювета была установлена под камерой, которая записывала видеофайл растекания поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость” форм реагента-собирателя. Съемка производилась скоростной камерой Casio EXLIM EX-F1 (300 кадров/с) и EverCam 1000-16-C (7000 кадров/с). Реагент наносили на поверхность дистиллированной воды с помощью иглы. Для визуализации движения фронта пленки растекающегося реагента на поверхность воды наносили тальк. Растекание записывали в видеофайл.

Используя исходные данные с видео изображений были определены скорости растекания кислот по поверхности воды.

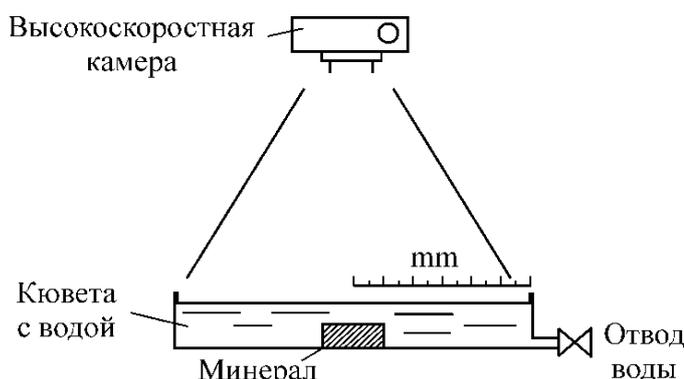


Рисунок 17 – Установка для определения скорости растекания реагента-собиранателя по поверхности воды

Осушение минеральной поверхности флюорита

Влияние ДС-форм реагента на возможность удаления воды с минерала было определено на той же установке (рисунок 17), использовалась высокоскоростная камера серии EVERCAM, скорость съемки 1000 кадров/с, разрешение 1280*860 . Минерал на 3 минуты помещали в раствор октановой кислоты с концентрацией $C=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Далее раствор вытесняли из кюветы дистиллированной водой, контакт минерала с воздухом при этом исключали. Уровень воды в кювете понижали до прорыва слоя жидкости над поверхностью минерала, после чего отвод воды прекращали. Момент прорыва прослойки воды, растекание производных форм октановой кислоты и расширение «сухого» пятна на минеральной поверхности записывали в видеофайл.

2.4. Методика проведения флотационных опытов

Флотационную активность карбоновых кислот оценивали на мономинеральном порошке флюорита по выходу минерала в пенный и камерный продукты. Опыты проводились на навесках мономинеральной фракции 30 г крупность -0,074 мм в лабораторной машине с объёмом камеры 300 мл. В качестве реагентов использовали карбоновые кислоты: октановую, декановую, додекановую, тетрадекановую. Флотация осуществлялась с

подогревом пульпы до 40 °С для декановой кислоты, додекановой – 50 °С, тетрадекановой – 60 °С.

Рудную флотацию проводили на карбонатно-флюоритовой руде Ярославского ГОКа.

Схема флотации представлена на рисунке 18. Она включает:

- Измельчение (рольганговая мельница при Т:Ж:Ш=1:1:7);
- Флотацию (флотомашина ФМП-Л1).

Предварительно осуществлялась подготовка руды. Навеска руды Ярославского ГОКа массой 200 г измельчалась в течение 47 мин до содержания класса – 0,044 мм 88%.

Флотация проводилась в лабораторной машине с объемом камеры 0,75 л при постоянном расходе воздуха. Схема базового флотационного эксперимента представлена на рисунке 18 а. Навеску руды (200 г) (Таблица 2) с водой после измельчения загружали в камеру флотационной машины. Последовательно вводили собиратель (переменное количество), депрессор (жидкое стекло - 1,5 кг/т), пенообразователь (Т-80 - 100 г/т при использовании в качестве собирателей тетрадекановой и гексадекановой кислот). Время агитации: 15 мин - собиратель, 2 мин – депрессор, 1 мин – пенообразователь. Затем в камеру подавали воздух. Флотацию вели при рН=8,3÷8,5. Флотация осуществлялась с подогревом пульпы до 40 °С для декановой кислоты, додекановой – 50 °С, тетрадекановой, гексадекановой – 60 °С. Время основной флотации варьировалось от 5 до 31 мин (параметры указаны в таблице 11). После флотации пенный и камерный продукт сушили и взвешивали. Определяли содержание CaF_2 и CaCO_3 . Оценка действия реагентов на флотацию осуществлялась по балансам металлов, рассчитанных для каждого опыта.

С целью определения значения для флотации физически сорбируемых форм реагентов были выполнены эксперименты по флотации флюорита декановой кислотой по опытной схеме (рисунок 18 б-1,б-2), предусматривающей удаление физической формы сорбции с минеральной

поверхности. Удаление физической формы сорбции реагента было предусмотрено двумя методами. Согласно опытной схеме б-1 физическая форма сорбции удалялась отмывкой спиртом, по опытной схеме б-2 – обработкой суспензии ультразвуком. Длительность агитации руды с собирателем 15 мин, время флотации 16 минут.

По опытной схеме б-1 (рисунок 18) после агитации с реагентом (время агитации 15 мин) проводили декантацию руды, затем твердый остаток (кек) промывали спиртом, после чего кек промывали водой для удаления спирта. Расход спирта составил 200 мл на 200 г руды. *pH* пульпы во время флотации 7,5.

Опытная схема б-2: удаление физической формы сорбции осуществляли ультразвуком. Обработку производили с помощью ультразвукового диспергатора Sonopuls – HD 3200B. Мощность ультразвукового воздействия 80 Ватт, частота 20000 Гц. После агитации руды с реагентом суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 1 минуты, затем проводили декантирование.

К твердому осадку добавляли воду до требуемого для флотации объема (0,75 л) и проводили флотацию в течение 16 минут. Результаты флотации по стандартной схеме и с удалением физической формы сорбции реагента представлены в главе 3.

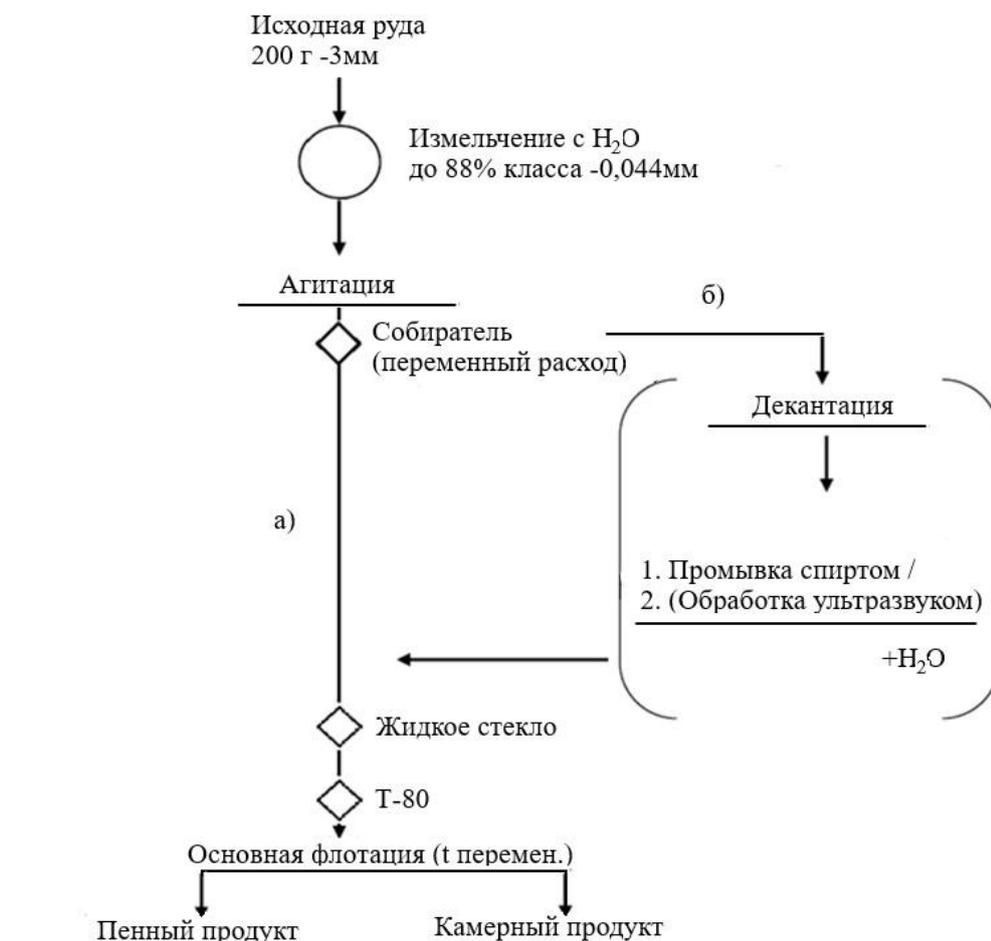


Рисунок 18 – Схема флотационного эксперимента с флюоритовой рудой Ярославского ГОКа: а – без удаления физической формы сорбции; б – с удалением физической формы сорбции промывкой спиртом или обработкой ультразвуком

Эксперименты по изучению влияния физической формы сорбции на флотоактивность флюорита были выполнены также на Нижне-Березовской флюоритовой руде, химический состав которой представлен в таблице 4.

Флотация проводилась в лабораторной машине типа ФМП-Л1 с объемом камеры 0,75 л при постоянном расходе воздуха. Навеску руды (200 г) с водой после измельчения загружали в камеру флотационной машины. По базовой схеме флотации (рисунок 19 а) последовательно вводили собиратель (переменное количество), депрессор (жидкое стекло 200 г/т). Пенообразователь не использовался. В качестве собирателей использовали декановую и додекановую кислоты. Время агитации 15 мин, затем в камеру

подавали воздух. Флотацию вели при $pH=8$. Флотацию вели с подогревом пульпы до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в случае с декановой кислотой и до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ с додекановой. Время основной флотации - 5 мин. После флотации пенный и камерный продукт сушили и взвешивали. Определяли содержание CaF_2 . Оценка действия реагентов на флотацию осуществлялась по балансам металлов, рассчитанных для каждого опыта.

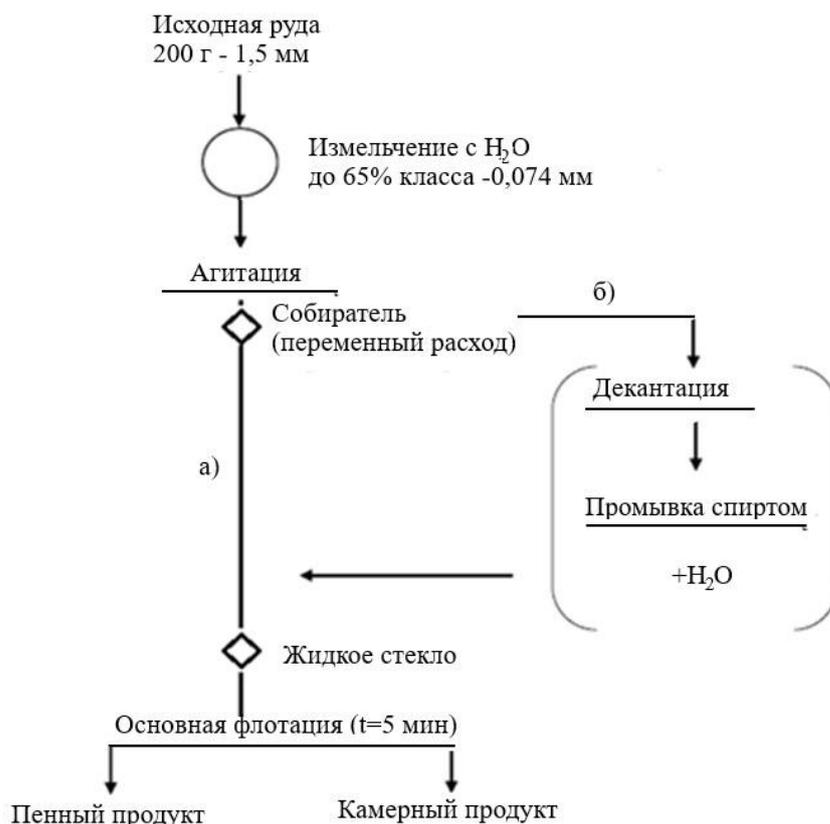


Рисунок 19 – Схема флотационного эксперимента с флюоритовой рудой Нижне-Березовского месторождения: а – без удаления физической формы сорбции; б – с удалением физической формы сорбции промывкой спиртом

Флотационный эксперимент по опытной схеме (рисунок 19 б) предполагал удаление физической формы сорбции реагента с минеральной поверхности с помощью этилового спирта. После агитации с реагентом проводили декантацию руды, затем твердый остаток (кек) промывали спиртом, после чего кек промывали водой для удаления спирта. Расход спирта составил 200 мл на 200 г руды.

Эксперимент по флотации флюорита (с примесью кальцита) с удалением физической формы сорбции собирателя

Эксперимент проводили на флюорите ручной выборки (с примесью кальцита). Флотационная машина 189ФЛ, объем камеры 300 мл, масса навески 30 г. Использованные реагенты: собиратель – декановая кислота 800 г/т, пенообразователь – Т-80 100г/т. Схема основной флотации: последовательная агитация с собирателем, пенообразователем в течение 3 и 2 мин соответственно, затем флотация – 5 мин.

Опытная схема предполагала дополнительную операцию – удаление физической формы сорбции смывом этиловым спиртом. После агитации с собирателем пульпу декантировали, кек промывали спиртом этиловым, декантировали, промывали водой дистиллированной для удаления спирта. Оставшийся после промывки кек помещали в камеру флотационной машины, добавляли требуемый объем воды, затем проводили агитацию с пенообразователем – 2 мин, флотацию – 5 мин.

Глава 3. Результаты экспериментов

3.1. Результаты флотационных экспериментов

Для установления связи между поверхностным давлением, скоростью растекания насыщенных карбоновых кислот и их собирательной активностью были проведены флотационные эксперименты на мономинеральной фракции флюорита. Результаты флотационных экспериментов приведены на диаграмме (рисунок 20).

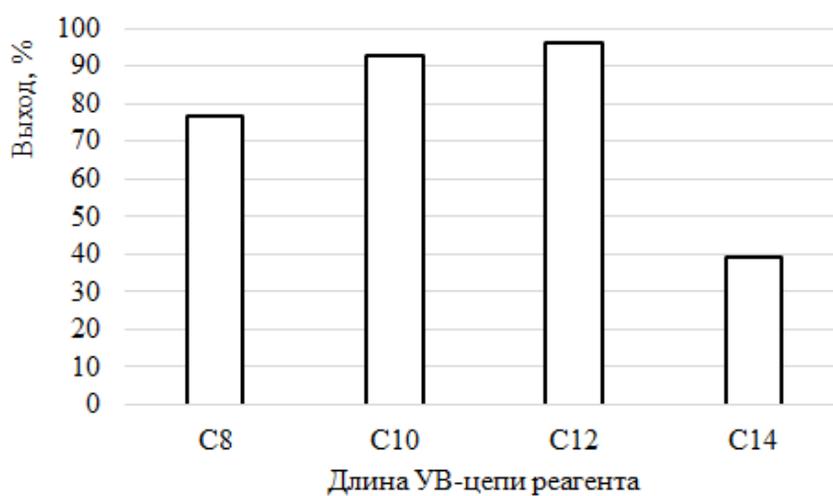


Рисунок 20 – Выход мономинеральной фракции флюорита в пенный продукт при флотации карбоновыми кислотами

Выход полезного компонента увеличивается с ростом длины углеводородного фрагмента реагента, высокие показатели получены при использовании декановой и додекановой кислот (92,73% и 95,95% соответственно). Использование в качестве собирателя следующей за ними тетрадекановой кислоты привело к снижению выхода полезного компонента.

Флотационные эксперименты с использованием в качестве собирателей карбоновых кислот были проведены также на флюоритовой руде Ярославского ГОКа по схеме *a*, представленной на рисунке 18.

Результаты флотационных экспериментов приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты флотации флюоритовой руды карбоновыми кислотами с длиной углеводородного фрагмента от C6 до C16 при pH=8

№ опыта	Продукт	Выход, %	Содержание		Извлечение		Примечания
			CaF ₂ , %	CaCO ₃ , %	CaF ₂ , %	CaCO ₃ , %	
1	Пенный	4,5	35,85	15,44	7,6	7,31	Гексановая кислота – 22700 г/т. Время флотации - 5 мин
	Камерный	95,5	20,4	9,23	92,4	92,69	
	Итого	100	21,09	9,51	100	100	
2	Пенный	34,7	42,77	13,33	66,5	57,1	Октановая кислота - 4000 г/т. Время флотации - 16 мин
	Камерный	65,3	11,47	5,32	33,5	42,9	
	Итого	100	22,33	8,1	100	100	
3	Пенный	31,19	52,6	7,52	80,5	26,4	Декановая кислота - 4000 г/т. Время флотации - 16 мин
	Камерный	68,81	5,77	9,61	19,5	73,6	
	Итого	100	20,38	8,98	100	100	
4	Пенный	47,5	40,9	12,09	85,3	69,5	Додекановая кислота - 1000 г/т. Время флотации - 26 мин
	Камерный	52,5	6,4	4,81	14,7	30,5	
	Итого	100	22,79	8,27	100	100	
5	Пенный	20,94	39,82	11,44	38,7	26,0	Тетрадекановая кислота - 1000 г/т, Т-80 - 100г/т. Время флотации - 26 мин
	Камерный	79,06	16,71	8,6	61,3	74,0	
	Итого	100	21,54	9,19	100	100	
6	Пенный	21,9	21,07	9,21	21,8	21,6	Гексадекановая кислота - 4000 г/т, Т-80 – 100 г/т. Время флотации – 16 мин
	Камерный	78,1	21,2	9,36	78,2	78,4	
	Итого	100	21,17	9,32	100	100	

Результаты экспериментов показали, что с ростом длины углеводородного фрагмента собирательная способность карбоновых кислот увеличивается, высокое извлечение получено при использовании декановой и додекановой кислот (80,5% и 85,3% соответственно). Использование в качестве собирателей следующих за ними длинноцепочечных кислот приводит к снижению извлечения полезного компонента. Например, в случае с гексадекановой кислотой извлечение флюорита снижается до 21,8%.

Для дальнейших экспериментов были выбраны декановая и додекановая кислоты как собиратели, обладающие наибольшей флотационной активностью.

3.2. Определение поверхностного давления насыщенных карбоновых кислот

Результаты экспериментов по определению поверхностного натяжения растворов карбоновых кислот (рН=7) приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Поверхностное натяжение и поверхностное давление растворов карбоновых кислот

Наименование кислоты	Поверхностное натяжение σ , мН/м	Поверхностное давление π , мН/м	Концентрация С, моль/л
Гексановая	72,2	0,5	$8,8 \cdot 10^{-3}$
Октановая	70,4	2,3	$5,8 \cdot 10^{-3}$
Декановая	66,4	3,9	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Додекановая	49,4	12,3	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Тетрадекановая	61,0	6,0	$7 \cdot 10^{-4}$
Гексадекановая	64,0	3,0	$7 \cdot 10^{-4}$

Установлена зависимость изменения поверхностного давления растворов карбоновых кислот (концентрации растворов близки к концентрациям реагента во флотационной пульпе) от роста длины углеводородного фрагмента. Наибольшее поверхностное давление характерно для додекановой кислоты. Полученные результаты по определению поверхностного натяжения растворов карбоновых кислот коррелируют с результатами, полученными в работах [51, 95].

Поверхностное давление насыщенных карбоновых кислот было сопоставлено с извлечением флюорита в пенный продукт. Согласно диаграмме (рисунок 21) значения поверхностного давления растворов октановой и гексадекановой кислот близки, но извлечение флюорита при использовании октановой кислоты выше, чем при использовании гексадекановой кислоты.

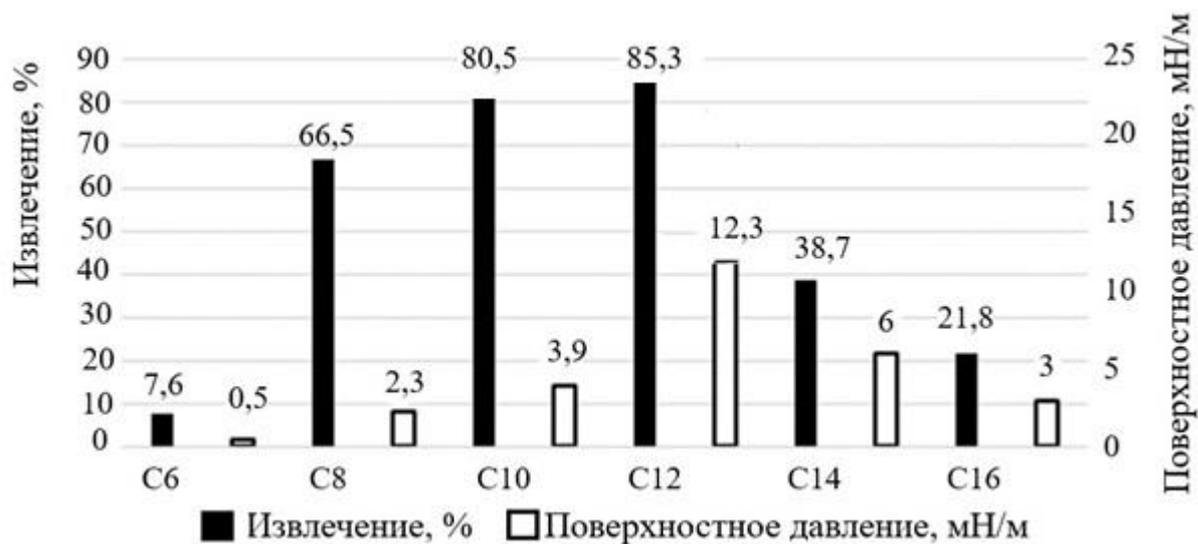


Рисунок 21 – Связь извлечения полезного компонента с поверхностным давлением растворов карбоновых кислот

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что для оценки собирательной активности насыщенных карбоновых кислот недостаточно использовать только величину поверхностного давления.

3.3. Сопоставление флотационной активности насыщенных карбоновых кислот и скорости их растекания по поверхности воды

Скорость растекания молекулярной формы насыщенных карбоновых кислот по поверхности дистиллированной воды с рН 7 и 10 была определена с целью сопоставления ее с флотационной активностью реагентов. Результаты экспериментов приведены на рисунке 22, 23.

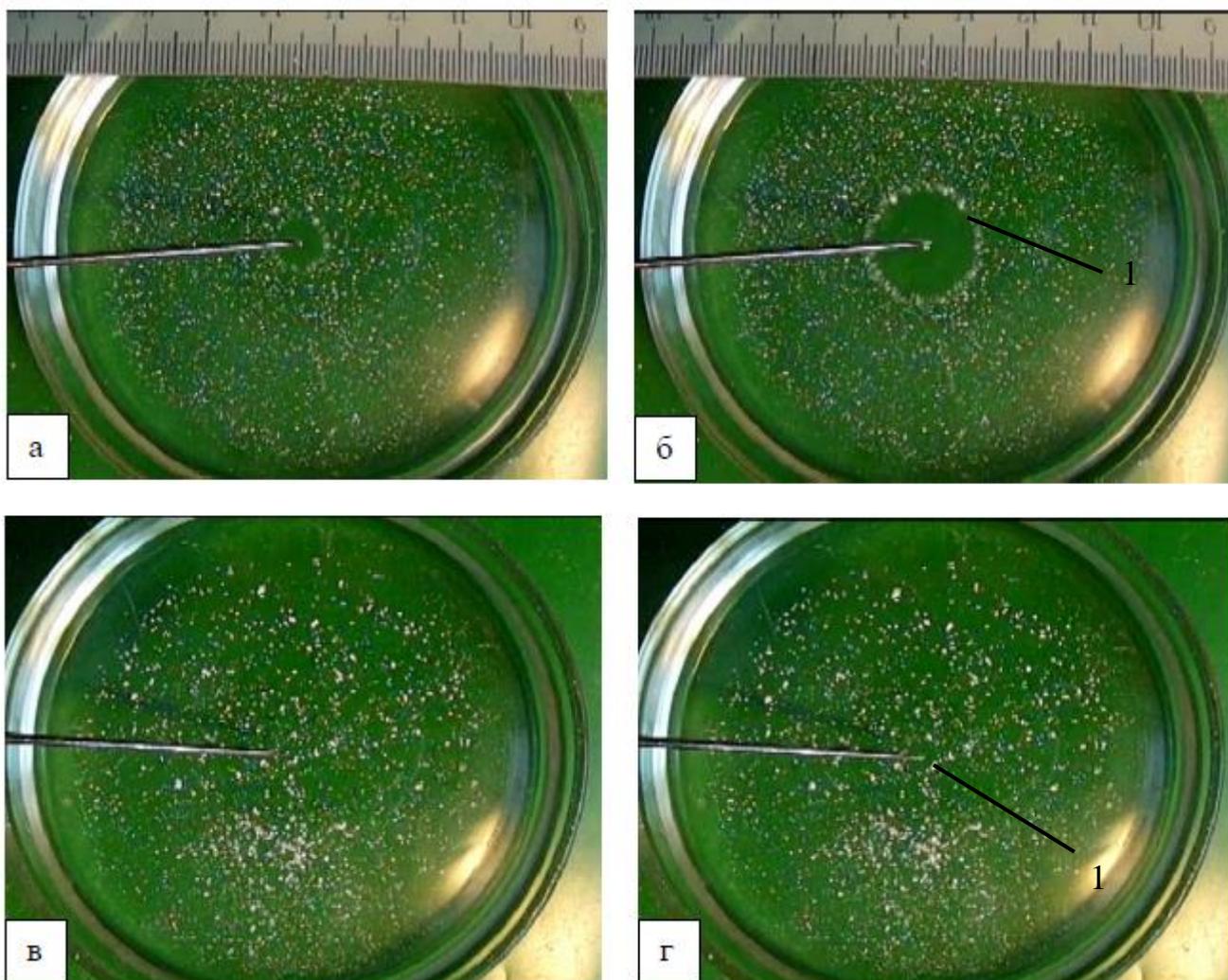


Рисунок 22 – стоп-кадры, выполненные на 0,01 и 0,03 с растекания кислот по поверхности дистиллированной воды (рН=7): а, б – октановая, в, г – тетрадекановая кислота; 1 – фронт растекания пленки.

Установлено, что скорость растекания молекулярных форм карбоновых кислот изменяется с ростом длины углеводородного фрагмента. На стоп-кадрах съемки отмечена разница в скорости растекания октановой (рисунок 22

а, б) и тетрадекановой (рисунок 22 в, г) кислот за одинаковый период времени (0,01 с и 0,03с) по поверхности дистиллированной воды с рН=7.

Согласно полученным экспериментальным данным скорость растекания молекулярной формы карбоновых кислот уменьшается с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя. В нейтральной области рН скорость растекания выше, чем в щелочной (рисунок 23).

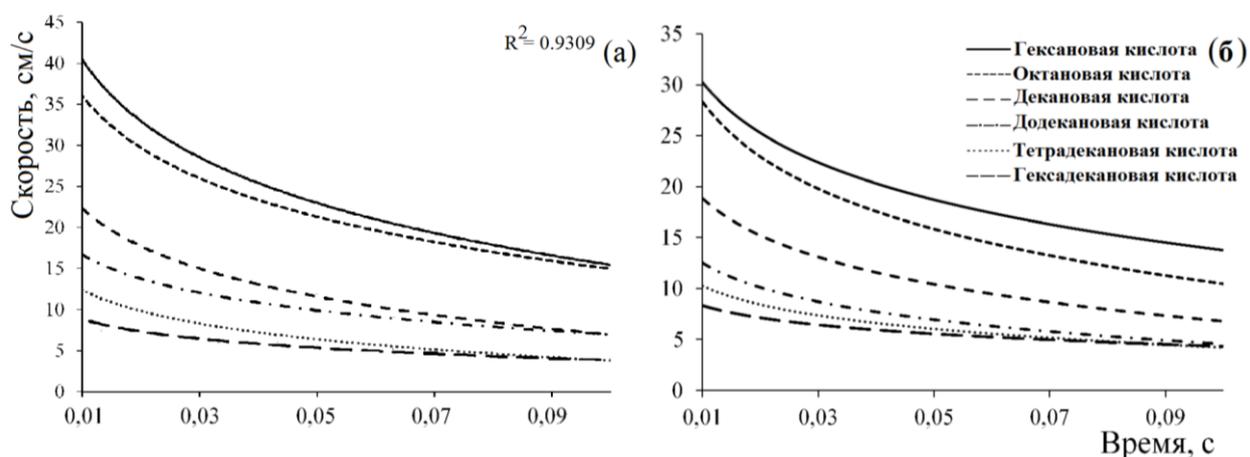


Рисунок 23 – Скорость растекания молекулярной формы карбоновых кислот по поверхности воды: а – рН 7; б – рН 10

Учитывая полученные результаты можно предположить, что легко десорбируемые на границу раздела «газ-жидкость» молекулярные и производные формы октановой, декановой и додекановой кислот в момент образования флотационного контакта могут вовлекать в свое движение жидкость и удалять ее из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа. Удаление жидкости из прослойки тетрадекановой и гексадекановой кислотами затруднено по причине низкой скорости их растекания по поверхности воды.

Скорость растекания насыщенных карбоновых кислот сопоставлена с их собирательной активностью. Результаты представлены на рисунке 24.

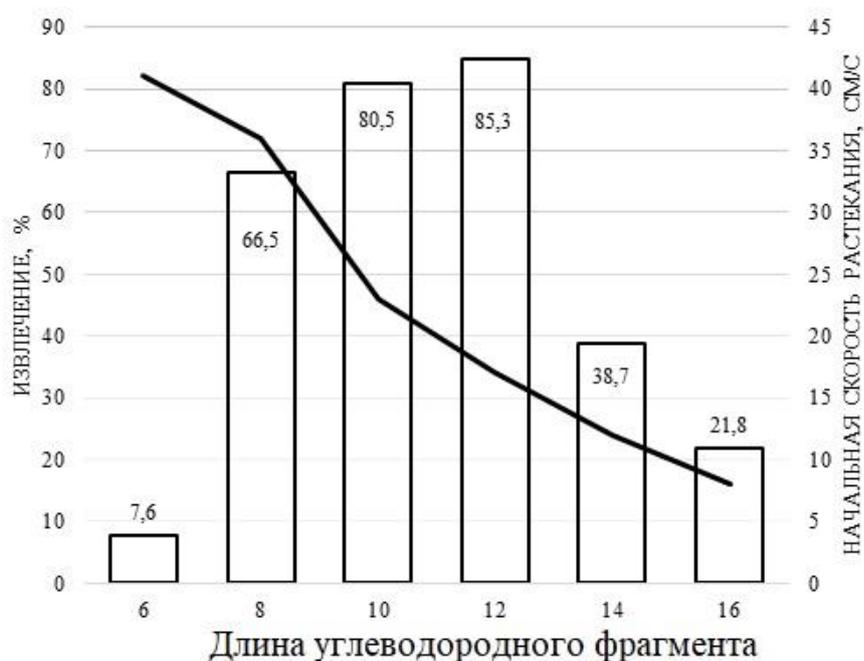


Рисунок 24 – Связь извлечения полезного компонента со скоростью растекания карбоновых кислот и длиной их углеводородного фрагмента

Таким образом, для оценки флотационной активности собирателей, принадлежащих к одному гомологическому ряду, недостаточно оценивать только величину поверхностного давления или скорость растекания. Целесообразнее использовать параметр, который бы учитывал обе эти характеристики.

Для оценки возможности удаления прослойки жидкости ДС формами карбоновой кислоты в щелочной области рН проведены эксперименты по определению скорости растекания олеиновой кислоты и продуктов взаимодействия олеата натрия и хлорида кальция. Результаты эксперимента приведены на рисунке 25.

Высокая скорость продуктов взаимодействия олеата натрия и хлорида кальция подтверждает их способность быстро растекаться по границе раздела «газ-жидкость» и способствовать удалению прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха.

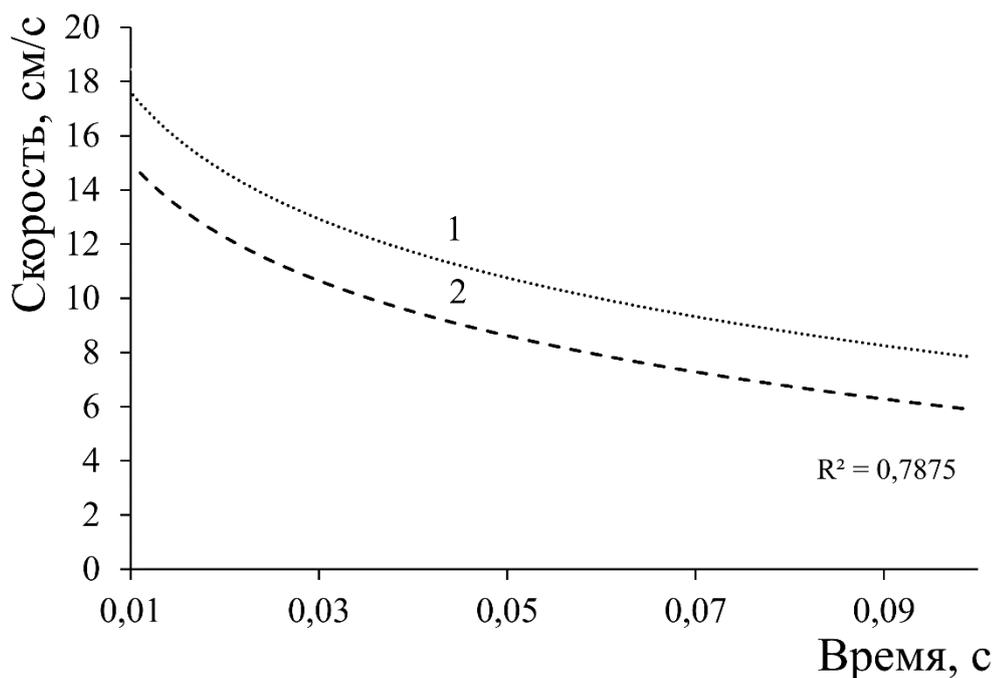


Рисунок 25 – Скорость растекания по поверхности воды при pH=10:
 1 - олеиновой кислоты, 2 - продуктов взаимодействия олеата натрия и хлорида кальция

Для сравнительной оценки собирательной способности олеиновой и рицинолевой кислот были проведены эксперименты по определению их скорости растекания по поверхности дистиллированной воды с pH=7. Результаты приведены на рисунке 26.

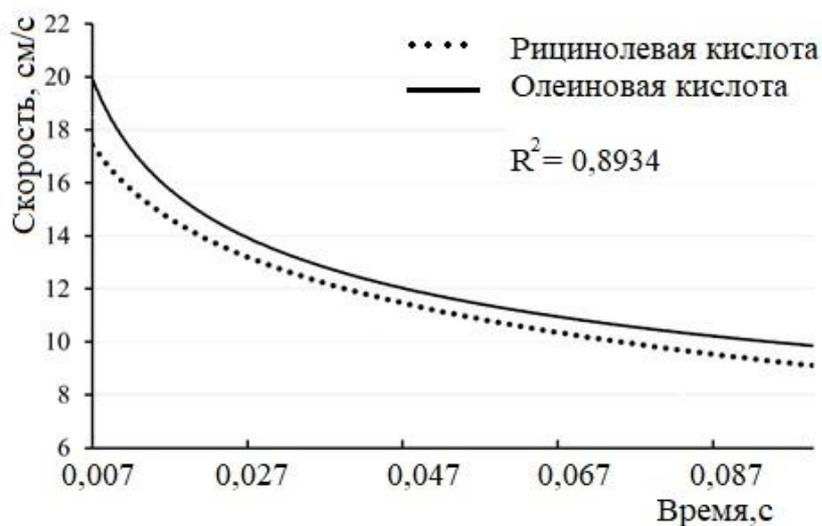


Рисунок 26 – Скорость растекания по поверхности воды при pH=7 олеиновой и рицинолевой кислот

3.4. Доказательство возможности десорбции с минеральной поверхности на границу раздела «газ-жидкость» физически сорбированного собирателя и удаления им прослойки жидкости, заключенной между минеральной поверхностью и указанной границей

Для доказательства возможности десорбции с минеральной поверхности физически сорбированного собирателя и удаления им прослойки жидкости, заключенной между минеральной поверхностью и границей раздела «газ-жидкость» были проведены эксперименты по осушению минеральной поверхности. Эксперимент проводился на установке, схема которой представлена на рисунке 17.

Стоп-кадры прорыва прослойки жидкости и растекания ДС-форм октановой кислоты приведены на рисунке 27.

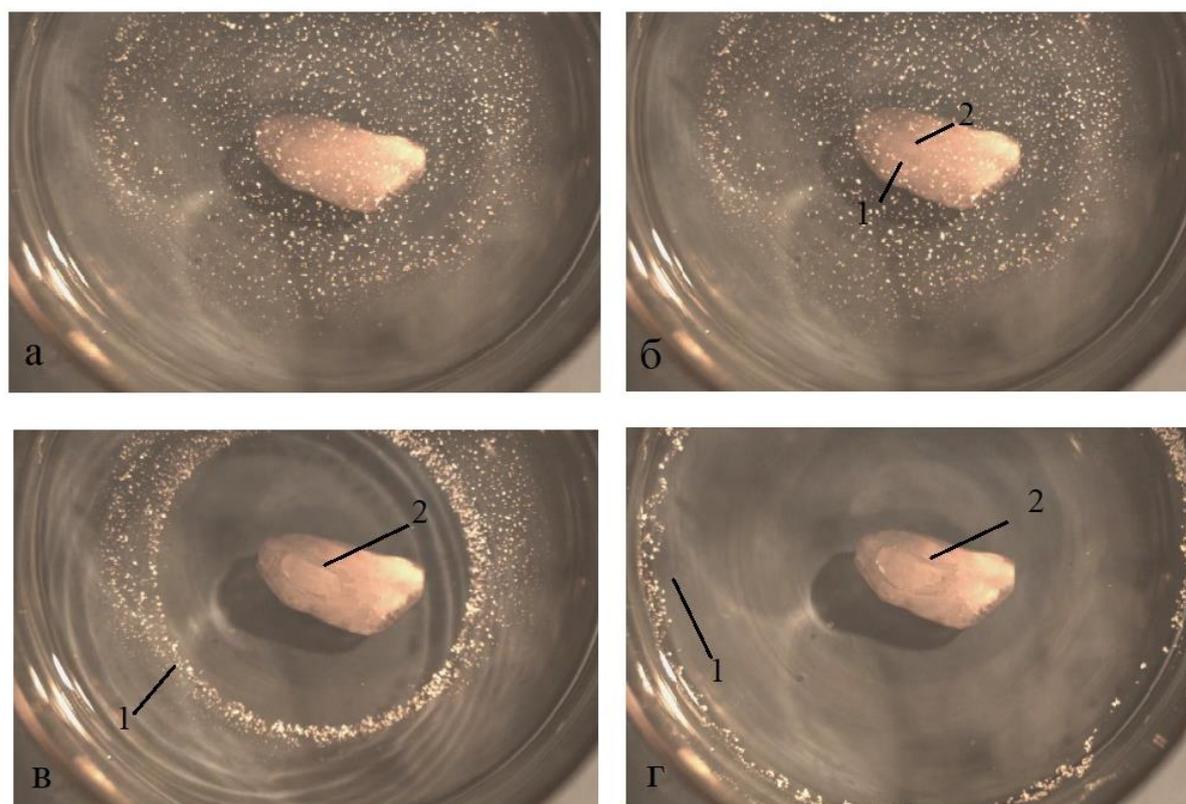


Рисунок 27 - Стоп-кадры прорыва прослойки, растекания ДС форм октановой кислоты и осушения минеральной поверхности: *а* — прорыв прослойки воды над поверхностью минерала; *б, в, г* — растекание ДС-форм реагента и осушение минерала через 0,03; 0,09 и 0,15 с соответственно; 1 – фронт растекания пленки ДС форм реагента, 2 – периметр «сухого» пятна

При погружении флюорита в раствор октановой кислоты происходило закрепление ДС форм реагента на поверхности минерала. После вытеснения раствора реагента дистиллированной водой, производили отвод воды из кюветы. Отвод воды сопровождался падением ее уровня. При появлении на поверхности минерала сухого пятна отвод воды прекращался. Дальнейшее увеличение сухого пятна происходило за счет перехода физической формы сорбции на границу раздела «газ-жидкость».

Экспериментально (на примере октановой кислоты) доказано, что молекулярные и производные формы карбоновых кислот (или ДС формы) оказывают эффект удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия: минеральную частицу и пузырек газа.

3.5. Определение значения для флотации десорбируемой физически закрепившейся формы реагента

С целью определения значения для флотации десорбируемой физически закрепившейся формы реагента были сопоставлены результаты флотации мономинеральной фракции флюорита (с примесью кальцита) и флюоритовой руды по стандартной схеме, предполагающей наличие химической и физической формы сорбции реагента, и по опытным схемам – с удалением физической формы сорбции. Эксперименты проводились на флюоритовой руде Ярославского ГОКа и Нижне-Березовского месторождения.

Результаты по флотации мономинеральной фракции флюорита (с примесью кальцита) по основной (№1) и опытной (№1.1) схеме, которая предполагала удаление физической формы сорбции, представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Показатели флотации флюорита (с примесью кальцита) декановой кислотой по стандартной и опытным схемам

№ опыта	Наименование	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			CaCO ₃	CaF ₂	CaCO ₃	CaF ₂
1	Пенный	97,23	2,44	91,39	98,17	97,26
	Камерный	2,77	1,60	90,45	1,83	2,74
	Итого	100,00	2,42	91,36	100,00	100,00
1.1	Пенный	56,5	2,28	95,43	60,92	56,63
	Камерный	43,5	1,90	94,95	39,08	43,37
	Итого	100,00	2,11	95,22	100,00	100,00

Флотация флюоритовой руды Ярославского ГОКа проводилась декановой кислотой (схема на рисунке 18 а), удаление физической формы сорбции осуществлялось с помощью обработки спиртом (опытная схема б-1) и воздействия ультразвуком (опытная схема б-2). Результаты эксперимента приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Показатели флотации флюорита декановой кислотой по стандартной и опытным схемам

Наименование продукта	Стандартная флотация			Опытная схема №1 (промывка материала спиртом)			Опытная схема №2 (обработка ультразвуком)		
	Выход, %	Содержание CaF ₂ , %	Извлечение CaF ₂ , %	Выход, %	Содержание CaF ₂ , %	Извлечение CaF ₂ , %	Выход, %	Содержание CaF ₂ , %	Извлечение CaF ₂ , %
Пенный продукт	47,5	41,43	81,1	31,6	35,16	42,5	28,4	39,4	43,2
Камерный продукт	52,5	8,75	18,9	68,4	21,98	57,5	71,6	20,61	56,8
Итого	100	24,27	100	100	26,15	100	100	25,96	100

Удаление физической формы сорбции реагента привело к снижению извлечения ценного компонента с 81,1% до 42,5 – 43,2%.

Флотация флюоритовой руды Нижне-Березовского месторождения проводилась с применением в качестве реагента-собирателя декановой кислоты и додекановой кислоты. Удаление физической формы сорбции проводили промывкой материала спиртом. Результаты эксперимента представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Показатели флотации флюоритовой руды Нижне-Березовского месторождения без промывки материала после агитации с реагентом и с промывкой спиртом после агитации

№ опыта	Продукт	Выход, %	Содержание CaF ₂ , %	Извлечение CaF ₂ , %	Примечания
1	Пенный	27,04	72,5	80,0	Декановая кислота, 600 г/т
	Камерный	72,96	6,72	20,0	
	Итого	100	24,51	100	
2	Пенный	35,64	72,19	94,5	Декановая кислота, 800 г/т
	Камерный	64,36	2,34	5,5	
	Итого	100	27,23	100	
3	Пенный	37,1	71,02	97,1	Декановая кислота, 3000 г/т
	Камерный	62,9	1,27	2,9	
	Итого	100	27,15	100	
4	Пенный	25,5	83,86	76,8	Декановая кислота, 800 г/т Отмывка спиртом
	Камерный	74,5	8,65	23,2	
	Итого	100	27,67	100	
5	Пенный	21,9	61,5	52,7	Додекановая кислота, 400 г/т
	Камерный	78,1	15,5	47,3	
	Итого	100	25,57	100	
6	Пенный	41,3	66,0	98,8	Додекановая кислота, 600 г/т
	Камерный	58,7	0,54	1,2	
	Итого	100	27,57	100	
7	Пенный	43,6	65,25	98,9	Додекановая кислота, 800 г/т
	Камерный	56,4	0,56	1,1	
	Итого	100	28,76	100	
8	Пенный	16,8	74,7	46,51	Додекановая кислота, 800 г/т Отмывка спиртом
	Камерный	83,8	17,35	53,49	
	Итого	100	26,99	100	

На примере флотации флюоритовой руды Нижне-Березовского месторождения показано, что удаление физической формы сорбции с минеральной поверхности приводит к снижению извлечения ценного компонента при использовании декановой кислоты с 94,5 до 76,8%, додекановой кислоты – с 98,9 до 46,51%. Содержание извлекаемого компонента возрастает с 72,19 до 83,86% и с 65,25 до 74,7%.

Таким образом, показано, что ДС формы реагента выполняют определенную функцию в образовании флотационного контакта и их отсутствие в сорбционном слое приводит к значительному снижению извлечения, но способствует повышению качества пенного продукта.

3.6. Сопоставление собирательной активности аминов, поверхностного давления и скорости растекания их растворов по поверхности воды

Результаты экспериментов по определению поверхностного натяжения растворов аминов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Поверхностное натяжение и поверхностное давление растворов аминов (рН=10)

Наименование реагента	Поверхностное натяжение σ, мН/м	Поверхностное давление π, мН/м	Концентрация раствора С, моль/л
Октиламин	49,2	23,5	$4 \cdot 10^{-3}$
Дециламин	31	41,7	$4 \cdot 10^{-3}$
Додециламин	28	44,7	$8,16 \cdot 10^{-4}$

Установлено, что поверхностное давление растворов аминов изменяется с ростом длины углеводородного фрагмента. Наибольшее поверхностное давление характерно для додециламина.

Скорость растекания молекулярной формы аминов приведена на рисунке 28. Установлено, что с ростом длины углеводородного фрагмента скорость растекания уменьшается.

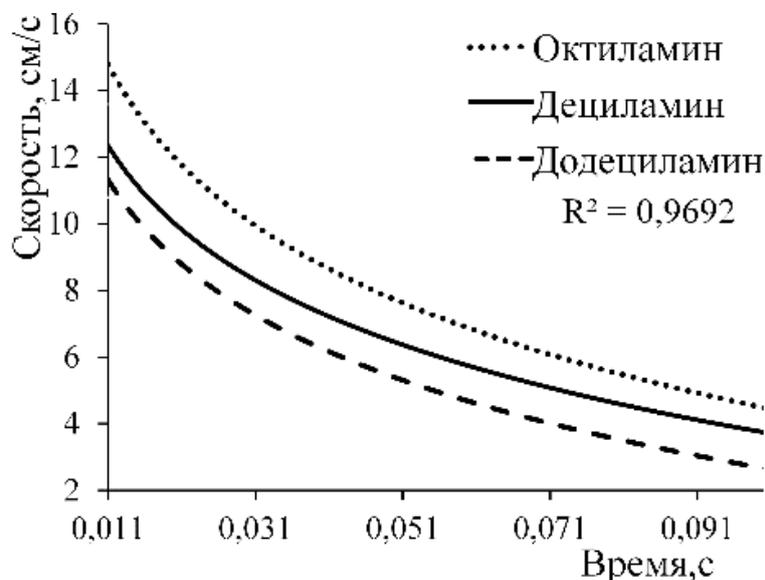


Рисунок 28 – Скорость растекания аминов по поверхности дистиллированной воды с рН 10

Скорость растекания и поверхностное давление растворов аминов сопоставлено с их собирательной активностью. Данные собирательной активности аминов с длиной углеводородного фрагмента С8 – С12 использованы из [22] по флотации смитсонита. Результаты представлены на рисунке 29.

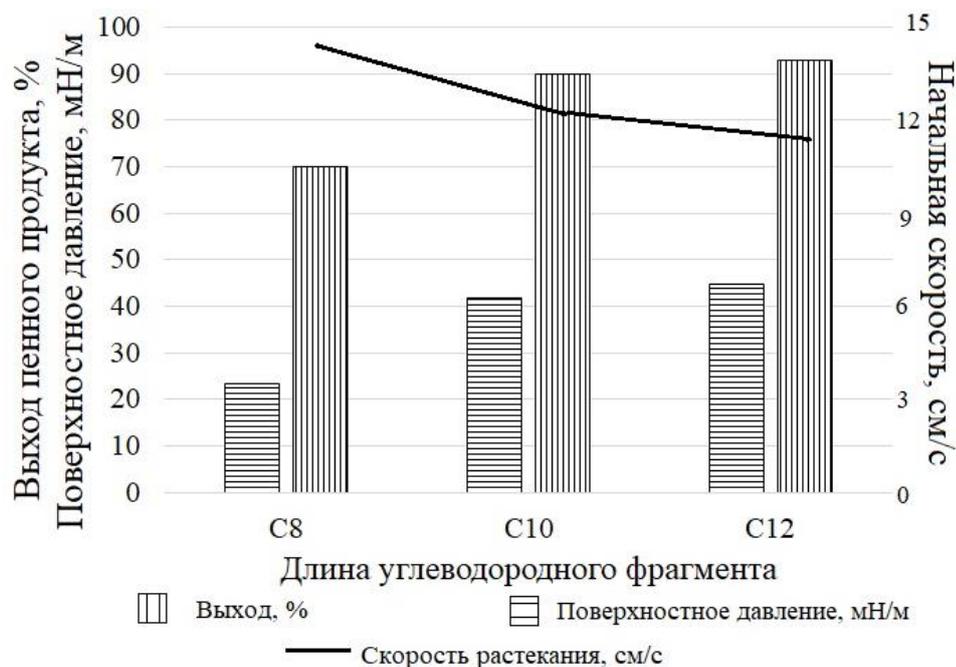


Рисунок 29 – Связь собирательной активности [22] со скоростью растекания, поверхностным давлением растворов аминов и длиной их углеводородного фрагмента

Согласно рисунку 29 величина поверхностного давления коррелирует с собирательной активностью аминов, и увеличивается с ростом длины углеводородного фрагмента реагента. Величина поверхностного давления раствора дециламина практически вдвое выше величины поверхностного давления октиламина (23,5 и 41,7 мН/м соответственно), при этом флотационная активность возрастает лишь на 20%. Вероятно, это связано с уменьшением скорости растекания дециламина. Таким образом, критерий мощность поверхностного потока, рассмотренный ранее на примере карбоновых кислот, применим в случае использования в качестве собирателей аминов.

Были проведены эксперименты по определению скоростей растекания растворов додециламина и реагента Flotigam EDA. Установлено, что рассматриваемые реагенты обладают близкими значениями скоростей

растекания, скорость растекания Flotigam EDA незначительно выше (рисунок 30).

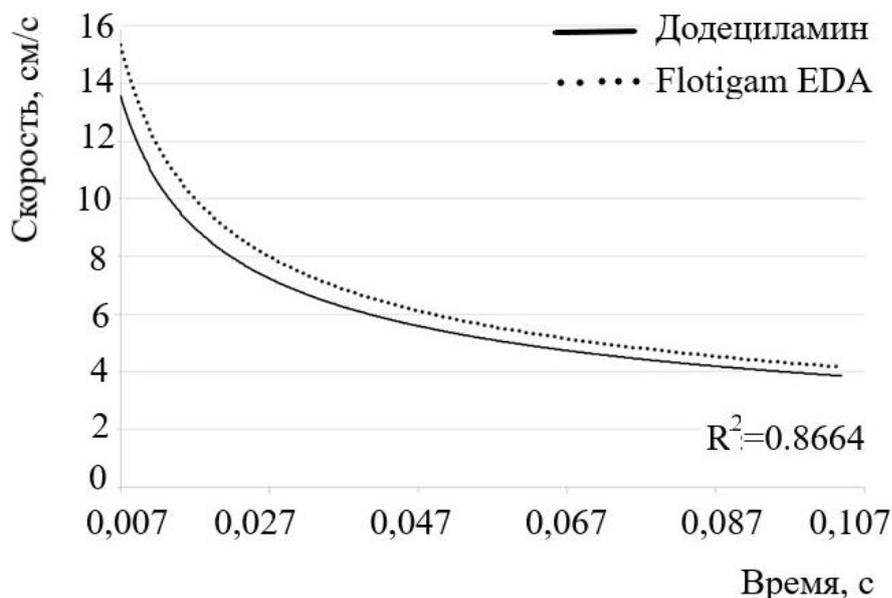


Рисунок 30 – Скорость растекания по поверхности воды растворов реагентов: додециламина и Flotigam EDA (pH=10)

Выводы

1. Экспериментально определено поверхностное натяжение и вычислено поверхностное давление растворов карбоновых кислот. Установлено, что указанные параметры изменяются с ростом длины углеводородного фрагмента реагента. Максимальная величина поверхностного давления отмечена у раствора додекановой кислоты.

2. Определена скорость растекания насыщенных карбоновых кислот по поверхности дистиллированной воды в области значений pH 7 и 10. Установлено, что с ростом длины углеводородного фрагмента скорость растекания карбоновых кислот уменьшается. Минимальная скорость растекания наблюдается у гексадекановой кислоты, максимальная у гексановой. Скорость растекания карбоновых кислот при pH 7 выше, чем при pH 10.

3. Скорость растекания карбоновых кислот по поверхности воды

сопоставлена с их флотационной активностью. Установлено, что корреляционная связь наблюдается для кислот с длиной углеводородного фрагмента C10 – C16 и нарушается в случае короткоцепочечных насыщенных карбоновых кислот. Низкое извлечение полезного компонента при высокой скорости растекания по поверхности воды карбоновых кислот с коротким углеводородным фрагментом можно объяснить их высокой растворимостью и малой сорбцией, в результате которой градиент поверхностного натяжения, образовавшийся в момент прорыва прослойки жидкости при образовании флотационного комплекса, сравнительно мал. Поверхностное давление пленки реагента также небольшое, что ограничивает скорость и массу десорбируемых форм реагента.

4. Показано, что при оценке флотационной активности карбоновых кислот в зависимости от длины углеводородного фрагмента недостаточно оценивать один из параметров: поверхностное давление или скорость растекания, необходимо учитывать оба параметра.

5. Установлено, что продукты нестехиометрического взаимодействия олеата натрия и хлорида кальция обладают высокой скоростью растекания, сопоставимой со скоростью растекания олеиновой кислоты.

6. Определена скорость растекания по поверхности воды олеиновой и рицинолевой кислот, додециламина и Flotigam EDA. Установлено, что скорости растекания реагентов, в молекуле которых присутствует дополнительная группа атомов (-ОН, -O-(CH₂)₃) несколько выше.

7. Определено поверхностное натяжение и вычислено поверхностное давление растворов аминов. Показано, что с увеличением длины углеводородного фрагмента поверхностное давление аминов увеличивается.

8. Экспериментально установлено, что скорость растекания молекулярной формы аминов уменьшается с ростом длины углеводородного фрагмента от C8 до C12.

9. Экспериментально с помощью видеосъёмки доказано, что производные физически сорбированные формы карбоновых кислот при образовании флотационного комплекса могут десорбироваться с минеральной поверхности, переходить на границу раздела «газ-жидкость» и способствовать удалению жидкости из прослойки, заключенной между объектами взаимодействия.

10. Установлено, что удаление физической форм сорбции приводит к уменьшению извлечения полезного компонента, качество пенного продукта при этом сохраняется или повышается. Таким образом доказано, что производные физически сорбированные формы реагента влияют на собирательную способность реагента.

Глава 4. Обобщение и обсуждение результатов

4.1. Изучение связи между поверхностным натяжением растворов карбоновых кислот и их флотационной активностью. Подтверждение функции физической формы сорбции при образовании флотационного комплекса

Обзор работ [49–51, 53, 54], где отмечена связь поверхностного давления раствора реагента и извлечения полезного компонента, представлен в п.1.3. Как правило, совпадение области $pH=7\div 8$ максимального извлечения полезного компонента и минимального поверхностного натяжения авторы связывают с формированием поверхностно-активных по отношению к границе раздела «газ-жидкость» ассоциатов. Указанные ассоциаты, по мнению исследователей, закрепляются на минеральной поверхности, способствуя ее дополнительной гидрофобизации [75, 96]. В работе [57] показано, что концентрация ионно-молекулярных димеров в пульпе напрямую не связана с гидрофобностью минеральной частицы. Кроме того, как известно из литературных данных, для обеспечения гидрофобизации минеральной частицы достаточно одного монослоя молекул реагента, следовательно, назначение поверхностно-активных ассоциатов заключено не в этом.

Согласно гипотезе, предложенной С.А. Кондратьевым [97, 98], указанные ионно-молекулярные ассоциаты, молекулы, димеры, свежееобразованные осадки солей металлов могут выполнять функцию физической формы сорбции реагента. Такая форма сорбции закрепляется на предварительно гидрофобизированной минеральной поверхности и способна легко десорбироваться (под десорбцией понимается переход с минеральной поверхности на границу раздела «газ-жидкость»). При столкновении частицы с пузырьком воздуха происходит локальный разрыв или разрывы прослойки воды, разделяющей объекты взаимодействия. ДС-форма реагента-собиравателя переходит на образовавшуюся поверхность мениска, далее на поверхность пузырька. Формируемое на границе раздела «газ-жидкость» поверхностное

давление способствует растеканию пленки физической формы сорбции по указанной поверхности. Растекаясь, ДС-формы реагента вовлекают в свое движение жидкость, заключенную между минеральной частицей и пузырьком воздуха. Утончение прослойки жидкости, расположенной вокруг образовавшегося на частице минерала начального «сухого пятна», до величины, соответствующей существованию мениска с отступающим краевым углом, приводит к расширению периметра трехфазового контакта до размеров частицы. Таким образом, более высокое поверхностное давление способствует более быстрому растеканию пленки физически сорбированного реагента. Гипотеза подтверждается работами с установленной зависимостью флотированности от поверхностного давления для карбоновых кислот и аминов [16, 64, 99, 100].

Способность ДС форм сорбции реагента участвовать в удалении прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха доказана экспериментально. Приведенные на рисунке 27 стоп-кадры осушения минеральной поверхности показывают, что ДС-форма сорбции карбоновой кислоты при закреплении пузырька воздуха на минеральной частице способна перейти на границу раздела «газ-жидкость». Затем, растекаясь по ней, вовлечь в свое движение воду, находящуюся в прослойке между объектами взаимодействия, тем самым способствуя более быстрому «осушению» минеральной поверхности.

В п.1.3.1. приведены примеры высокого извлечения ценного компонента при использовании в качестве собирателей карбоновых кислот в широком диапазоне рН. Литературные данные могут быть объяснены с точки зрения механизма работы физической формы сорбции, функцию которой выполняют не только ионно-молекулярные ассоциаты, но и другие формы реагента.

В кислой области такую функцию выполняют микрокапли реагента. Они представлены в растворе молекулярной формой, стабилизированной ионной. М.М. Сорокиным показано, что такие соединения формируются на поверхности минерала. Следовательно, можно предположить, что именно они,

проявляя активность на границе раздела «газ-жидкость», выполняют собирательную функцию и способствуют более быстрому образованию флотационного комплекса.

На рисунке 12 показано, что высокое извлечение флюорита при флотации олеиновой кислотой сохраняется до рН 12. При этом извлечение фенакита в щелочной области снижается, а слюды – находится на минимальном уровне. Плохая флотация слюды объясняется отсутствием ее активации. Флюорит относится к классу умеренно растворимых минералов. В процессе флотации олеиновой кислотой в пульпе образуются диолеаты кальция или ассоциаты диолеатов кальция с анионами кислоты. В работе [101] показано, что продукты взаимодействия олеиновой кислоты с кальцием образуются в объеме пульпы в форме коллоидных частиц и затем выделяются из объема и закрепляются на предварительно гидрофобизированной поверхности минерала. Следовательно, образовавшиеся производные формы реагента могут выполнять функцию ДС-форм собирателя. Снижение флотационного извлечения фенакита в щелочной области рН можно объяснить отсутствием в пульпе соединений, способных выполнять функцию ДС-форм реагента.

Возможность участия диолеата кальция в удалении прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком газа, подтверждается высокой скоростью растекания указанного соединения по поверхности воды. График скорости растекания продуктов нестехиометрического взаимодействия олеата натрия с хлоридом кальция в сравнении со скоростью растекания олеиновой кислоты приведен на рисунке 25.

Результаты, представленные в [23], согласно которым флотация флюорита тонкодисперсными свежесажденными осадками тридецилата кальция прошла успешно, так же можно объяснить их высокой собирательной активностью. Свежесажденный тридецилат кальция выполнял функцию ДС-

форм реагента, способствуя удалению прослойки жидкости, заключенной между поверхностью минерала и пузырьком воздуха.

С целью раскрытия влияния физической формы сорбции на результаты флотационного процесса был проведен ряд экспериментов. Сравнивались результаты флотации флюоритовой руды с наличием физической формы сорбции и без нее. Удаление физической формы сорбции осуществлялось двумя способами: с помощью промывки материала этиловым спиртом и обработки ультразвуком (рисунок 18). По экспериментальным данным А.А. Абрамова этиловый спирт легко удаляет молекулы олеиновой кислоты и практически не удаляет хемосорбированный олеат [82]. В работе [101] приведены спектры адсорбции олеата на флюорите до и после ультразвуковой обработки. Отмечено, что ультразвуковая обработка удаляет с поверхности физически сорбированный диолеат кальция, хемосорбированный олеат на поверхности флюорита сохраняется.

«Проведенные эксперименты показали, что высокие показатели флотации достигаются только при наличии на минеральной поверхности физической и химической форм сорбции реагента (таблица 14, 15). Извлечение флюорита с одной формой сорбции собирателя (химической) существенно ниже извлечения флюорита, содержащего обе формы сорбции реагента (химическую и физическую, закрепившуюся по гидрофобному механизму)» [99, 102]. Аналогичные результаты ранее получены А.А. Абрамовым.

«В таблице 15 представлены средние по сериям результаты флотации флюоритовой руды Нижне-Березовского месторождения по стандартной схеме и с отмывкой физической формы сорбции этиловым спиртом. Из результатов флотации следует, что после отмывки физически сорбированного реагента наблюдается снижение извлечения (с 94,5 до 76,8% в случае декановой и с 98,9 до 46,51% в случае додекановой кислоты).

Удаление физически сорбированного собирателя привело к повышению качества с 72,19 до 83,86% при флотации декановой кислотой и с 65,25 до 74,7% для додекановой кислоты» [99, 102].

Аналогичные эксперименты были проведены на флюорите ручной выборки с примесью кальцита. Установлено, что при смыве физической формы сорбции спиртом выход пенного продукта и извлечение полезного компонента значительно снижаются, при этом содержание CaF_2 в пенном продукте повышается с 91,39 до 95,43%.

Согласно предложенному механизму, физическая форма сорбции реагента отвечает за его собирательную способность. Следствием ее удаления с минеральной поверхности становится снижение извлечения ценного компонента в пенный продукт, при этом присутствие на минерале химически закрепившегося реагента способствует повышению качества извлечения.

На примере флотации мономинеральной фракции флюорита, руды Нижне-Березовского месторождения показано, что удаление не селективно работающей физической формы сорбции понизило извлечение флюорита, но подняло содержание полезного компонента в концентрате [99, 100, 102].

В п.1.3.2. отмечено, что связь между поверхностным натяжением раствора и флотационной активностью реагента установлена рядом исследователей [30, 35, 52] для катионных собирателей. Рассмотрим указанную закономерность подробнее.

4.2. Изучение связи между поверхностным натяжением растворов аминов и их флотационной активностью

Механизм действия катионных реагентов подобен механизму действия, предложенному для карбоновых кислот [97, 98]. «До столкновения извлекаемого минерала с пузырьком газа закрепившиеся по гидрофобному механизму формы реагента: катионы, молекулы, ионно-молекулярные ассоциаты находятся на предварительно гидрофобизированной минеральной

поверхности. Предварительная гидрофобизация осуществляется катионной формой реагента в основном за счет ионно-электростатического взаимодействия. В кислой и нейтральной областях рН и при соответствующей концентрации реагента часть ионной формы реагента дополнительно закрепляется в сорбционном слое силами гидрофобного взаимодействия. В щелочной области рН в сорбционном слое минерала дополнительно осаждаются молекулы и ионно-молекулярные ассоциаты. Катионы, молекулы, ионно-молекулярные ассоциаты, закрепившиеся в сорбционном слое в результате гидрофобного взаимодействия, являются десорбируемыми формами реагента в том смысле, что могут переходить на границу раздела «газ-жидкость». При столкновении частицы с пузырьком в момент прорыва прослойки воды десорбируемые формы растекаются по границе раздела газ-жидкость вовлекая в свое движение жидкость, содержащуюся в прослойке между объектами взаимодействия. Таким образом, поверхностный поток десорбируемых форм катионного реагента удаляет жидкость из прослойки и значительно сокращает длительность закрепления минеральной частицы на пузырьке» [64]. Так, в работе [103] показано, что присутствие на минеральной поверхности нейтральных форм аминов при рН 10,5, образующих ионно-молекулярные ассоциаты, сокращает время индукции, необходимое для закрепления частицы кварца на пузырьке.

Поверхностный поток десорбируемых форм катионного реагента так же, как и в случае с оксигидрильными собирателями, формируется за счет разности поверхностных натяжений на границе раздела «газ-жидкость». Следовательно, и в случае с катионными собирателями, отмеченная в литературе корреляция минимального поверхностного натяжения и максимального извлечения может быть объяснена проявлением собирательной активности физической формы сорбции.

Корреляция поверхностного равновесного давления в пленке реагента с флотационным извлечением кварца экспериментально доказана в работе [30].

Представленные результаты могут служить подтверждением предложенного механизма действия десорбируемых форм алкиламинов.

Согласно таблице 1 флотация додециламином при рН 8 и 10 начинается при разных значениях поверхностного давления π_0 11,0 и 1,4 мН/м. Такие результаты можно объяснить тем, что равновесное поверхностное давление π_0 не характеризует собирательную способность реагента. Для характеристики флотационной силы реагента необходимо учитывать локальное поверхностное давление, формирующееся при прорыве прослойки жидкости. Указанное локальное поверхностное давление определяется плотностью сорбции на минерале десорбируемых форм реагента, их активностью по отношению к границе раздела «газ-жидкость», скоростью растекания и противодавлением на поверхности пузырька. Кроме того, важным является не начальное значение поверхностного давления начала флотации, а факт связи поверхностного давления раствора реагента с извлечением [64].

Резкое увеличение поверхностного давления с повышением объемной концентрации реагента, отмеченное на рисунке 15, связано с ростом числа выделившихся из раствора активных по отношению к границе раздела «газ-жидкость» ионно-молекулярных ассоциатов и их сорбцией как на поверхности раствора, так и на гидрофобизированной минеральной поверхности. Ассоциаты способствуют более быстрому образованию флотационного контакта, что приводит к повышению извлечения ценного компонента.

Выше было показано, что механизм действия физической формы сорбции позволяет объяснить результаты флотации катионными собирателями при различных значениях рН. Рассмотрим на конкретных примерах.

Согласно [67] для извлечения кварца при рН 5 достаточно небольшой плотности сорбции додециламин ацетата, составляющей 1÷3% от условного монослоя. При указанном рН происходит закрепление реагента на минерале в катионной форме. Заряд минерала нейтрализуется. Часть ионной формы длинноцепочечного реагента закрепляется на минерале по гидрофобному

механизму. Такая ионная форма собирателя выполняет функцию физической формы сорбции. При образовании флотационного комплекса она десорбируется с минеральной поверхности, переходит на границу «газ-жидкость» и способствует удалению жидкости из прослойки.

При рН 9,8 полное извлечение кварца наблюдается при плотности адсорбции додециламин ацетата превышающей плотность одного монослоя. Объемная концентрация реагента при рН 9,8 значительно меньше объемной концентрации при рН 5 ($4 \cdot 10^{-5}$ М и $4 \cdot 10^{-4}$ М соответственно). Высокая плотность сорбции связана с выделением из раствора ионно-молекулярных ассоциатов, образующихся при гидролизе реагента. Указанные ассоциаты осаждаются на предварительно гидрофобизированной минеральной поверхности и выполняют функцию ДС форм по удалению прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха.

Таким образом, в кислой и щелочной областях значений рН происходит электростатическое взаимодействие катионов реагента с поверхностью минерала. Значение ее ζ – потенциала понижается и формируются ионные или ионно-молекулярные формы реагента, активность по отношению к границе раздела «газ-жидкость» которых увеличивается с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя.

В работе [66] показано, что гексиламин в данном случае не только способствует повышению гидрофобизации кварца, но и выполняет функцию ДС форм. В щелочной области рН из раствора выделяются ионно-молекулярные ассоциаты. Они закрепляются на предварительно гидрофобизированной минеральной поверхности и выполняют функцию физической формы сорбции: способствуют сокращению времени индукции при образовании флотационного комплекса, в результате чего достигается максимальное извлечение.

Результаты, полученные Gaudin и Bloecher [68], согласно которым извлечение кварца в области рН 6÷7 достигает 95% при низкой плотности сорбции собирателя, так же можно объяснить проявлением собирательной

активности физической формы сорбции реагента. Указанная форма сорбции закрепляется на минеральной поверхности за счет гидрофобного взаимодействия с углеводородными фрагментами собирателя, закрепившегося по ионно-электростатическому механизму. Авторами показано, что полимолекулярная адсорбция появляется до завершения формирования многослойного покрытия минерала.

Авторы работы [52] высокое извлечение шеелита додециламином объясняют присутствием на поверхности минерала двух форм сорбции реагента. В области $\text{pH} > 10$ десорбируемые формы реагента образуются в результате его гидролиза. Функцию физической формы сорбции может выполнять другой реагент, закрепившийся по гидрофобному механизму. Это показано на примере додеканола, использование которого позволяет получить высокое извлечение шеелита вплоть до $\text{pH} 7$. Представленные результаты подтверждают, что при образовании флотационного комплекса, определяющими являются не химические, а физические свойства неионизированной формы реагента.

Согласно данным работы [20] максимальное извлечение корунда достигается в области $\text{pH} \sim 10,5$. Увеличение значения pH приводит к снижению флотационного извлечения, несмотря на то, что сохраняются условия для электростатического взаимодействия реагента с минеральной поверхностью. Для $\text{pH} 10,5$ характерна высокая концентрация в растворе поверхностно-активных ионно-молекулярных ассоциатов (рисунок 16), которые выполняют роль физической формы сорбции. Уменьшение их концентрации при pH выше 11 приводит к снижению извлечения корунда.

В рамках предложенного механизма действия физической формы сорбции находит свое объяснение установленная на примере карбоновых кислот и аминов связь между поверхностным натяжением и извлечением полезного компонента. Успешная флотация в широкой области значений pH , с низкой концентрацией поверхностно-активных ионно-молекулярных ассоциатов, связана с проявлением флотационной активности физической

формы сорбции собирателей, представленной различными формами соединений.

4.3. Связь между строением молекулы собирателя и его флотационной активностью

4.3.1. Влияние длины углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность

Ранее в п.1.1.1. и п.1.2.1. на примере анионных оксигидрильных и катионных собирателей соответственно было отмечено, что в литературе нет единого мнения о причине влияния длины углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность.

Показано, что повышение флотационной активности с ростом длины углеводородной цепи нельзя объяснить увеличением прочности связи функциональной карбоксильной группы реагента с катионом минеральной поверхности, т.к. константа диссоциации карбоновых кислот одного гомологического ряда с ростом длины углеводородного фрагмента изменяется незначительно.

Предположение [9] о том, что высокая собирательная активность реагентов со средней длиной углеводородного фрагмента связана с образованием на минеральной поверхности гемимицелл так же не может объяснить установленной связи. Зависимость флотуемости от длины углеводородного фрагмента сохраняется и при низких концентрациях реагента собирателя, когда формирования гемимицелл не происходит. Гемимицеллы формируются за счет боковых взаимодействий углеводородных фрагментов молекул реагента. Следовательно, линейные молекулы собирателей с более сильным боковым взаимодействием углеводородных фрагментов должны обладать большей флотационной активностью, чем собиратели с разветвленной структурой или различной степенью ненасыщенности радикала, что не согласуется с высокой собирательной

активностью ненасыщенных кислот, отраженной в ряде работ. Разветвлённость и наличие двойной связи в углеводородном фрагменте собирателя затрудняет гидрофобные взаимодействия молекул на минеральной поверхности, предотвращая образование гемимицелл, при этом собирательная способность реагента увеличивается.

В работах [9] показано, что с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя изменяется флотационная активность его физической формы сорбции. К одним из параметров, характеризующих активность физической формы сорбции на границе раздела «газ-жидкость» можно отнести значение поверхностного давления. В ходе выполнения настоящей работы были проведены эксперименты по определению поверхностного давления растворов карбоновых кислот и аминов.

Результаты экспериментов по определению поверхностного натяжения растворов карбоновых кислот приведены в таблице 12. Значения поверхностного давления растворов карбоновых кислоты были сопоставлены с данными по извлечению флюорита (рисунок 21). Полученные результаты подтверждают предположение о связи флотационной активности реагента с поверхностным давлением, которое формируется на границе раздела «газ-жидкость» за счет разности поверхностного натяжения раствора и пленки физически закрепившегося реагента. Наибольшее поверхностное давление характерно для додекановой кислоты. Для карбоновых кислот с более коротким (C6, C8) и более длинным (C14 – C16) углеводородным фрагментом характерно создание меньшего поверхностного давления.

Высокое поверхностное давление создается формами реагента, которые обладают большей поверхностной активностью по отношению к границе раздела «газ-жидкость» и сильнее понижают поверхностное натяжение. Следовательно, реагент, в большей степени понижающий поверхностное натяжение раствора, будет активнее проявлять свои собирательные свойства.

Поверхностное давление зависит и от поверхностного натяжения пузырьков; максимальное давление достигается в отсутствии на пузырьках

поверхностно-активных молекул или ионов. Так можно объяснить положительный эффект высокого поверхностного натяжения σ_{L-V} «свежих» пузырьков на флотационный процесс, о котором сообщается в работе [33]. Сочетание этих двух факторов создает высокое поверхностное давление» [104].

Численное определение собирательной силы ряда насыщенных карбоновых кислот исходя из кинетической модели работы физической формы сорбции.

Были проведены расчеты по численному определению собирательной силы насыщенных карбоновых кислот. Собирательная сила ДС форм карбоновых кислот определена как мера их воздействия на объем жидкости в прослойке. Расчет флотационной силы ДС форм для ряда насыщенных карбоновых кислот выполнялся в предположении, что основным ограничением, препятствующим образованию флотационного контакта, является прослойка жидкости, оставшаяся между минеральной частицей и пузырьком газа после ее локального прорыва.

Для определения силы использовалось решение задачи удаления жидкости из прослойки при возникновении градиента поверхностного натяжения на границе раздела «газ-жидкость» [40]. «Для этого предполагали, что на минеральной грани, обращенной к пузырьку, находятся физически сорбированные ДС формы реагента. Раствор ДС форм реагента обладает низким поверхностным натяжением. После локального прорыва прослойки указанная форма сорбции реагента получает доступ к границе раздела «газ-жидкость», величина поверхностного натяжения которой принята равной поверхностному натяжению воды («свежие» пузырьки). При наличии неоднородности поверхностного натяжения возникают капиллярные силы, действующие на пленку реагента тангенциально к свободной поверхности жидкости и заставляющие ее растекаться [105]. Пленка реагента захватывает в свое движение прилегающие к ней слои жидкости и генерирует конвективное течение, получившее название конвекции Марангони» [104].

«Тонкий слой вязкой несжимаемой жидкости (прослойка) ограничен снизу твердой поверхностью $z = 0$ и свободной границей $z = H(r, t)$ сверху. Для описания осесимметричного течения использованы уравнения Навье-Стокса в цилиндрической системе координат (r, Θ, z) » [95].

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) - \frac{v_r}{r^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} \right] \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} - \rho g + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \right] \quad (3)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (4)$$

«Здесь μ – коэффициент кинематической вязкости; ρ – плотность жидкости; p – давление; g – гравитационное ускорение, направленное в отрицательном направлении оси z ; вектор скорости имеет компоненты $(v_r, 0, v_z)$. Уравнения (2) – (4) были упрощены до уравнений теории смазки. Упрощение выполнялось в предположении, что отношение характерного вертикального размера (толщины слоя жидкости на минерале в начальный момент - H_0) к характерному горизонтальному размеру (например, начальный радиус пятна поверхностно-активного вещества – R_0) значительно меньше единицы. В результате были получены следующие уравнения (5, 6):

$$h_t + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{2} r h^2 \sigma_r \right)_r = \beta \frac{1}{r} \left(\frac{1}{3} r h^3 h_r \right)_r - k \frac{1}{r} \left(\frac{1}{3} r h^3 \left(h_{rr} + \frac{1}{r} h_r \right) \right)_r; \quad (5)$$

$$\Gamma_t = \frac{1}{r} \left(r h \Gamma \sigma_r \right)_r = \beta \frac{1}{r} \left(\frac{1}{2} r h^2 \Gamma h_r \right)_r - k \frac{1}{r} \left(\frac{1}{2} r h^2 \Gamma \left(h_{rr} + \frac{1}{r} h_r \right) \right)_r + \delta \frac{1}{r} \left(r \Gamma_r \right)_r,$$

(6)

$$\text{где } \beta = \frac{\rho H_0^2 q}{\pi_0}; k = \frac{H_0^2 \sigma_m}{R_0^2 \pi_0}; \delta = \frac{\mu D \pi}{\pi_0 H_0}$$

$$\sigma(\Gamma) = (1 - \eta \Gamma)^{-3}; \eta = 1,08, \quad (7)$$

Здесь $h(r, t)$ – толщина прослойки, отнесенная к начальной толщине слоя жидкости H_0 ; $\Gamma(r, t)$ представляет поверхностную концентрацию ДС форм реагента. Нижние индексы обозначают дифференцирование по соответствующей переменной. «Уравнение (6), связанное с поверхностно-активными веществами, учитывает перенос ДС форм собирателя на

межфазной поверхности. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации σ (Γ) определяет уравнение состояния, которое задается в явном виде.

Расчеты проводились для следующих значений параметров: $\mu = 1,052 \cdot 10^{-3}$, Па·с; $\rho = 10^3$, кг/м³; $g = 10,0$, м/с²; $D\pi = 10^{-8}$, м²/с; $\sigma_w = 72,3 \cdot 10^{-3}$, Н/м; σ_m менялось в зависимости от длины углеводородного фрагмента молекул карбоновых кислот и оценивалось экспериментально (таблица 17). Для гексановой кислоты $\sigma_m = 0,0722$ Н/м, октановой - $\sigma_m = 0,0704$ Н/м, декановой - $\sigma_m = 0,0664$ Н/м, додекановой - $\sigma_m = 0,0556$ Н/м. $\pi_0 = \sigma_w - \sigma_m$ разность поверхностных натяжений, или сила, приходящаяся на единицу длины периметра, растекающегося пятна в начальный момент времени (таблица 17)» [100, 104].

Таблица 17 – Поверхностное давление π_0 , сила флотационного реагента F , толщина прослойки h и максимальный расход жидкости Q при $r = 0,2 \cdot 10^{-5}$ м для ряда насыщенных карбоновых кислот

Параметры	Насыщенные карбоновые кислоты			
	Гексановая	Октановая	Декановая	Додекановая
$\pi_0 = \sigma_w - \sigma_m$ (мН/м)	0,5	2,3	3,9	12,3
h (м)	$3,53 \cdot 10^{-8}$	$3,15 \cdot 10^{-8}$	$2,99 \cdot 10^{-8}$	$2,63 \cdot 10^{-8}$
F (Н)	$7,18 \cdot 10^{-9}$	$2,74 \cdot 10^{-8}$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$
Q_{\max} (м ³ /с)	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$4,7 \cdot 10^{-14}$	$17,4 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
t_m (с)	$2,0 \cdot 10^{-3}$			

«На рисунке 31 приведен профиль поверхности прослойки $h(r, t)$, поверхностная концентрация реагента $\Gamma(r, t)$ и объемный расход жидкости $Q(r, t)$ как функции радиального расстояния на момент времени $t = 2,0 \cdot 10^{-3}$ с. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации задана уравнением (6). Толщина слоя отнесена к начальной толщине прослойки жидкости $H_0 = 4,0 \cdot 10^{-8}$ м. Значения безразмерных параметров следующие : $\beta = 5,0633 \cdot 10^{-10}$; $k = 0,020608$; $\delta = 8,3228 \cdot 10^{-3}$. Размерные значения минимальной толщины прослойки $h_{\min} = 1,2698 \cdot 10^{-8}$ м, максимального объемного

расхода $Q_{max} = 1,1977 \cdot 10^{-13}$ м³/с (вычисляется по формуле: $Q_{max} = 2\pi r \int_0^1 v_r dz$). Начальный радиус ДС форм сорбции $R_0 = 10^{-6}$ м».

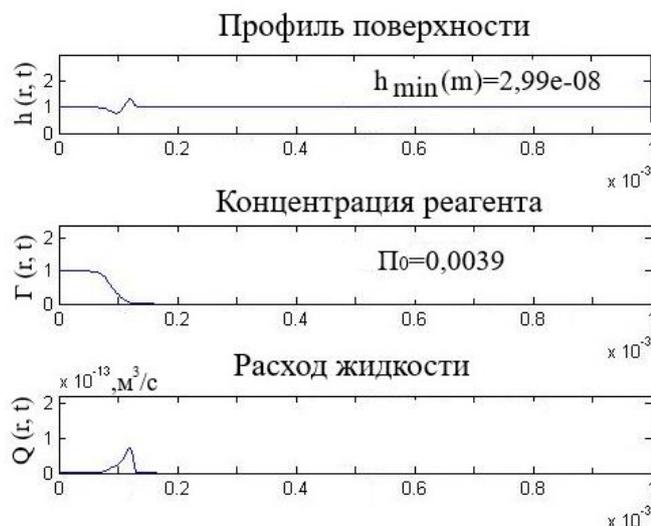


Рисунок 31 – Результаты расчета истечения жидкости из прослойки, обусловленного растеканием декановой кислоты: *a* – форма свободной поверхности; *b* – концентрация реагента; *в* – расход жидкости как функции радиальной координаты в момент времени $t = 2,0 \cdot 10^{-3}$ с; $\sigma_m = 3,9 \times 10^{-3}$ Н/м [100, 104]

«Сравнение толщин h прослоек за фронтом растекающейся пленки реагента и расходов жидкости показывает, что скорость ее удаления из прослойки возрастает в следующей последовательности: гексановая, октановая, додекановая, декановая (таблица 17)» [97, 106].

Собирательная сила карбоновых кислот была так же вычислена на основе литературных данных поверхностного натяжения, приведенных в работе [51]. Использовались следующие параметры: гексановая кислота $\sigma_m = 0,0693$ Н/м, октановая - $\sigma_m = 0,0573$ Н/м, декановая - $\sigma_m = 0,0493$ Н/м, додекановая - $\sigma_m = 0,0473$ Н/м. Установлено, что собирательная сила увеличивается в следующей последовательности: гексановая, октановая, декановая, додекановая [100, 104].

«В этой же последовательности увеличивается и флотационная активность указанных карбоновых кислот. Расчетные значения собирательной силы F десорбируемых форм карбоновых кислот, найденные в предположении, что указанные силы реализуются при удалении жидкости из прослойки, адекватно характеризуют их собирательную способность, оцененную экспериментально в ходе работы и в [51].

В работах [40, 41] показано, что для формирования флотационного агрегата важна не только локальная величина поверхностного давления, кратковременно образовавшегося в момент прорыва прослойки, но и скорость растекания производных форм реагента [104].

Результаты по определению скорости растекания молекулярных и производных форм карбоновых кислот по поверхности воды приведены в п.3.3. Установлено, что скорость растекания уменьшается с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя.

Снижение скорости растекания длинноцепочечных собирателей связано с когезией их углеводородных фрагментов. «Параметр π_0 (поверхностное давление) для длинноцепочечных реагентов должен быть дополнен параметром, учитывающим скорость растекания карбоновых кислот по поверхности раздела «газ-жидкость». Скорость растекания тетрадекановой кислоты уступает скорости растекания короткоцепочечных кислот. Вследствие низкой скорости растекания кислоты, сокращается расход жидкости из прослойки и увеличивается время индукции. Поэтому собирательная способность тетрадекановой кислоты меньше собирательной способности, например, декановой кислоты» [104].

На основе полученных результатов предложен критерий – мощность поверхностного потока ДС форм реагента. Указанный критерий характеризует собирательную способность ДС форм карбоновых кислот. Под мощностью поверхностного потока в данном сечении подразумевается полная энергия, которую проносит поток через это сечение в единицу времени.

«В различных точках поперечного сечения потока ассоциаты десорбируемых форм реагента обладают различной энергией вследствие сообщения части ее прилегающим слоям жидкости. Мощность потока можно выразить в виде произведения энергии поверхностного потока в данной точке на его массовый расход: $N = \pi_0 \cdot Q_m$. Здесь π_0 – поверхностное давление, Н/м; Q_m – поверхностный поток десорбируемых форм реагента, м²/с» [100].

При сравнении собирательной активности реагентов поверхностный поток принимаем равным V м/с – скорости растекания пленки по поверхности воды. Это равенство обусловлено тем, что в направлении перпендикулярном скорости растекания протяженность пленки одинакова для рассматриваемых реагентов и равна протяженности периметра контакта трех агрегатных состояний в момент прорыва прослойки.

Критерий позволяет учесть помимо величины поверхностного давления скорость растекания пленки десорбируемых форм реагента по поверхности воды. С помощью указанного критерия возможно численно оценить изменение собирательной способности при замене карбоновой кислоты с определенной длиной углеводородного фрагмента на другую кислоту с другой длиной углеводородной цепи. Он может быть использован для сравнительной оценки других собирателей, принадлежащих к одному гомологическому ряду химических соединений [16, 100].

Полученные экспериментальные данные (рисунок 21), согласно которым при близкой величине поверхностного давления октановой и гексадекановой кислот извлечение полезного компонента значительно различается, можно объяснить, используя критерий мощность поверхностного потока. Мощность поверхностного потока ДС форм октановой кислоты выше, благодаря их высокой скорости растекания. С увеличением длины цепи (декановая и додекановая кислоты) мощность поверхностного потока приобретает наибольшее значение, в виду высокой скорости растекания ДС форм кислот и высокого поверхностного давления. С дальнейшим ростом длины углеводородного фрагмента (тетрадекановая и гексадекановая

кислоты) скорость растекания, следовательно, и мощность поверхностного потока ДС форм уменьшается. В результате чего снижается скорость образования флотационного комплекса и извлечение полезного компонента.

На рисунке 32 приведена диаграмма, отражающая корреляционную связь между изменением мощности поверхностного потока физически сорбируемых форм карбоновых кислот и выходом флюорита (на примере флотации мономинеральной фракции флюорита) с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя.

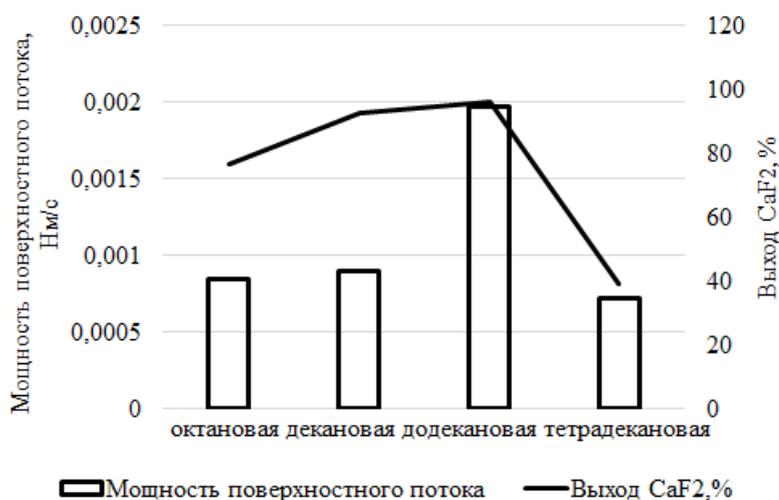


Рисунок 32 - Связь выхода флюорита с изменением мощности поверхностного потока ДС форм карбоновых кислот и длиной их углеводородного фрагмента

На рисунке 33 приведена диаграмма, отражающая корреляционную связь между изменением мощности поверхностного потока физически сорбируемых форм карбоновых кислот и извлечением полезного компонента в пенный продукт по результатам флотации карбонатно-флюоритовой руды (таблица 11) с ростом длины углеводородного фрагмента реагента.

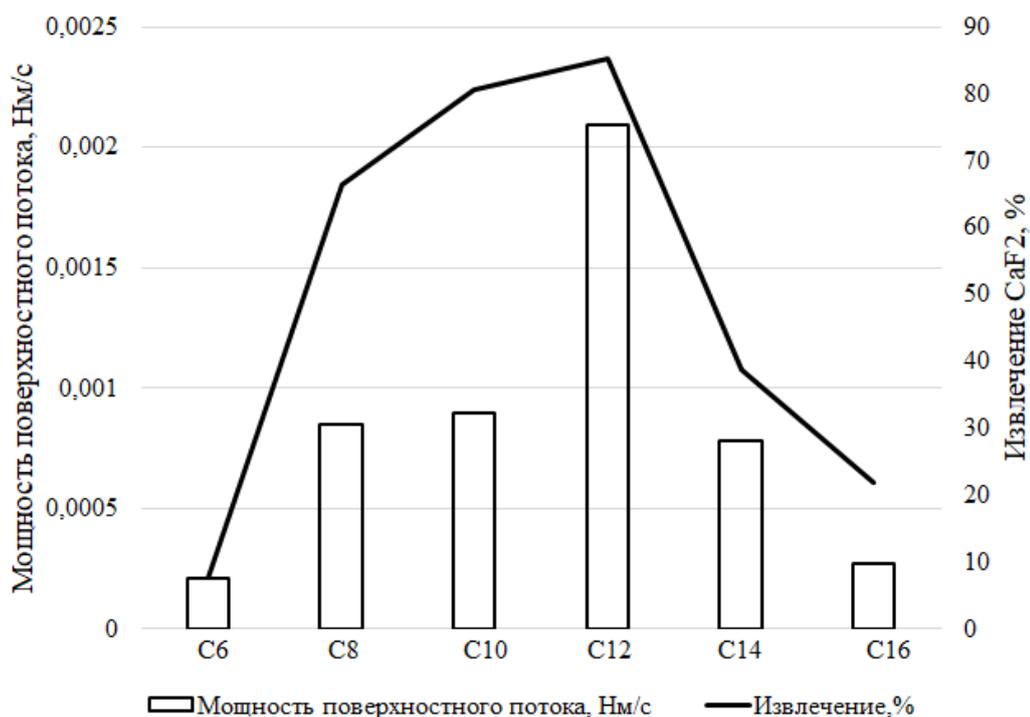


Рисунок 33 – Связь извлечения полезного компонента с мощностью поверхностного потока ДС форм карбоновых кислот и длиной их углеводородного фрагмента

Скорость растекания была определена при pH подложки равной 7 и 10. Установлено, что с увеличением pH скорость растекания уменьшается.

В работе [62] отмечено, что флотация кальцита короткоцепочечными карбоновыми кислотами подавляется в щелочной области pH. «Снижение извлечения ценного компонента в щелочной области pH можно объяснить изменением мощности поверхностного потока. Изменение мощности произойдет за счет уменьшения скорости растекания реагента и сокращения массы его десорбируемых форм, находящихся на минеральной поверхности. Скорость растекания пленок карбоновых кислот при pH~10 приведена на рисунке 23 б. Для декановой кислоты в области pH 10 она снизилась в 1,2 раза по сравнению со скоростью растекания в нейтральной области pH. Следует также учитывать, что в щелочной области имеется возможность смыва с минеральной поверхности физической формы сорбции карбоновых кислот щелочным раствором» [100].

Результаты экспериментов по определению поверхностного натяжения растворов аминов приведены в таблице 16. С увеличением длины углеводородного фрагмента аминов поверхностное натяжение растворов уменьшается. Низкое поверхностное натяжение приводит к высокому локальному поверхностному давлению, которое, формируясь на границе раздела «газ-жидкость», способствует быстрому растеканию физически закрепившейся производной формы реагента, удалению прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха и сокращению времени индукции [106].

График скорости растекания молекулярной формы аминов по поверхности воды приведен на рисунке 28. Эксперимент показал, что с ростом длины углеводородного фрагмента реагентов скорость их растекания по поверхности воды уменьшается.

Полученные данные сопоставлены с флотационной активностью аминов [22, 23]. Согласно рисунку 29 величина поверхностного давления коррелирует с собирательной активностью аминов, и увеличивается с ростом длины углеводородного фрагмента реагента. Величина поверхностного давления раствора дециламина практически вдвое выше величины поверхностного давления октиламина 23,5 и 41,7 мН/м соответственно, при этом флотационная активность возрастает лишь на 20%. Вероятно, это связано с уменьшением скорости растекания дециламина. Таким образом, критерий мощность поверхностного потока, рассмотренный ранее на примере карбоновых кислот, применим в случае использования в качестве собирателей аминов.

4.3.2. Влияние структуры и состава углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность

Установленная зависимость флотационной активности реагента от мощности поверхностного потока позволила выявить также связь флотационной активности со структурой и составом молекулы собирателя и

объяснить её с точки зрения механизма работы физической формы сорбции реагента.

В п.1.1.2 приведены работы, согласно которым собирательная активность реагента растет с увеличением степени ненасыщенности его углеводородного фрагмента. Такие результаты можно объяснить изменением величины поверхностного давления.

Согласно данным работы [107] поверхностное давление в пленке реагента (при одинаковой площади, занимаемой молекулой реагента на границе «газ-жидкость») возрастает в следующем порядке: олеиновая, линолевая, линоленовая кислота. Таким образом, возрастание поверхностного давления коррелирует с повышением флотационной активности и с увеличением количества двойных связей в молекуле.

Расчет по численному определению силы ряда карбоновых кислот приведен в работе [108]. На основе данных о поверхностном давлении ненасыщенных карбоновых кислот [109] рассчитаны максимальное значение объемного расхода, сила флотационного реагента. Установлено, что рассмотренные параметры увеличиваются в следующем порядке: олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Полученные результаты согласуются с правилом «Хукки и Вартиайнена» [106].

В рассмотренной выше работе Алейникова Н.А и др. [14] показано, что минерализация пены в оптимуме кривой флотации с 2,4-диметилдекановой кислотой значительно ниже (45,3%), чем с лауриновой кислотой (66,3%). Снижение минерализации пены в случае использования кислоты с разветвленным радикалом вероятно связано с увеличением площади, занимаемой молекулой собирателя на границе раздела «газ-жидкость». Как следствие снижается поток производных десорбируемых форм собирателя в момент образования флотационного контакта, что приводит к снижению и критерия мощности поверхностного потока. Учитывая, что эффект углеводородных групп боковой цепи в понижении поверхностного натяжения составляет 2/3 от эффекта таких групп в основной цепи [110], 2,4-

диметилдекановая кислота по флотационной активности будет близка к нонановой кислоте.

В работе [14] показано, что флотационная активность 2,4-диметилдодекановой кислоты выше флотационной активности миристиновой кислоты. Разветвление углеводородного фрагмента препятствует когезии молекул 2,4-диметилдодекановой кислоты и повышает скорость их растекания по границе раздела «газ-жидкость» в сравнении с миристиновой кислотой. Таким образом, разветвление углеводородного фрагмента в случае с кислотами более высокой молекулярной массы приводит к повышению и флотационной активности.

Влияние состава молекулы собирателя на его флотационную активность рассмотрено в работах [19, 48].

Введение заместителей в углеводородный фрагмент молекулы собирателя на примере аминов.

Ранее в п. 1.2.2. было показано, что введение в молекулу реагента дополнительной гидрофильной группой $-O-(CH_2)_3$ положительно влияет на флотационные свойства собирателя.

Были проведены эксперименты по определению поверхностного натяжения растворов реагентов: додециламин и Flotigam EDA. Исходя из установленной величины поверхностного натяжения проведены расчеты по численному определению собирательной силы рассматриваемых реагентов (формулы 2 – 7).

Расчеты проводились для следующих значений параметров: $\mu = 1,052 \cdot 10^{-3}$, Па·с; $\rho = 10^3$, кг/м³; $g = 10,0$, м/с²; $D\pi = 10^{-8}$, м²/с; $\sigma_w = 72,3 \cdot 10^{-3}$, Н/м; σ_m менялось в зависимости от собирателя, оценивалось экспериментально. Для додециламина $\sigma_m = 0,0585$ Н/м, для Flotigam EDA - $\sigma_m = 0,0553$ Н/м. $\pi_0 = \sigma_w - \sigma_m$ разность поверхностных натяжений, или сила, приходящаяся на единицу длины периметра растекающегося пятна в начальный момент времени (таблица 18).

Таблица 18 – Поверхностное давление π_0 , сила флотационного реагента F , толщина прослойки h и максимальный расход жидкости Q при $r = 0,2 \cdot 10^{-5}$ м для реагентов додециламин и Flotigam EDA

Параметры	Реагенты	
	Додециламин	Flotigam EDA
$\pi_0 = \sigma_w - \sigma_m$ (мН/м)	13,8	17
h (м)	$2,59 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$
F (Н)	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,71 \cdot 10^{-7}$
Q_{\max} (м ³ /с)	$1,98 \cdot 10^{-13}$	$2,34 \cdot 10^{-13}$
t_m (с)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	

Сравнение толщин h прослоек за фронтом растекающейся пленки реагента и расходов жидкости показывает, что скорость ее удаления из прослойки выше в случае реагента Flotigam EDA. Вычисленная собирательная сила флотационного реагента Flotigam EDA выше, чем додециламина.

Определена скорость растекания растворов собирателей по поверхности дистиллированной воды (рисунок 30). Установлено, что реагенты имеют близкую скорость растекания.

Результаты вычисленных значений собирательной силы реагентов (додециламина и Flotigam EDA) коррелируют с литературными данными по их флотационной активности.

В гл.1 были рассмотрены литературные данные, где на примере олеиновой и рицинолевой кислот, первичных аминов и реагента Flotigam EDA показано, что введение дополнительного атома кислорода в молекулу собирателя не оказывает отрицательного влияния на его флотационную способность. Представленные данные могут быть объяснены с точки зрения механизма работы физической формы сорбции.

При образовании флотационного комплекса, реагенты, с асимметричным строением молекул, с дипольным моментом больше нуля и активные на границе раздела «газ-жидкость» ассоциаты оказывают эффект удаления жидкости из прослойки. В этом случае наблюдается «прилипание»

или энергетическое взаимодействие пленки реагента с водной подложкой. По этой причине собиратели с атомами кислорода и азота более эффективны по сравнению с собирателями, не содержащими указанных атомов 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 атомами водорода воды. В результате чего образование флотационного комплекса происходит быстрее. Таким образом, дифильные молекулы собирателя обеспечивают определенную энергетическую связь растекающейся пленки с водой и возможность ее удаления из прослойки.

Различие во флотационной активности собирателей фосфенокс и оксифос Б, помимо указанных автором [18], может быть связано с различием в мощности поверхностного потока, формируемого физической формой сорбции собирателя на границе раздела «газ-жидкость». Как было показано выше, одним из параметров, оказывающих влияние на мощность поверхностного потока, является величина поверхностного давления. Фенильная группа по своему эффекту, оказываемому на снижение поверхностного натяжения, соответствует 3,5 углеводородным группам. Таким образом, в сумме углеводородный фрагмент фосфенокса содержит 22,5, а оксифоса - только 8 CH_2 групп, что недостаточно для формирования физической формы сорбции на минерале.

Алейниковым Н.А. примере оксакислот типа $\text{R}_1\text{-O-R}_2\text{-COOH}$ (кислот, содержащих в углеводородной цепи простую эфирную связь) [19] и Ивановой В.А. на примере N-ацилированных аминокислот различного строения [48] показано, что увеличение длины углеводородного фрагмента приводит к росту собирательной способности реагентов. В ряду кислот 4-оксадодекановая, 4-оксатетрадекановая, 4-оксагексадекановая увеличивается длина радикала R_1 от C_8 до C_{12} и флотационная активность. В случае N-ацилированных

аминокислот собирательная способность возрастает в следующем порядке: N-пальмитилглицин, N-лаурилглицин, N-олеилглицин. Аналогичное поведение наблюдается в ряду карбоновых кислот: пальмитиновая, лауриновая, олеиновая. Высокие когезионные свойства длинноцепочечных насыщенных карбоновых кислот, как рассмотренной пальмитиновой (рисунок 23), предотвращают возможность их растекания по поверхности воды и выполнения функции удаления жидкости из объема прослойки.

Критерий мощность поверхностного потока позволяет дать рекомендации по расположению амидной группы относительно карбоксильной у N-ацилированных аминокислот, расположению эфирной связи в молекуле у оксакислот (размер радикала R_2). На примере рицинолевой и олеиновой кислот, додециламина и Flotigam EDA показано, что введение дополнительного электроотрицательного атома кислорода вблизи солидофильной группы приведет к увеличению скорости растекания относительно реагента, в углеводородном фрагменте которого дополнительный электроотрицательный атом отсутствует (додециламин и Flotigam EDA). Введение гидрофильной группы вдали от солидофильной приведет к снижению скорости растекания собирателя, что подтверждается данными по скорости растекания рицинолевой и олеиновой кислот (рисунок 26). Уменьшение скорости растекания приведет к изменению мощности поверхностного потока физической формы сорбции, что снизит его флотационную активность.

Следовательно, введение эфирной связи в оксакислотах вдали от гидрофильной группы приведет к снижению скорости растекания их физической формы сорбции и уменьшению мощности поверхностного потока. Кроме того, введение эфирной связи вдали от гидрофильной группы приведет к расположению молекулы параллельно границе раздела «газ-жидкость». Максимальная величина поверхностного избытка собирателя (Γ_{\max}) уменьшится примерно в два раза. Низкая поверхностная концентрация собирателя приведет к снижению и величины поверхностного давления, что

также повлияет на мощность поверхностного потока десорбируемых форм и в совокупности с уменьшением скорости растекания приведет к снижению собирательной активности реагента [110, 111].

Введение эфирной связи в углеводородный фрагмент молекулы собирателя вблизи его гидрофильной группы не окажет влияния на ориентацию молекулы на границе раздела «газ-жидкость». Величина Γ_{\max} таких молекул незначительно отличается от оригинальных молекул, не содержащих электроотрицательных атомов 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 отличаться. В то же время существенно изменится величина энергии, необходимой для перемещения гидрофильной части молекулы собирателя, при образовании мицеллы [110, 111]. Увеличение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) позволит применять более высокие расходы собирателя. Таким образом, преимущественное применение флотационного реагента с атомом кислорода или азота, расположенным вблизи гидрофильной части молекулы собирателя, объясняется увеличением критической концентрации мицеллообразования при сохранении величины поверхностного давления. Влияние некоторых структурных факторов и факторов микросреды на мицеллообразование и адсорбцию можно оценить по отношению $\text{ККМ} / C_{\pi=20}$, где $C_{\pi=20}$ – концентрация поверхностно-активного вещества в объемной фазе раствора, которая приводит к снижению значения поверхностного натяжения на 20 дин/см [112].

Таким образом, предложенный механизм снятия физической формой сорбции кинетического ограничения образованию флотационного контакта подтвержден установленной зависимостью флотационной активности собирателя от:

- величины поверхностного давления;

- строения углеводородного фрагмента молекулы реагента, его разветвленности;
- расстояния между электронно-донорной или электронно-акцепторной группами и гидрофильной частью молекулы.

Выводы

В Главе 1 показано, что на сегодняшний день отсутствует общепринятое мнение, объясняющее зависимость флотационной активности собирателя от длины его углеводородной цепи. Наряду с теориями о более прочном закреплении собирателя на минеральной поверхности, гидрофобизации поверхности гемимицеллами, формирование которых увеличивается с ростом длины углеводородной цепи реагента, рассматривается гипотеза о собирательной способности физической формы сорбции. Согласно этой гипотезе, изменение собирательной способности с ростом длины углеводородного фрагмента связано с изменением поверхностной активности физической формы сорбции реагента. В Главе 4 обсуждаются полученные в ходе настоящей работы экспериментальные результаты, которые подтверждают предложенную функцию физической формы сорбции собирателя и ее значение для флотационного процесса.

На примере гомологического ряда насыщенных карбоновых кислот отмечена корреляция флотационной активности и величины поверхностного давления растворов реагентов.

Численно определена собирательная сила ряда насыщенных карбоновых кислот. Расчеты флотационной силы ДС форм карбоновых кислот выполнены в предположении, что основным ограничением, препятствующим образованию флотационного контакта, является прослойка жидкости, оставшаяся между минеральной частицей и пузырьком газа после ее локального прорыва. Установлено, что собирательная сила увеличивается в следующем порядке: гексановая, октановая, декановая, додекановая.

Полученные данные согласуются с литературными данными по извлечению гематита [51] и экспериментальными данными по извлечению флюорита (таблица 11).

Отмечено, что в случае с длинноцепочечными насыщенными карбоновыми кислотами, по причине увеличения когезии между углеводородными фрагментами, помимо поверхностного давления, кратковременно образовавшегося в момент прорыва прослойки, необходимо учитывать скорость растекания производных форм реагента.

Предложен критерий «мощность поверхностного потока», который позволяет учитывать величину поверхностного давления и скорость растекания пленки ДС форм реагента по поверхности воды.

Собирательной активностью физической формы сорбции реагента объяснены литературные данные по результатам флотации карбоновыми кислотами при различных значениях рН флотационной системы.

В случае использования в качестве собирателей карбоновых кислот в слабо-кислой области рН функцию физически сорбированной формы реагента выполняют молекулы кислоты, стабилизированные ионной формой. В нейтральной и слабо-щелочной – ионно-молекулярные ассоциаты.

Высокое извлечение в щелочной области рН при флотации длинноцепочечными кислотами, например, флюорита, можно объяснить формированием в пульпе ассоциатов с металлом. Карбоновые кислоты с короткой длиной углеводородного фрагмента таких ассоциатов не образуют. В работе [59, 62] свежееобразованный диолеат кальция закрепляется на предварительно гидрофобизированной минеральной поверхности и выполняет функцию физической формы сорбции, т.е. при образовании флотационного комплекса десорбируется с минеральной частицы на границу раздела «газ-жидкость» и, растекаясь по ней, способствует удалению прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха.

Показано, что предлагаемый механизм действия ДС форм сорбции реагента может быть применим так же к катионным реагентам собирателям. ДС форма сорбции собирателя, за счет гидрофобного взаимодействия с углеводородными фрагментами реагента, закрепляется на минеральной поверхности, предварительно гидрофобизированной по ионно-электростатическому механизму.

Изменение флотационной активности первичных аминов с ростом длины углеводородного фрагмента связано с изменением собирательной способности их физически сорбируемых форм.

Флотируемость минералов алкиламинами в кислой области рН можно объяснить выделением из раствора и осаждением на минеральной поверхности десорбируемой ионной формы реагента, которая при формировании флотационного комплекса выполняет функцию удаления жидкости из прослойки. В щелочной области рН ДС формы сорбции представлены ионно-молекулярными ассоциатами.

Установленная зависимость флотационной активности реагента от мощности поверхностного потока позволила выявить также связь флотационной активности со структурой и составом молекулы собирателя и объяснить её с точки зрения механизма работы физической формы сорбции реагента.

Применимость механизма действия физической формы сорбции рассмотрена на собирателях, содержащих в углеводородном фрагменте молекулы атомы азота, кислорода. Между электроотрицательными атомами углеводородного фрагмента реагента и атомами водорода воды формируются водородные связи, которые способствуют «прилипанию» водной прослойки к растекающейся пленке ДС форм сорбции собирателя, что приводит к более быстрому ее удалению. Предложение доказано экспериментально полученными данными высокой скорости растекания реагентов (рицинолевая кислота, Flotigam EDA) по поверхности воды.

На примере оксакислот показано, что место введения эфирной связи в гидрофобный фрагмент молекулы собирателя окажет влияние на его собирательную способность. Введение эфирной связи вдали от гидрофильной группы приведет к расположению молекулы параллельно границе раздела «газ-жидкость». Максимальная величина поверхностного избытка собирателя (Γ_{\max}) уменьшится примерно в два раза. Низкая поверхностная концентрация собирателя приведет к снижению поверхностного давления, мощности поверхностного потока физической формы сорбции и, следовательно, снижению собирательной активности реагента.

Введение эфирной связи в углеводородный фрагмент молекулы собирателя вблизи его гидрофильной группы не окажет влияния на ориентацию молекулы на границе раздела «газ-жидкость». Величина Γ_{\max} таких молекул незначительно отличается от оригинальных молекул, не содержащих электроотрицательных атомов кислорода или азота. Высокая поверхностная концентрация молекул с таким строением углеводородного фрагмента обеспечит высокое поверхностное давление.

Приведены результаты экспериментов, которые подтверждают предположение о том, что физическая форма сорбции отвечает за собирательную способность реагента. Удаление ее с минеральной поверхности приводит к уменьшению флотационного извлечения, при этом качество пенного продукта увеличивается.

Заключение

В диссертационной работе на основе выполненных исследований решена актуальная задача научного обоснования использования тензиометрических характеристик границы раздела «газ-жидкость» для направленного выбора структуры и состава углеводородного фрагмента собирателя на примере анионных оксигидрильных и катионных собирателей.

Основные результаты выполненных исследований заключаются в следующем:

1. Определено поверхностное давление насыщенных карбоновых кислот. Поверхностное давление растворов карбоновых кислот изменяется с ростом длины углеводородного фрагмента, максимальное поверхностное давление характерно для додекановой кислоты. Методом сопоставления установлено наличие связи между поверхностным давлением и флотационной активностью насыщенных карбоновых кислот.
2. Определена скорость растекания насыщенных карбоновых кислот по поверхности воды для нейтральной и щелочной области pH. Установлено, что скорость растекания молекулярной формы карбоновых кислот уменьшается с ростом длины углеводородного фрагмента. Методом сопоставления собирательной активности насыщенных карбоновых кислот и скорости их растекания по поверхности воды определено наличие связи между указанными параметрами для карбоновых кислот с длиной углеводородного фрагмента от C10 и выше. Корреляция скорости растекания молекулярной формы кислоты и собирательной способности нарушается для короткоцепочечных карбоновых кислот. Показана применимость критерия мощность поверхностного потока физически сорбированных форм для оценки собирательной активности реагентов. Критерий позволяет учитывать изменение величины поверхностного давления и скорости растекания физически сорбируемых форм реагента.
3. Экспериментально на примере октановой кислоты доказано, что физическая форма сорбции карбоновых кислот, представленная ионно-молекулярными ассоциатами, выполняет функцию удаления жидкости из прослойки, заключенной между минеральной частицей и границей раздела «газ-жидкость».

4. Численно определена собирательная сила ряда насыщенных карбоновых кислот исходя из кинетической модели работы физической формы сорбции. Установлено, что собирательная сила возрастает в следующем порядке: гексановая, октановая, декановая, додекановая. Методом сопоставления флотационной активности карбоновых кислот и значений собирательной силы доказана корректность полученного расчета и применимость указанного параметра для выбора собирателя.
5. В результате флотационных экспериментов на флюоритовой руде Нижне-Березовского месторождения установлено, что удаление физической формы сорбции приводит к повышению качества флотационного концентрата (с 72,19 до 83,86% при использовании декановой кислоты и с 62,25 до 74,7% с додекановой кислотой) и снижению извлечения полезного компонента (с 94,5 до 76,8% – декановая кислота, с 98,9 до 46,51 – додекановая кислота). Полученные результаты подтверждают механизм, согласно которому физическая форма сорбции реагента работает на границе раздела «газ-жидкость», следовательно, не связана со свойствами минеральной поверхности. Снижение участия указанной формы сорбции во флотационном процессе приводит к снижению извлечения, но повышению качества пенного продукта.
6. Определено поверхностное давление и скорость растекания аминов по поверхности воды. Методом сопоставления установлено наличие связи между собирательной способностью аминов и величиной поверхностного давления их растворов и скоростью растекания. Показана возможность применения предложенной гипотезы механизма действия физической формы сорбции реагента к катионным собирателям (аминам).
7. Установленная зависимость собирательной активности реагента от мощности поверхностного потока его физической формы сорбции позволила выявить связь флотационной активности со структурой и

составом молекулы собирателя и его гидрофобного фрагмента. Дано теоретическое обоснование расположению функциональных групп по длине углеводородного радикала. На основе полученных результатов предложено направление для развития метода выбора структуры и состава углеводородного радикала собирателя.

Список использованной литературы

1. Классен, В.И. Введение в теорию флотации / В.И. Классен, В.А. Мокроусов. – М.: Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1953. – 463 с.
2. Глембоцкий, В.А. Физико-химия флотационных процессов / В.А. Глембоцкий. – М.: Недра, 1972. – 391с.
3. Митрофанов, С.И. Селективная флотация / С.И. Митрофанов. – М.: Недра, 1967. – 583 с.
4. Глембоцкий, В.А. Флотация / В.А. Глембоцкий, В.И. Классен. – М.: Недра, 1973. – 384 с.
5. Абрамов, А.А. Собрание сочинений: Т. 7: Флотация. Реагенты-собиратели: Учебное пособие. – М.: Издательство «Горная книга», 2012. – 656 с.
6. Сорокин, М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: Учеб. Пособие / М.М. Сорокин – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 409 с.
7. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под общ. ред. С.А. Симановой. – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
8. Fuerstenau, D.W. The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation / D.W. Fuerstenau, T.W. Healy, P. Somasundaran // Mining Engineering. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. – 1964. – Vol. 229. – P 321- 325.
9. Кондратьев, С.А. Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации / С.А. Кондратьев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – 241 с.
10. Hukki, R.T. An investigation of the collecting effects of fatty acids in tall oil on oxide minerals, particularly on ilmenite / R.T. Hukki, O. Vartiainen // Mining engineering. –1953. – V.5. – №7. – P.818 – 820.
11. Михайлова, Н.С. Исследования влияния степени ненасыщенности углеводородного радикала жирных кислот на их собирательные свойства /

- Н.С. Михайлова, З.В. Скворцова, Н.А. Янис // Обогащение руд. – 1986. - №5. - С.15-18.
12. Око, М.У. Adsorption of fatty acid soaps on hematite: PhD Thesis / Michael Uriel Око. - Canada, 1966. – 59 p.
13. Алейников, Н.А. Флотационные свойства разветвленных карбоновых кислот / Н.А. Алейников, Г.И. Никишин, Ю.Н. Огибин, А.Д. Петров // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т.35. - №9. – С.2078-2085.
14. Алейников, Н.А. Поверхностные свойства разветвленных алифатических кислот / Н.А.Алейников, Г.И.Никишин, Ю.П.Огибин, А.Д.Петров. - Нефтехимия, 1961. - Т.1. - №3. - С.418-426.
15. Kivalo, P. An investigation into the collecting properties of some basic components of tall oil / P. Kivalo, E. Lehmusvaare // Transactions of international Mineral Dressing Congress, Stockholm. – 1958. – P. 577 – 587.
16. Кондратьев, С.А. Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации / С.А. Кондратьев. – Новосибирск: Наука, 2018. – 184с.
17. Mackenzie, J.M.W. Soap flotation of calcite with particular reference to the upgrading of caversham sandstone: A thesis for the degree of master of engineering / J.M.W Mackenzie. – Otago, 1959. – 55p.
18. Курков, А.В. Флотация как предмет супрамолекулярной химии / А.В.Курков, И.В. Пастухова // ФТПРПИ. – 2010. - №4. – С. 83 – 90.
19. Алейников Н.А. Флотационные свойства оксакарбоновых кислот ряда состава C11-C18 / Н.А. Алейников, Т.П.Жаринова, Г.И.Никишин, Ю.Н.Огибин, А.Д.Петров // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т.ХХХV. – №6. – С. 1108-1115.
20. Fuerstenau, D.W. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals / D.W. Fuerstenau, Pradip // Advances in colloid and interface. – 2005. – V. 114 - 115. – P. 9 - 26.
21. De Bruyn, P. L. Flotation of quartz by cationic collectors / P. L. De Bruyn // Mining Engineering. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. – 1955. – V. 202. – P. 291 – 296.

22. Бергер, Г.С. Флотуемость минералов / Г.С. Бергер. – М.:Госгортехиздат, 1962. – 263 с.
23. Богданов, О.С., Поднек А.К., Хайнман В.Я., Янис Н.А. Вопросы теории и технологии флотации / О.С. Богданов, А.К.Поднек, В.Я. Хайнман, Н.А. Янис; под общ. ред. О.С.Богданова. – Л.: Изд-во института «Механобр»,1959. – 389 с.
24. Soto, H. Selective flotation of phosphates from dolomite using cationic collectors. I. Effect of collector and nonpolar hydrocarbons / H. Soto, I. Iwasaki // International Journal of Mineral Processing. – 1986. – V.16. – P. 3-16.
25. Novich, B.E. Flotation response prediction from interfacial properties / B.E. Novich // Colloids and Surfaces. – 1990. – V.46.– P.255-269.
26. Somasundaran, P. On incipient flotation condition / P. Somasundaran., D.W. Fuerstenau // Mining Engineering. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. – 1968. – Vol. 241. – P. 102 –108.
27. Shulman, J.H. Molecular interactions at the liquid interface with special reference to flotation and solid particle stabilized emulsions / J.H. Shulman, J. Leja // Colloid & Polymer Science. – 1954. – V. 136 – P. 107-120.
28. Laskowski, J.S. A new approach to classification of flotation collectors /J.S.Laskowski // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2010. – V.49. – №4.– P.397-404.
29. Laskowski, J.S. Flotation thermodynamics: can we learn anything from it? / J.S.Laskowski // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2007. – V.46. – №3. – P.251-258.
30. Bleier, A. The structural effects of amine collectors on the flotation of quartz, in flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume / A. Bleier, E.D. Goddard, R.D. Kulkarni; ed. M.C Fuerstenau // AIME. – 1976. – V.1. – P. 117-147.
31. Somasundaran, P. The relationship between adsorption at different interfaces and flotation behavior /P. Somasundaran // Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME. –1968. – V. 241.– P. 105–109.

32. Somasundaran, P. Foam separation methods / P. Somasundaran // Separation & Purification Reviews . – 1972. – V.1. – Iss.1. – P.117-198.
33. Finch, J. A. Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions / J. A. Finch, G. W. Smith // Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – V. 45. – №1. – P. 81 -91.
34. Классен, В.И. Действие олеата натрия на флотационные свойства поверхности пузырьков воздуха / В.И. Классен, С.А. Тихонов // Цветные металлы. – 1960. – №10. – С. 4-8.
35. Smith, R. W. Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz / R.W. Smith, J.L. Scott // Mineral Processing IUII Extractive Metallurgy Review. – 1990. – V. 7. – P. 81-94.
36. Finch, J. A. Bubble-solid attachment as a function of bubble surface tension / J.A. Finch, G.W. Smith // The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science. – 1975. – V.14 (1). – P.47-51.
37. Smith, R.W. Coadsorption of dodecylamine ion and molecule on quartz / R.W. Smith // Trans. Soc. Min. Engr. AIME. – 1963. – V.226. – P.427 – 433.
38. Smith, R.W. On the relationship between contact angle and flotation behavior / R.W. Smith, R.W. M. Lai // Trans. Soc. Min. Engr., AIME. – 1966. – Vol.235. – P.413–418.
39. Sandvik, K.L. The relationship between adsorption at different interfaces and flotation behavior / K.L.Sandvik // Transactions of SME, AIME. – 1968. – V.241– №3. – P.341-342.
40. Kondratyev, S. A. Estimate of collecting force of flotation reagent / S.A. Kondratyev, N.P. Moshkin // Journal of Mining Science. – 2015. – V. 51. – P. 150–156.
41. Kondratyev, S. A. Estimation of reagents-collectors flotation activity / S.A. Kondratyev // Obogashchenie rud—Ore Dressing Treatment. – 2010. – V. 4. – P. 24–30.

42. Kondratyev, S. A. Activity and Selectivity of Carboxylic Acids as Flotation Agents / S.A. Kondratyev // *Journal of Mining Science*. – 2012. – V. 48. – P. 1039–1046.
43. Рябой, В.И. Влияние поверхностной активности и гидрофобизирующих свойств диалкилдитиофосфатов на флотацию мышьяксодержащих руд / В.И. Рябой, Е.Д. Шепета // *Обогащение руд*. – 2016. – №4. – С.29 – 33.
44. Quast, K. Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores part 3: Flotation testing / K. Quast, A. Otsuki, D. Fornasiero, D.J. Robinson, J. Addai-Mensah // *Minerals engineering*. – 2015. - V.79. – P.279-286.
45. Veloso de Melo, C.H. Reverse cationic flotation of iron ores with complex silicate gangue minerals / C.H. Veloso de Melo, A. Correa de Araujo, L.O. Filippov // *Iron ore conference*. – 2017. – P.241-244.
46. Rodrigues, O.M.S. Microflotacao de caulinita utilizando aminas / O.M.S. Rodrigues, A.C. Araujo, A.E.C. Peres // *R. Esc.Minas, Ouro Preto*. – 2010. – №4 (63). – P.661-666.
47. Nunes, A.P.L. Electrokinetic properties of wavellite and its flotability with cationic and anionic collectors/ A.P.L. Nunes, A.E.C. Peres, A.C. Araujo, G.E.S. Valadao // *Journal of colloid and interface science*. – 2011. – V.361. – P.632-638.
48. Иванова В.А. Адсорбционные гидрофобизирующие структуры на поверхности апатита при его селективной флотации из руд / В.А.Иванова // *Физические и химические основы переработки минерального сырья*. – М.: Наука, 1982. – 269 с.
49. Pugh R. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite, and fluorite minerals with sodium oleate collector / Robert Pugh, Per Stenius // *International Journal of Mineral Processing*. – 1985. – № 15. – P.192-218.
50. Yu, F. Role of oleic acid ionic-molecular complexes in the flotation of spodumene / Fushun Yu, Yuhua Wang, Lei Zhang, Guangli Zhu // *Minerals Engineering*. – 2015. – №71.– P.7-12.
51. Quast, K.B. Flotation of hematite using C6-C18 saturated fatty acids / K.B. Quast // *Minerals Engineering*. – 2006. – V. 19 – P. 582-597.

52. Arnold, R. Hallimond tube flotation of schelite and calcite with amines / R. Arnold, E.E. Brownbill, S.W. Ihle // International Journal of Mineral Processing. – 1978. – V. 5. – P. 143-152.
53. Kulkarni, R. D. Flotation chemistry of hematite/oleat system / R.D. Kulkarni, P. Somasundaran // Colloids and Surfaces. – 1980. - Vol. 1. – P. 387-405.
54. Castro, H. B.F. The influence of temperature during flotation of celestite and calcite with sodium oleate and quebracho / H.B. F. de Castro, A.G. Borrego // Int. J.Miner.Process. – 1996. – V.46. – P.35-52.
55. Quast, K.B. A review of hematite flotation using 12-carbon chain collectors / K.B.Quast // Minerals Engineering. – 2000. – V. 13. – № 13. – P. 1361-1376.
56. Somasundaran, P. Solution chemistry: minerals and reagents /P. Somasundaran, Dianzuo Wang. – The Netherlands: Elsevier. – 2006. – P.209.
57. Chernyshova, I.V. Adsorption of fatty acids on iron (Hydr)oxides from aqueous solutions / I.V. Chernyshova , S. Ponnurangam, P. Somasundaran // Langmuir. - 2011. – № 27. - P.10007 – 10018.
58. Somasundaran, P. Dimerization of oleat in aqueous solutions / P. Somasundaran, K.P. Ananthapadmanabhan, I.B. Ivanov // Journal of colloid and interface science. – 1984. – V.99. – № 1. – P.128 – 135.
59. Полькин, С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов / С.И. Полькин. - М.: Недра, 1987. – 428 с.
60. Сорокин, М.М. Флотация: Модификаторы. Физические основы. Практика : учеб.пособие / М.М. Сорокин. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2016. – 372 с.
61. Predali, J.J. Flotation of carbonates with salts of fatty acids: role of pH and the alkyl chain / J.J. Predali // Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy. Section C. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 1969. - V. 78. – P. 140 – 147.
62. Fuerstenau, M.C. The role of the hydrocarbon chain in anionic flotation of calcite / M.C.Fuerstenau, J.D.Miller // Society of Mining Engineers. – 1967. – P.153-160.

63. Pugh, R.J. The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite / R.J. Pugh // *Colloids and surfaces*. – 1986. – V.18. – P.19 – 41.
64. Кондратьев, С.А. Закономерности флотации несulfидных минералов катионными собирателями / С.А. Кондратьев, Д.В. Семьянова // *ФТПРПИ*. – 2016. – №2. – С. 119 -130.
65. Lord, D.L. Effects of organic base chemistry on interfacial tension, wettability, and capillary pressure in multiphase subsurface waste systems / D.L. Lord, A.H. Demond, K.F. Hayes // *Transport in porous media*. – 2000. – Vol.38. – P.79 – 92.
66. Kowalczyk, P. B. Influence of hexylamine on kinetics of flotation and bubble attachment to the quartz surface // P.B. Kowalczyk, J. Zawala, J. Dryzmal, K. Malysa // *Separation science and technology*. – 2016. – V.51. – P.2681-2690.
67. Takeda, S. Adsorption of dodecylammonium ion on quartz in relation to its flotation / S. Takeda, S. Usui // *Colloids and Surfaces*. – 1987. – V. 23. – Issues 1-2. – P. 15-28.
68. Gaudin, A. M. Concerning the adsorption of dodecylamine on quartz / A.M. Gaudin, F.W. Bloecher // *Transaction of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. – 1950. – V. 187. – P. 499 – 505.
69. Чантурия, В.А. Закономерности флотации несulfидных минералов oleиновой кислотой / В.А. Чантурия, С.А. Кондратьев // *ФТПРПИ*. – 2014. – №1. – С.162 – 170.
70. Fuerstenau, D.W. Some aspects of thermodynamics of flotation, in flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume / D.W. Fuerstenau, S. Raghavan; ed. M.C. Fuerstenau // *AIME*. – 1976. – V.1. - P.21 – 65.
71. Абрамов, А.А. Требования к выбору и конструированию селективных реагентов-собирателей. Часть 2. Требования к физико-химическим свойствам селективного собирателя / А.А. Абрамов // *Цветные металлы*. – 2012. – №5. – С.14-17.
72. Абрамов, А.А. Теоретические основы создания инновационных технологий флотации. Часть IV. Теоретические основы повышения

- селективности действия собирателей при флотации (В порядке обсуждения) / А.А. Абрамов // Цветные металлы. – 2013. - №5. – С.12-18.
73. Абрамов, А.А. Роль форм сорбции собирателя в элементарном акте флотации / А.А. Абрамов // ФТПРПИ. – 2005. - №1. – С.96 – 108.
74. Соложенкин, П.М. Компьютерное моделирование дисульфидов дитиофосфорных кислот и сульфидрильных собирателей / П.М. Соложенкин, О.И. Соложенкин // ФТПРПИ. – 2011. – №3. – С.105 – 110.
75. Somasundaran P. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface / P.Somasundaran, S. Krishnakumar // Colloids and Surfaces. – 1997. – V.123-124.– P.491-513.
76. Jiangang, Fu Recovering molybdenite from ultrafine waste tailings by oil agglomerate flotation / Fu Jiangang, Chen Kaida, Hui Wang, Chao Guo, Wei Liang // Minerals Engineering. – 2012. – V. 39. – P. 133 – 139.
77. Karkare, M.V. Criteria for effectiveness of surfactants as water-moving agents in «Unsaturated» wet sand / M.V Karkare, H.T. La, T. Fort // Langmuir. – 1993. – V.9. – P.1684 – 1690.
78. Danov, K.D. Interpretation of surface-tension isotherms of n-alkanoic (fatty) acids by means of the van der Waals model / K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips // Journal of colloid and interface science. – 2006. – № 300. – P. 809 – 813.
79. Полькин, С.И. Флотация редких металлов и олова / С.И. Полькин. - М.: Госгортехиздат, 1960. – 456 с.
80. Курков, А.В. Роль С.И. Полькина в развитии теории и практики переработки руд редких металлов (К 100-летию со дня рождения) / А.В. Курков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2005. – №2. – С.33-38.
81. Чантурия, В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации / В.А. Чантурия, Р.Ш. Шафеев. – М.: Недра, 1977. – 191 с.
82. Абрамов, А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд / А.А. Абрамов – М.: Недра, 1978. – 280 с.

83. Sivamohan, R. Adsorption of oleate species at the fluorite-aqueous solution interface / R. Sivamohan, P. de Donato, J.M. Cases // *Langmuir*. – 1990. – V. 6. – P. 637 – 644.
84. Mielczarski, J. A. Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solutions 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies / J.A. Mielczarski, J.M. Cases, E. Bouquet, O. Barres, J.F. Delon // *Langmuir*. – 1993. – V. 9. – P. 2370-2382.
85. Кондратьев, С.А. К вопросу определения соотношения активностей и селективностей работы физической и химической форм сорбции реагента/ С.А. Кондратьев, Н.П. Мошкин, Е.А. Бурдакова // *ФТПРПИ*. – 2016. - №.5 - С.141 – 150.
86. Каковский, И.А. Анионные собиратели при флотации. – В.кн.: Роль газов и реагентов в процессах флотации / И.А. Каковский. – М.: изд-во АН СССР, 1950. - С. 106-127.
87. Atrafi, A. Frothing properties of fatty acids collectors: PhD Thesis / Avishan Atrafi. – Vancouver, 2015 – 161 p.
88. Anneken, David J. Fatty Acids / David J. Anneken, Sabine Both, Ralf Christoph, Georg Fieg, Udo Steinberner, Alfred Westfechtel // *Encyclopedia of industrial chemistry*. – 2012. – V.14.– P.73-116.
89. Eggenberger, D.N. The solubilities of the normal saturated fatty acids in water / D.N.Eggenberger, F.K.Broome, A.W.Ralston, H.J.Harwood // *Contribution from the Research Laboratory of Amour and Company*. – 1949. – P.1108-1100.
90. Khuwijitjaru, Pramote Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures / Pramote Khuwijitjaru, Shuji Adach, Ryuichi Matsuno // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. – 2002. – V.66 (8).– P.1723 – 1726.
91. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.Г. Фролов. – М.:Химия, 1998. – 464 с.

92. Roose, P. Amines, Aliphatic / P. Roose, K.Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Hoke // *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. – 2015. - P.1–55, doi:10.1002/14356007.a02_001.pub2.
93. Комиссаренков, А.А. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам / А.А. Комиссаренков, С.Б. Андреев - ГОУВПО СПб ГТУ РП, 2008. – 36с.
94. Краткий справочник физико-химических величин /под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя. – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
95. Pan, Chen Evaluation of saturated fatty acids as the collectors in ilmenite flotation system / Pan Chen, Jihua Zhai, Wei Sun, Yuehua Hu // *XXIX IMPC*. - 2018. - P.262 – 269.
96. Kulkarni, R.D. Kinetics of oleate adsorption at the liquid/air interface and its role in hematite flotation / R.D.Kulkarni, P. Somasundaran// *AIChE Symposium. Ser.* – 1975. – V.71. -№ 150. – P.124-133.
97. Кондратьев, С.А. Физически сорбируемые реагенты-собиратели в пенной флотации и их активность. Ч.І/ С.А. Кондратьев // *ФТПРПИ*. – 2008. – №6. – С. 118 – 125.
98. Кондратьев, С.А. Физически сорбируемые реагенты-собиратели в пенной флотации и их активность. Ч.ІІ/ С.А. Кондратьев // *ФТПРПИ*. – 2009. – №2. – С. 85 – 95.
99. Кондратьев, С.А. Собирательная активность и избирательность работы физической формы сорбции карбоновых кислот во флотационном процессе/ С.А. Кондратьев, И.И. Бакшеева, Д.В. Семьянова // *ФТПРПИ*. – 2017. – №6.– С. 163-171.
100. Kondratyev, S.A. A revisit of selection the efficiency criterion for flotation reagents of fatty acids class / S.A. Kondratyev, D.V. Semyanova // *Eurasian Mining*. – 2017. – №1.– P.24-29.
101. Free, M.L. The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry

- analysis / M.L. Free, J.D. Miller // International journal of mineral processing. – 1996. – №48. – P.197 – 216.
102. Семьянова, Д.В. Роль физической формы сорбции карбоновых кислот во флотационном процессе / Д.В. Семьянова // Материалы Междунар. Науч.конф., Красноярск, 12-15 сентября 2017 г. – Красноярск: Сиб.федер.ун-т. – 2017. – С.199-202.
103. Yoon, R.-H. Induction time measurements for the quartz-amine flotation system / R.-H.Yoon, J.L. Yordan // Journal of colloid and interface science. – 1991. – V.141. – № 2. – P.374-383.
104. Кондратьев, С.А. Определение флотационной силы ряда насыщенных жирных кислот / С.А. Кондратьев, Д.В. Семьянова // Интерэкспо Гео-Сибирь 2017. – 2017. – Т.2. – №2. – С.22-25.
105. Levich, V.G. Physicochemical hydrodynamics / V.G. Levich. - Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1962. – 700p.
106. Семьянова, Д.В. Связь флотационной активности карбоновых кислот со строением их углеводородного фрагмента / Д.В. Семьянова // Интерэкспо ГЕО-Сибирь.2018. Сб. материалов в 6 т.Т.5. – Новосибирск: СГУГиТ, 2018. – С.199 – 203.
107. Smith T. Monolayers on water. I. Theoretical equation for the liquid expanded state / T. Smith // Journal of colloid and interface science. – 1967. – V.23. - №1. – P.27 – 35.
108. Кондратьев, С.А. Влияние поверхностно-активных по отношению к границе раздела «газ-жидкость» форм реагента на образование флотационного контакта / С.А. Кондратьев // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. – Т.3. – С.91 – 101.
109. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. - Л.: Химия, 1979. – 376 с.
110. Rosen, M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and interfacial phenomena. - M.J.Rosen, J.T.Kunjappu. – 4th ed.p.cm. A John Wiley and sons, INC.,Publication. – P.600.

111. Rosen, M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. - 2004 / Chapter 5. Reduction of Surface and Interfacial Tension by Surfactants. – P. 208 – 242.

112. Кондратьев, С.А. Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами / С.А. Кондратьев, Д.В. Семьянова // ФТПРПИ. – 2018. - №6. – С.161-173.