

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»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГД СО РАН)

Научный руководитель:

Кондратьев Сергей Александрович, доктор технических наук, заведующий лабораторией обогащения полезных ископаемых и технологической экологии ФГБУН Института горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук (ИГД СО РАН)

Официальные оппоненты:

Медяник Надежда Леонидовна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»).

Николаев Александр Александрович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов» (НИТУ «МИСиС»)

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (ФГАОУ ВО «СФУ»)

Защита состоится 25 февраля 2020 г. в 15 ч. 00 мин на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 при Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4; тел./факс 8(495) 360-89-60

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте www.ипконран.рф.

Автореферат разослан « ____ » _____ 20 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
доктор технических наук



Матвеева Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Вовлечение в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава, которые характеризуются низким содержанием ценных компонентов, близкими технологическими свойствами минералов, обуславливает потребность в интенсификации действующих и создании новых способов обогащения полезных компонентов. Повышение эффективности процесса флотационного обогащения может быть обеспечено выбором избирательно работающего реагента, обладающего высокой флотационной активностью. На практике широко применимым является способ выбора собирателя, основанный 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. Использование термодинамического критерия при выборе реагента-собирателя не позволяет учесть кинетику образования флотационного комплекса.

Большой вклад в развитие теории взаимодействия собирателей с минеральной поверхностью внесли фундаментальные и прикладные исследования таких отечественных и зарубежных учёных, как И.Н. Плаксин, С.И. Польшин, А.В. Глембоцкий, И.А. Каковский, О.С. Богданов, С.И. Митрофанов, В.А. Чантурия, А.А. Абрамов, П.М. Соложенкин, А.В. Курков, В.И. Рябой, В.А. Игнаткина, А.Ф. Taggart, М.С. Fuerstenau, Р. Somasundaran, J.A. Finch, G.W. Smith, K.B. Quast и других.

Накоплены обширные знания в области химии и физико-химии флотационного процесса, но не все стороны элементарного акта флотации изучены в полной мере. В связи с этим изучение возможности повышения извлечения и качества разделения минеральных компонентов 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:

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-собираателям – 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.

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.

Объекты и методы исследований:

- флюорит ручной выборки с примесью кальцита; карбонатно-флюоритовая руда Ярославского ГОКа; кварц-флюоритовая руда Нижне-Березовского месторождения; растворы насыщенных карбоновых кислот: гексановой, октановой, декановой, додекановой, тетрадекановой, гексадекановой; растворы аминов: октиламина, дециламина, додециламина.

Экспериментальные методы: тензиометрические эксперименты (тензиометр LAUDA MPT C), рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр ARL OPTIM X), 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

- Экспериментально подтверждена применимость критерия мощность поверхностного потока пленки производных форм собирателя, равного произведению скорости её растекания по поверхности воды на поверхностное давление раствора собирателя, для численной оценки флотационной активности физически сорбированного реагента;

- Физическая форма сорбции карбоновых кислот, представленная ионно-молекулярными ассоциатами или молекулами, выполняет функцию удаления жидкости из прослойки,

заклученной между минеральной частицей и пузырьком газа, тензиометрические характеристики поверхностного слоя её растворов численно определяют скорость удаления жидкости;

- Критерий мощность поверхностного потока пленки производных форм собирателя является основой для выбора структуры и состава углеводородного фрагмента реагента.

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

Связь темы диссертации с научно-техническими программами. Исследования выполнялись при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-17-10017), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-05-00361), стипендии Правительства РФ (Приказ № 860).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 13 работах, из них 4 статьи – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки РФ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы из 112 наименований, содержит 130 страниц машинописного текста, 33 рисунка и 18 таблиц.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен литературный обзор публикаций, рассматривающих связь строения анионных (на примере карбоновых кислот) и катионных (амины) реагентов-собираателей с их флотационной активностью.

Строение углеводородного фрагмента молекулы реагента-собираателя определяет его физические и химические свойства, оказывает влияние на флотационную активность. Рассмотрено воздействие таких параметров, как длина углеводородного фрагмента, степень ненасыщенности, разветвлённость, введение заместителей и дополнительных гидрофильных групп в структуру углеводородного фрагмента реагента.

Влияние изменения строения углеводородного фрагмента собирателя на его флотационную активность, как правило, не связывают с кинетикой образования флотационного комплекса. Рассмотрена гипотеза, раскрывающая механизм действия десорбируемой физически закрепившейся формы (ДС формы или физической формы) сорбции собирателя. Под десорбируемостью понимают способность указанной формы сорбции переходить на границу раздела фаз «газ-жидкость». ДС форма сорбции собирателя, проявляя активность на указанной границе раздела, способствует более быстрому удалению жидкости из прослойки, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха и снятию кинетических ограничений формированию флотационного комплекса. В то же время не в полной мере проработан вопрос о связи тензиометрических характеристик поверхностного слоя раствора со структурой и составом молекулы собирателя. На основании проведенного анализа определены основные задачи исследований.

Объекты и методы исследований

Во второй главе представлены характеристики: флюорита ручной выборки с примесью кальцита (с содержанием CaF_2 – 90,26%, CaCO_3 – 4,78%, SiO_2 – 4,96%); карбонатно-флюоритовой руды Ярославского ГОК (таблица 1), кварц-флюоритовой руды Нижне-Березовского месторождения (таблица 2); насыщенных карбоновых кислот, аминов, а также методы и методики проведения исследований.

Таблица 1

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

Таблица 2

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	1,7	0,2	16,5

При проведении исследований использовались следующие реагенты: гексановая, октановая, декановая, додекановая, тетрадекановая, гексадекановая кислоты – насыщенные карбоновые кислоты как собиратели для флотации; жидкое стекло – депрессор; Т-80 – вспениватель; октиламин, дециламин, додециламин; рицинолевая, олеиновая кислоты, Flotigam EDA – реагенты для определения скоростей растекания; спирт этиловый – для удаления физической формы сорбции; 1% растворы гидроксида натрия и соляной кислоты – регуляторы pH.

Исследование связи длины углеводородного фрагмента собирателя с его флотационной активностью

В третьей и четвертой главах приведены результаты выполненных экспериментов и их обсуждение. Для оценки изменения собирательной способности карбоновых кислот в зависимости от длины углеводородного фрагмента были проведены флотационные эксперименты.

Флотационную активность реагентов оценивали на мономинеральном порошке флюорита по выходу минерала в пенный и камерный продукты. Опыты проводились на навесках мономинеральной фракции 30 г крупностью -0,071 мм в лабораторной машине с объемом камеры 300 мл.

Установлено, что 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. Флотация проводилась в лабораторной флотационной машине 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. Последовательно вводили собиратель (гексановая кислота – 22,7 кг/т, октановая – 4 кг/т, декановая – 4 кг/т, додекановая – 1 кг/т, тетрадекановая – 1 кг/т, гексадекановая – 4 кг/т), депрессор (жидкое стекло 1,5 кг/т), вспениватель (Т-80-100 г/т при использовании в качестве собирателей тетрадекановой и гексадекановой кислот). Время агитации: 15 мин – собиратель, 2 мин – депрессор, 1 мин – вспениватель. Затем в камеру подавали воздух. Флотацию вели при $pH=8,3\div 8,5$. При флотации декановой кислотой пульпу подогревали до 40 °С, додекановой – 50 °С, тетрадекановой, гексадекановой – 60 °С. Время основной флотации варьировалось от 5 до 31 мин.

Извлечение полезного компонента увеличивается с ростом длины углеводородного фрагмента реагента, достигая высоких показателей при использовании декановой (80,5%) и додекановой (85,3%) кислот. Применение в качестве собирателя следующих за ними длинноцепочечных кислот снижает извлечение до 21,8% (гексадекановая кислота). Для дальнейших экспериментов были выбраны декановая и додекановая кислоты как собиратели, обладающие наибольшей флотационной активностью.

Согласно гипотезе о механизме действия физической легко десорбируемой формы сорбции связь собирательной способности реагента с длиной его углеводородного фрагмента обусловлена поверхностными свойствами раствора собирателя, определяющими кинетику удаления жидкости из прослойки, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха.

Производные формы собирателя, выполняющие функцию удаления прослойки жидкости, закрепляются на предварительно гидрофобизированной минеральной частице. При образовании флотационного комплекса происходит локальный прорыв прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха, с образованием мениска. Растекание производных форм реагента происходит сначала по поверхности мениска, а затем по поверхности пузырька. Указанные формы сорбции, вследствие высокой скорости растекания, увлекают в свое

движение жидкость, находящуюся между минеральной частицей и пузырьком воздуха, способствуя сокращению времени образования флотационного контакта.

Растекание ДС формы сорбции собирателя обусловлено локальным поверхностным давлением, которое создается на границе раздела «газ-жидкость» в момент прорыва прослойки.

Поверхностное давление карбоновых кислот одного гомологического ряда было вычислено на основе экспериментальных данных поверхностного натяжения растворов кислот.

Поверхностное натяжение определялось методом максимального давления в пузырьке с помощью тензиометра LAUDA MPT C. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода и насыщенные карбоновые кислоты (гексановая, октановая, декановая, додекановая, тетрадекановая, гексадекановая). Молярные концентрации приготовленных растворов указаны в таблице 3. Поверхностное натяжение было определено при pH 6,8. Изменение pH осуществлялось с помощью 1% растворов HCl и NaOH. Результаты приведены в таблице 3.

Поверхностное натяжение растворов декановой, додекановой, тетрадекановой и гексадекановой кислот было определено при температуре 40, 50, 55, 60°C соответственно. Поверхностное давление определялось по формуле: $\pi_0 = \sigma_0 - \sigma_1$ мН/м, где σ_0 - поверхностное натяжение воды, мН/м (с учетом изменения при повышении температуры), σ_1 - поверхностное натяжение раствора реагента, мН/м.

Таблица 3

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. На рисунке 1 отражена связь извлечения полезного компонента с величиной поверхностного давления карбоновых кислот на примере флотации флюоритовой руды.

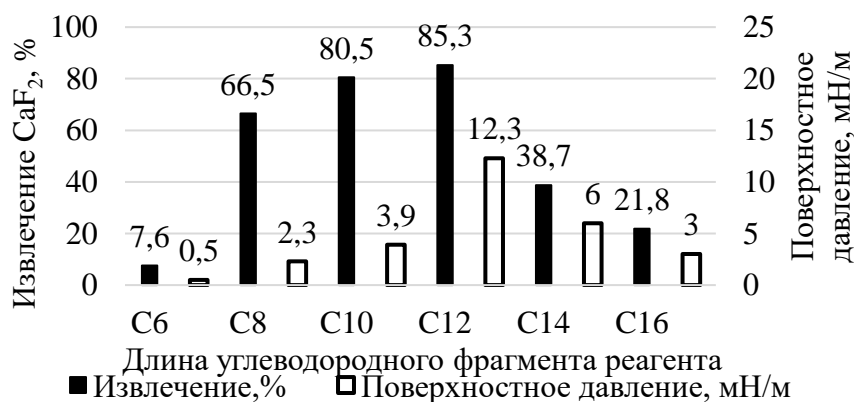


Рисунок 1 – Связь извлечения полезного компонента с поверхностным давлением растворов карбоновых кислот

Полученные результаты подтверждают предположение о зависимости флотационной активности реагента от поверхностного давления, которое формируется на границе раздела «газ-жидкость» за счет разности поверхностных натяжений раствора и пленки физически закрепившегося реагента. Наибольшее поверхностное давление характерно для додекановой кислоты. Карбоновым кислотам с более коротким (С6, С8) и более длинным (С14, С16) углеводородным фрагментом отвечает меньшее поверхностное давление.

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.

Согласно диаграмме (рисунок 1) значения поверхностного давления растворов октановой и гексадекановой кислот близки, но извлечение флюорита при использовании октановой кислоты выше, чем при использовании гексадекановой кислоты. Следовательно, для оценки собирательной активности насыщенных карбоновых кислот недостаточно использовать только величину поверхностного давления.

Дополнительно, с помощью скоростной камеры (схема установки на рисунке 2) оценивалась скорость растекания карбоновых кислот по поверхности дистиллированной воды.

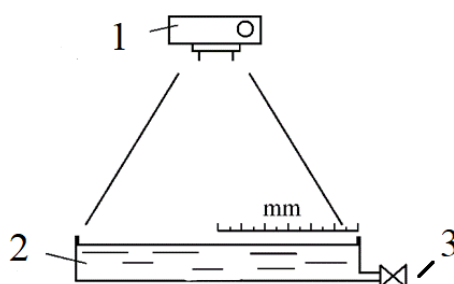


Рисунок 2 – Установка для определения скорости растекания карбоновых кислот по поверхности воды: 1 – высокоскоростная камера, 2 – кювета с водой, 3 – отвод воды

Скорость растекания молекулярной формы насыщенных карбоновых кислот по поверхности дистиллированной воды с рН 7 была определена с целью сопоставления ее с флотационной активностью реагентов.

Согласно полученным экспериментальным данным скорость растекания молекулярной формы карбоновых кислот уменьшается с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя (рисунок 3).

Учитывая полученные экспериментальные результаты можно предположить, что легко десорбируемые 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 растекания по поверхности воды, что связано с когезией их углеводородных фрагментов.

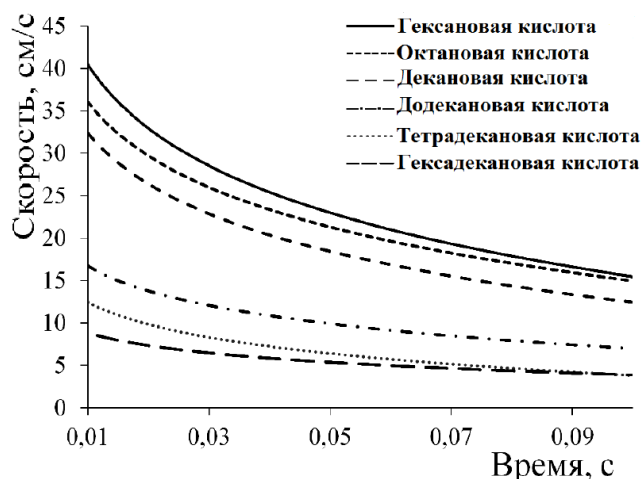


Рисунок 3 – Скорость растекания карбоновых кислот по поверхности воды при pH 7

Скорость растекания насыщенных карбоновых кислот сопоставлена с их собирательной активностью. Результаты представлены на рисунке 4.

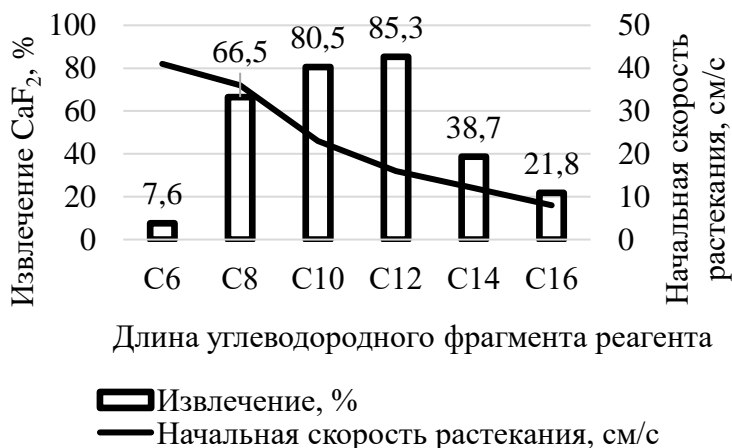


Рисунок 4 – Связь извлечения полезного компонента со скоростью растекания карбоновых кислот и длиной их углеводородного фрагмента

Изменение флотационной активности насыщенных карбоновых кислот с ростом длины углеводородного фрагмента собирателя связано с изменением поверхностной активности их физической формы сорбции на границе раздела «газ-жидкость» и характеризуется такими параметрами, как величина поверхностного давления и скорость растекания. Для оценки флотационной активности собирателей целесообразнее использовать такой критерий как мощность поверхностного потока, который учитывает оба этих параметра. Под мощностью поверхностного потока пленки производных форм собирателя подразумевается полная энергия, которую пронесет поток через сечение в единицу времени. Мощность потока можно выразить в виде произведения поверхностного давления 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. В различных точках поперечного сечения потока пленка десорбируемых форм реагента обладает различной энергией вследствие сообщения части ее прилегающим слоям жидкости. Указанный критерий характеризует собирательную способность ДС форм карбоновых

кислот и позволяет учесть помимо величины поверхностного давления скорость растекания пленки десорбируемых форм реагента по поверхности воды. 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. Диаграмма, отражающая связь извлечения полезного компонента с мощностью поверхностного потока пленки производных форм карбоновых кислот с различной длиной углеводородного фрагмента приведена на рисунке 5.

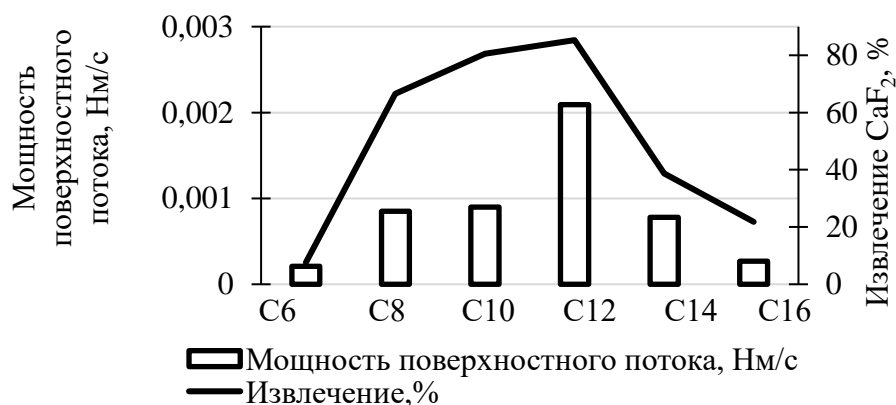


Рисунок 5 - Связь извлечения полезного компонента с мощностью поверхностного потока пленки производных форм карбоновых кислот с различной длиной углеводородного фрагмента

На основании экспериментальных данных о величине поверхностного давления, скорости растекания физической формы сорбции собирателя доказана применимость критерия мощность поверхностного потока пленки производных форм собирателя для численной оценки флотационной активности физически сорбированного реагента.

Проведены опыты по осушению минеральной поверхности на установке, схема которой представлена на рисунке 2. Способность физической формы сорбции участвовать в удалении жидкости подтверждена экспериментально (рисунок б).

Эксперимент проводили следующим образом: флюорит погружали в раствор октановой кислоты, при этом происходило закрепление реагента в ионной форме, формирование физической формы сорбции собирателя и закрепление ее на поверхности минерала. Затем, после вытеснения раствора реагента дистиллированной водой, производили отвод воды из кюветы. Отвод воды из кюветы сопровождался падением ее уровня. В момент локального прорыва прослойки воды над минералом отвод воды прекращался (рисунок б а), ДС формы реагента попадали на границу раздела “газ – жидкость”. Растекание активных форм реагента подтверждалось перемещением частиц талька (белые крапинки на стоп-кадрах) по поверхности воды. ДС формы октановой кислоты увлекали в свое движение воду, находящуюся в прослойке над минералом, что привело к увеличению площади “сухого” пятна, образовавшегося в момент прорыва на минерале (рисунок б б, в, г) и осушению минеральной поверхности.

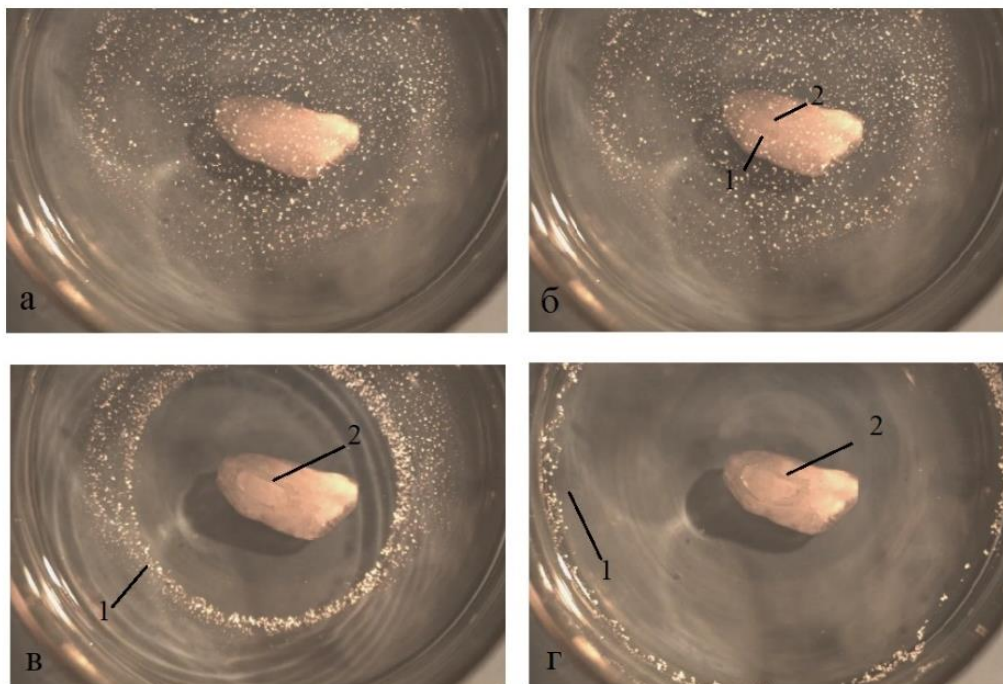


Рисунок 6 - Стоп-кадры прорыва прослойки, растекания ДС форм октановой кислоты и осушения минеральной поверхности: *а* — прорыв прослойки воды над поверхностью минерала; *б, в, г* — растекание ДС форм реагента и осушение минерала через 0,03; 0,09 и 0,15 с соответственно; 1 – фронт растекания пленки ДС форм реагента, 2 – периметр «сухого» пятна

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

Были проведены расчеты по численному определению собирательной силы ДС форм 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». Предполагали, что на минеральной грани, обращенной к пузырьку, находится физически сорбированная форма реагента. Раствор ДС формы 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. Пленка реагента захватывает в свое движение прилегающие к ней слои жидкости и генерирует конвективное течение, получившее название конвекции Марангони. Для описания осесимметричного течения использовались уравнения Навье-Стокса в цилиндрической системе координат (r, θ, z) .

Вычисления проводились по данным уравнениям, приведенным к безразмерному виду:

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

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

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

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

Здесь $h(r, t)$ – толщина прослойки, отнесенная к начальной толщине слоя жидкости H_0 ; $\Gamma(r, t)$ представляет поверхностную концентрацию ДС форм. Нижние индексы обозначают дифференцирование по соответствующей переменной. Уравнение (2), связанное с поверхностно-активными веществами, учитывает перенос ДС форм на межфазной поверхности. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации $\sigma(\Gamma)$ определяет уравнение состояния (3), которое задается в явном виде.

Расчеты проводились для следующих значений параметров: $\mu = 1,052 \cdot 10^{-3}$, Па·с; $\rho = 103$, кг/м³; $g = 10,0$, м/с²; $D_\pi = 10^{-8}$, м²/с; $\sigma_w = 72,3$, мН/м (изменялось с учетом температуры измерения); σ_m менялось в зависимости от длины углеводородного фрагмента молекул карбоновых кислот и оценивалось экспериментально. Для гексановой кислоты $\sigma_m = 72,2$ мН/м, октановой - $\sigma_m = 70,4$ мН/м, декановой - $\sigma_m = 66,4$ мН/м, додекановой - $\sigma_m = 55,6$ мН/м. $\pi_0 = \sigma_w - \sigma_m$ разность поверхностных натяжений, или сила, приходящаяся на единицу длины периметра растекающегося пятна в начальный момент времени (таблица 4).

Таблица 4

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)	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$4,7 \cdot 10^{-14}$	$7,4 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
t_m (с)	$2 \cdot 10^{-3}$			

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, декановая, додекановая (таблица 4).

В этой же последовательности увеличивается и собирательная способность 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.

Экспериментально (на примере октановой кислоты) доказано, что физическая форма сорбции карбоновых кислот, представленная ионно-молекулярными ассоциатами или молекулами, выполняет функцию удаления жидкости из прослойки, заключенной между минеральной частицей и пузырьком газа, тензиометрические характеристики поверхностного слоя ее растворов численно определяют скорость удаления жидкости.

С целью определения значения для флотации десорбируемой физически закрепившейся формы реагента были выполнены эксперименты по флотации флюорита декановой и додекановой кислотами: по стандартной схеме, которая предполагает наличие физической и химической форм сорбции и опытной схеме: с удалением физической формы сорбции. Удаление физической формы сорбции реагента с минеральной поверхности осуществлялось отмывкой спиртом.

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 последовательно вводили собиратель (переменное количество), депрессор (жидкое стекло 200 г/т). Пенообразователь не использовался. В качестве собирателей использовали декановую и додекановую кислоты. Расход собирателя указан в таблице 5. Время агитации 15 мин, время основной флотации – 5 мин. рН пульпы - 8.

Флотационный эксперимент по опытной схеме 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.

Эксперименты выполнялись на флюоритовой руде Нижнеберезовского месторождения. Результаты эксперимента представлены в таблице 5.

Таблица 5

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

№ Оп.	Продукт	Выход, %	Содержание CaF ₂ , %	Извлечение CaF ₂ , %	Примечания
1	Пенный	35,64	72,19	94,5	Декановая к-та, 800 г/т
	Камерный	64,36	2,34	5,5	
	Итого	100	27,23	100	
2	Пенный	25,5	83,86	76,8	Декановая к-та, 800 г/т. Отмывка спиртом
	Камерный	74,5	8,65	23,2	
	Итого	100	27,67	100	
3	Пенный	43,6	65,25	98,9	Додекановая к-та, 800 г/т
	Камерный	56,4	0,56	1,1	
	Итого	100	28,76	100	
4	Пенный	16,8	74,7	46,51	Додекановая к-та, 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%.

Аналогичные эксперименты были проведены на флюорите ручной выборки с примесью кальцита. Установлено, при смыве физической формы сорбции спиртом выход пенного продукта и извлечение полезного компонента значительно снижаются, при этом содержание CaF₂ 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.

Таким образом, предложенный механизм раскрывает связь качества концентрата с активностью по отношению к границе раздела «газ-жидкость» физически закрепившихся форм собирателя.

Результаты экспериментов по определению поверхностного натяжения растворов аминов приведены в таблице 6. 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.

Таблица 6

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

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

График скорости растекания молекулярной формы аминов по поверхности воды приведен на рисунке 7. Эксперимент показал, что с ростом длины углеводородного фрагмента реагентов скорость их растекания по поверхности воды уменьшается.

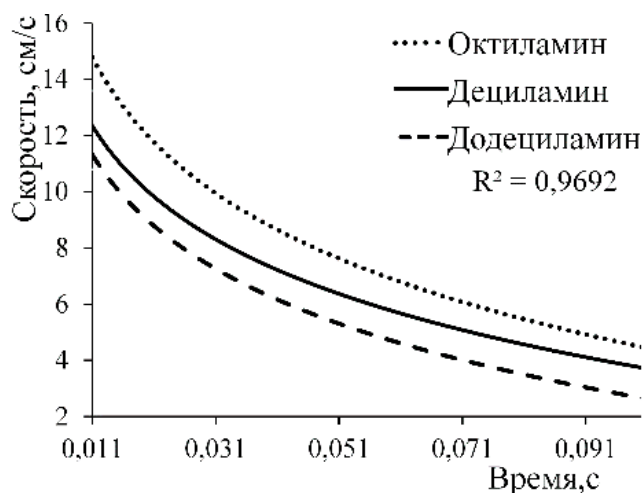


Рисунок 7 – Скорость растекания аминов по поверхности дистиллированной воды с рН 10

Полученные данные сопоставлены с флотационной активностью аминов (Бергер Г.С.,1962). Согласно рисунку 8 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.

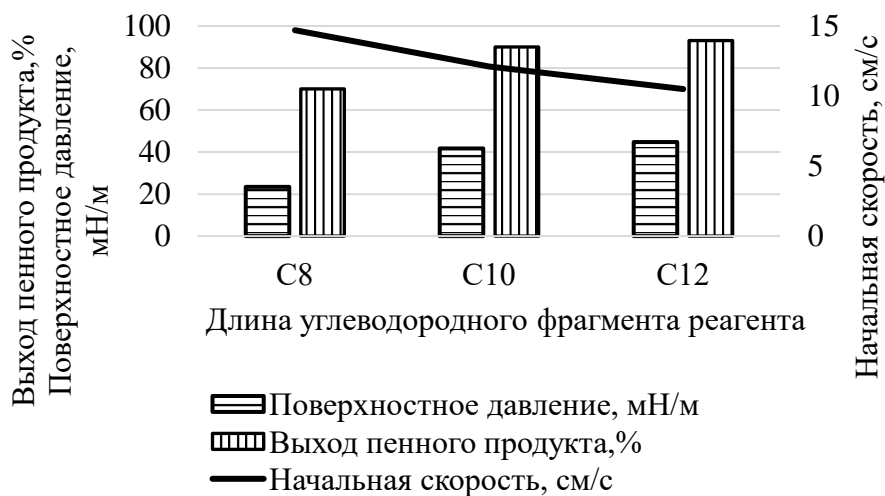


Рисунок 8 – Связь собирательной активности (Бергер Г.С.) со скоростью растекания, поверхностным давлением растворов аминов и длиной их углеводородного фрагмента

На примере карбоновых кислот и аминов обоснована и доказана необходимость использования тензометрических характеристик растворов собирателей – поверхностного давления и скорости растекания пленки физической формы сорбции реагента при выборе собирателя.

Изучение влияния структуры и строения молекулы 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.

На примере реагентов додециламин и Flotigam EDA ($R-O-(CH_2)_3-NH_2$) показано, что введение в молекулу дополнительной гидрофильной группы $-O-(CH_2)_3$ положительно влияет на флотационные свойства собирателя.

Определена скорость растекания по поверхности дистиллированной воды растворов додециламина и Flotigam EDA. Концентрации использованных растворов $5,8 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно, pH 9,8. Для видеозаписи файла растекания использовалась высокоскоростная камера EVERCAM 1000-16-C, скорость съемки 7000 кадров/с. Установлено, что рассматриваемые реагенты имеют близкую скорость растекания. Результаты эксперимента приведены на рисунке 9.

Были проведены эксперименты по определению поверхностного натяжения растворов рассматриваемых реагентов. Поверхностное натяжение раствора додециламина составило 58,5 мН/м, Flotigam EDA – 55,3 мН/м.

Используя полученные значения величины поверхностного натяжения растворов выполнены расчеты по численному определению собирающей силы рассматриваемых реагентов (формулы 1 – 3).

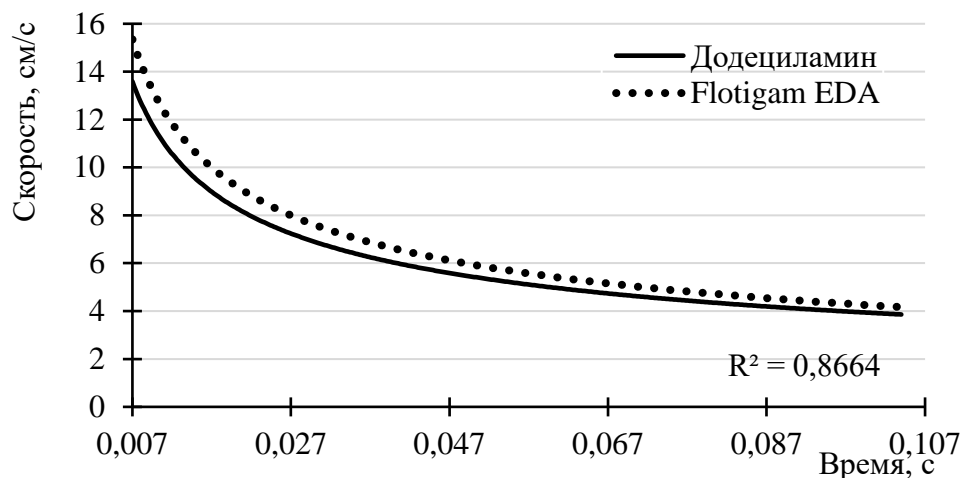


Рисунок 9 – Скорость растекания растворов додециламина и Flotigam EDA по поверхности дистиллированной воды

Расчеты проводились для следующих значений параметров: $\mu = 1,052 \cdot 10^{-3}$, Па·с; $\rho = 103$, кг/м³; $g = 10,0$, м/с²; $D_{\pi} = 10^{-8}$, м²/с; $\sigma_w = 72,3$, мН/м; $\sigma_m = 58,5$ мН/м для додециламина, $\sigma_m = 55,3$ мН/м – для Flotigam EDA. $\pi_0 = \sigma_w - \sigma_m$ разность поверхностных натяжений, или сила, приходящаяся на единицу длины периметра растекающегося пятна в начальный момент времени (таблица 7).

Таблица 7

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 собирающая сила флотационного реагента Flotigam EDA выше, чем додециламина.

На рисунке 10 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 на примере додециламина. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации задана уравнением (3). Толщина слоя отнесена к начальной толщине прослойки $H_0 = 4,0 \cdot 10^{-8}$ м. Значения безразмерных параметров следующие: $\beta = 1,1594 \cdot 10^{-9}$; $k = 6,7826 \cdot 10^{-7}$; $\delta = 11$. Размерные значения минимальной толщины прослойки $h_{\min} = 2,59 \cdot$

10^{-8} м, максимального объемного расхода $Q_{max} = 1,9821 \cdot 10^{-13}$ м³/с (вычисляется по формуле: $Q_{max} = 2\pi r \int_0^z v_r dz$). Начальный радиус ПАВ $R_0 = 10^{-6}$ м.

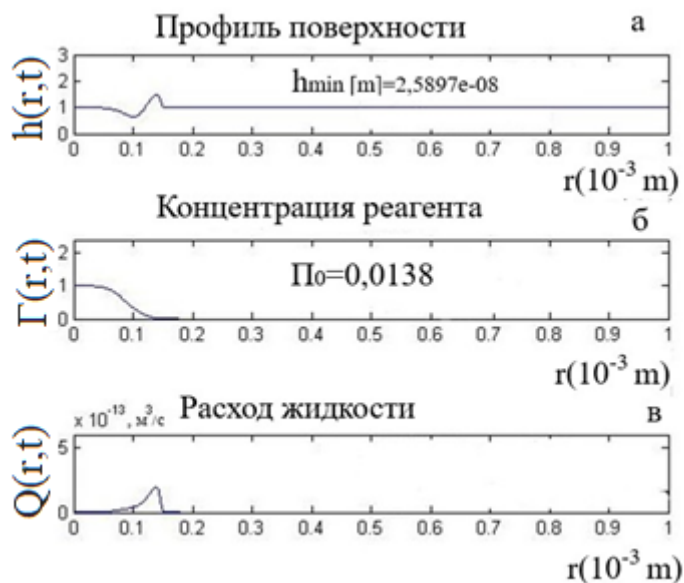


Рисунок 10 – Результаты расчета истечения жидкости из прослойки, обусловленного растеканием додециламина: а - форма свободной поверхности; б – концентрация реагента; в – расход жидкости как функции радиальной координаты в момент времени $t = 2,0 \cdot 10^{-3}$ с; $\sigma_m = 13,8$ мН/м

Присутствие в молекуле реагента Flotigam EDA дополнительной гидрофильной группы (-O-(CH₂)₃) способствует ее энергетическому взаимодействию с молекулами воды. Взаимодействие осуществляется за счет водородных связей, которые формируются между электроотрицательными атомами (кислорода) и атомами водорода воды. Происходит «прилипание» водной прослойки к растекающейся пленке десорбированных с минеральной поверхности физически закрепившихся форм собирателя. Таким образом, 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 результате образование флотационного комплекса происходит быстрее.

Предположение подтверждается на примере олеиновой и рицинолевой кислот. В углеводородном фрагменте рицинолевой кислоты присутствует гидроксильная группа: {H(CH₂)₆CH(OH)CH₂CH=CH(CH₂)₇COOH}. Способность указанных реагентов к растеканию по поверхности воды, следовательно, к участию в удалении прослойки жидкости при образовании флотационного комплекса, подтверждена экспериментально. На рисунке 11 приведены данные по скорости растекания рицинолевой и олеиновой кислоты по поверхности воды при pH=7. Скорость растекания рицинолевой кислоты незначительно отличается от скорости растекания олеиновой кислоты, следовательно, значения мощности поверхностно потока ДС форм указанных реагентов при близких концентрациях будут незначительно отличаться.

Эксперименты по флотации кальцита олеиновой и рицинолевой кислотами показали небольшое преимущество олеиновой кислоты (Mackenzie, J.M.W., 1959).

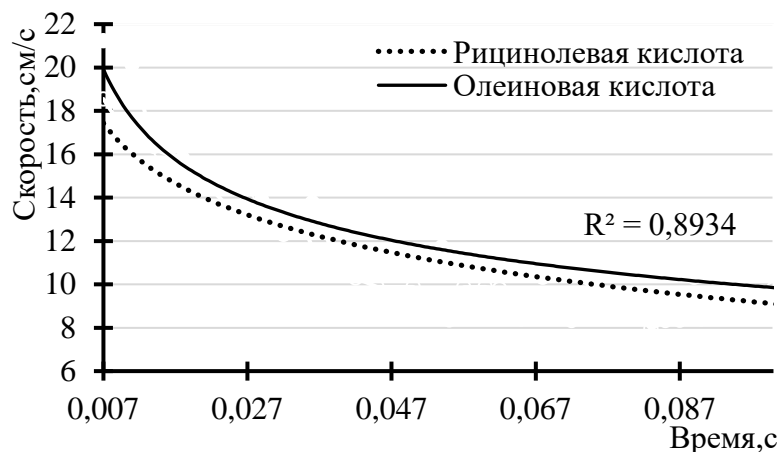


Рисунок 11 – Скорость растекания по поверхности воды при pH=7 олеиновой и рицинолевой кислот

Физическая форма сорбции собирателя, в молекуле которого присутствует дополнительная гидрофильная группа, обладает высокой скоростью растекания по границе раздела «газ-жидкость», что подтверждается полученными экспериментальными данными на примере скорости растекания по поверхности воды растворов додециламина и Flotigam EDA (рисунок 9), рицинолевой и олеиновой кислот (рисунок 11).

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

Алейниковым Н.А. показано, что в ряду оксакислот (R_1-O-R_2-COOH): 4-оксадодекановая, 4-оксатетрадекановая, 4-оксагексадекановая с увеличением длины радикала R_1 от C8 до C12 увеличивается флотационная активность. В случае N-ацилированных аминокислот собирательная способность возрастает в следующем порядке: N-пальмитилглицин, N-лаурилглицин, N-олеилглицин (Иванова В.А., 1982). Аналогичное поведение наблюдается в ряду карбоновых кислот: пальмитиновая, лауриновая, олеиновая. Высокие когезионные свойства длинноцепочечных насыщенных карбоновых кислот, как рассмотренной пальмитиновой (гексадекановая кислота на рисунке 3), 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. 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. Введение гидрофильной группы вдали от солидофильной приведет к снижению скорости растекания собирателя. Уменьшение скорости растекания приведет к изменению мощности поверхностного потока физической формы сорбции реагента, что снизит его флотационную активность.

Следовательно, введение эфирной связи в оксакислотах вдали от солидофильной группы приведет к снижению скорости растекания их физической формы сорбции и уменьшению

мощности поверхностного потока. Кроме того, введение эфирной связи вдали от солидофильной 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.

Введение эфирной связи в углеводородный фрагмент молекулы собирателя вблизи его солидофильной 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 и высокую мощность поверхностного потока физически сорбированных форм собирателя.

Алейниковым Н.А. проведены исследования флотационной способности алифатических кислот нормального и разветвленного строения. Выход концентрата при использовании нормальной лауриновой кислоты близок к выходу концентрата с 2,4-диметилдекановой кислотой. Минерализация же пены в оптимуме кривой флотации с 2,4-диметилдекановой кислотой значительно ниже (45,3%), чем с лауриновой (66,3%). Это вероятно связано с увеличением площади, занимаемой одной молекулой с разветвленным радикалом на границе раздела «газ-жидкость». Снижается поток производных физически сорбированных форм собирателя в момент образования флотационного контакта и критерий мощности поверхностного потока. Учитывая, что, согласно Rosen M.J., эффект углеводородных групп боковой цепи в понижении поверхностного натяжения составляет 2/3 от эффекта таких групп в основной цепи, 2,4-диметилдекановая кислота по собирательной активности будет близка к нонановой кислоте.

Алифатические кислоты высокой молекулярной массы с разветвленным углеводородным фрагментом обладают большей флотационной активностью, чем кислоты нормального строения. Так, флотоактивность 2,4-диметилдодекановой кислоты выше, чем тетрадекановой. Низкая собирательная способность тетрадекановой кислоты обусловлена когезией ее молекул. Разветвление углеводородного фрагмента препятствует когезии молекул 2,4-диметилдодекановой кислоты и повышает скорость их растекания по границе раздела «газ-жидкость». Как следствие, увеличивается мощность поверхностного потока десорбируемых форм реагента.

Выявленная связь поверхностного давления, скорости растекания с флотационной активностью собирателей позволяет использовать эти параметры и критерий мощности поверхностного потока для выбора структуры и состава углеводородного фрагмента молекул перспективных собирателей.

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.

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 (из исследованных). 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 собирателя 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.

Публикации по теме диссертации

Научные статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Кондратьев С.А. Закономерности флотации несulfидных минералов катионными собирателями / С.А. Кондратьев, Д.В. Семьянова // ФТПРПИ. – 2016. – № 2. – С.119-130.
2. Kondratyev S.A. A Revisit of Selection the Efficiency Criterion for Flotation Reagents of Fatty Acids Class / S.A. Kondratyev, D.V. Semyanova // Eurazian Mining, 2017, V.1, №1, P.24-29.
3. 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.
4. Кондратьев С.А. Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами / С.А. Кондратьев, Д.В. Семьянова // ФТПРПИ. – 2018. – №6. – С.161-172.

В прочих научных изданиях:

5. Семьянова Д.В. Формы сорбции флотационного реагента и их влияние на качество концентрата / Д.В. Семьянова // Фундаментальные и прикладные проблемы в горном деле. Материалы всероссийской научно-практической конференции. г. Междуреченск. – 2016. – С. 116 – 119.
6. Семьянова Д.В. Исследование влияния поверхностного давления карбоновых кислот на флотируемость несulfидных минералов / Д.В. Семьянова // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – 2016. – Т.2. – №3. – С.271-275.
7. Семьянова Д.В. Корреляционная связь извлечения полезного компонента с поверхностным давлением насыщенных карбоновых кислот при флотационном обогащении / Д.В. Семьянова // Сборник трудов «Высокие технологии в современной науке и технике / V Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов». г. Томск. – 2016. – С. 353 – 354.
8. Кондратьев С.А. Определение флотационной силы ряда насыщенных жирных кислот / С.А. Кондратьев, Д.В. Семьянова // Интерэкспо Гео-Сибирь, 2017 г., Новосибирск. – Т.2. – №2. – С. 22 – 25.
9. Семьянова Д.В. Влияние десорбируемых с минеральной поверхности форм карбоновых кислот на образование флотационного контакта / Д.В. Семьянова // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – 2017. – Т.4. – №1. – С.215 – 220.
10. Семьянова Д.В. Роль физической формы сорбции карбоновых кислот во флотационном процессе / Д.В. Семьянова // Материалы Междунар. Науч.конф., Плаксинские чтения, Красноярск. – 2017. – С. 199 – 202.

11. 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.
12. Семьянова Д.В. Роль поверхностно-активных по отношению к границе раздела «газ-жидкость» форм катионных собирателей при образовании флотационного комплекса / Д.В.Семьянова // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – 2018. – Т.5. – №2. – С.202-206.
13. Семьянова Д.В. Изучение связи структуры углеводородного фрагмента с флотационной активностью собирателя и учетом механизма работы его физической формы сорбции / Д.В. Семьянова // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019): Материалы международного совещания. Иркутск. – 2019. – С. 153 – 156.