

## **ВЫБОР СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МОЛЕКУЛЫ СОБИРАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МЕХАНИЗМА РАБОТЫ ЕГО ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРУЕМЫХ ФОРМ**

*Сергей Александрович Кондратьев*

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, Красный пр., 54, доктор технических наук, зав. лабораторией обогащения полезных ископаемых и технологической экологии, тел. (383)205-30-30, доп. 120, e-mail: kondr@misd.nsc.ru

В работе на основе зависимости собирательной активности флотационного реагента от мощности поверхностного потока его физически сорбируемых форм показан метод выбора структуры и состава молекулы собирателя. Метод позволяет раскрыть влияние особенностей строения и состава углеводородного фрагмента и молекулы флотационного реагента-собирателя на извлечение полезного компонента и качество концентрата. На примере ряда известных собирателей: (N-ацилированных аминокислот, оксакислот, а также регуляторов флотации несulfидных руд -оксиэтилированных алифатических спиртов) показаны конкретные способы осознанного выбора структуры и состава углеводородного фрагмента молекулы собирателя. Установлено влияние некоторых структурных особенностей углеводородного радикала на собирательную активность реагента: расстояние между карбоксильной и амидной группировками в N-ацилированных аминокислотах, количество оксиэтильных групп и их расположение в углеводородном фрагменте спирта или оксакислот.

**Ключевые слова:** Флотационные реагенты-собиратели, структура углеводородного радикала, N-ацилированные аминокислоты, оксиэтилированные алифатические спирты.

## **CHOICE OF MOLECULE STRUCTURE AND COMPOSITION BASED ON WORKING MECHANISM OF PHYSICALLY SORBED COLLECTOR'S FORM**

*Sergey A. Kondratyev*

Chinakal Institute of Mining SB RAS, 54, Krasny Prospect St., Novosibirsk, 630091, Russia, D. Sc., Head of Complex Mineral Mining and Processing Department, phone: (383)205-30-30, extension 120, e-mail: kondr@misd.ru

In the paper choice method of collector's molecule structure and composition is shown based on dependence of collecting activity of floatation reagent on power of surface flow of its physically sorbed forms. The method allows to discover influence of structure and composition specialties hydrocarbon fragment and molecule of floatation reagent-collector on extraction of useful component and quality of concentrate. Particular methods of conscious choice of structure and composition of hydrocarbon fragment of collector's molecule in the context of some known collectors such as N-acidified amino acids, oxo acids and floatation regulators of non-sulphide ores – oxiethylized aliphatic alcohols. The influence of some structural specialties hydrocarbon radical on collecting activity of the reagent is established. These specialties are distance between carboxyl and amido groups in N-acidified amino acids, quantity of oxiethyl groups and its location of in hydrocarbon fragment of alcohol or oxo acids.

**Key words:** floatationreagent-collectors, structure of hydrocarbon radical, N-acidified amino acids, oxiethylized aliphatic alcohols.

Флотационная активность карбоновых кислот, аминов может быть усилена путем изменения состава и строения углеводородного радикала, введения в его структуру заместителей. Повышение показателей флотации часто объясняется увеличением плотности сорбции собирателя неоднородной минеральной поверхностью, обладающей различной активностью к различным функциональным группам собирателя. В [1-3] предложено другое объяснение повышенных собирательных свойств реагентов с углеводородными радикалами, содержащими гидрофильные атомы и группы атомов. На основе механизма работы физической формы сорбции раскрываются возможные причины роста собирательных свойств, отличающиеся от общепринятых представлений.

Цель настоящей работы показать, как на основе зависимости собирательной активности флотационного реагента от мощности поверхностного потока его физически сорбируемых форм возможен выбор оптимальной структуры и состава молекулы собирателя. Мощность поверхностного потока производных форм собирателя определяется произведением поверхностного потока  $Q(\text{м}^2/\text{с})$  на поверхностное давление  $\pi_0(\text{мН}/\text{м})$  растекающейся пленки. Как известно поверхностное давление и скорость растекания пленки собирателя определяются структурой и составом углеводородного фрагмента собирателя. Поэтому выбор флотационного реагента с высокой собирательной активностью будем осуществлять по этим двум параметрам.

N-ацилированные аминокислоты применяются как самостоятельные неионогенные собиратели или в смеси с аполярными и гетерополярными соединениями для флотации железных руд, тонкозернистого вольфрамита и шеелита. В работе [4] исследовались собирательные свойства N-ацилированных аминокислот и их физико-химические и флотационные свойства на примере флотации апатита (рис. 1). Неионогенные собиратели особенно полезны при переходе обогатительных фабрик на водооборот, так влияние катионов сказывается на флотации не столь значительно в случае их применения.

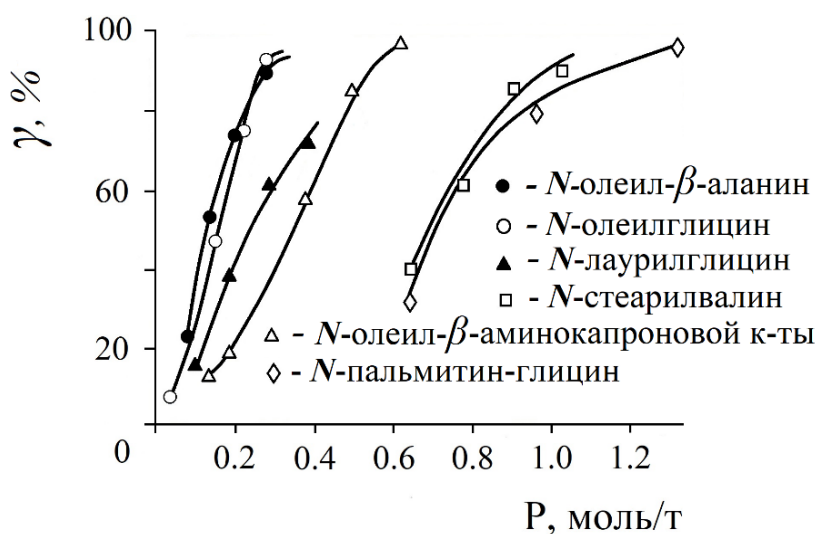


Рис. 1. Флотация апатита Na - солями N- ацилированных аминокислот при pH 9,2÷10,0 [4]

Из рис. 1 следует, что высокими собирательными свойствами обладают N-олеил-β-аланини N-олеилглицин. Их структурные формулы приведены на рис. 2. Флотоактивность N-ацилированных аминокислот зависит от величины и структуры углеводородного радикала [4]. Результаты флотации чистой разности полидисперсного апатита показали, что наибольшей флотоактивностью характеризуются кислоты с углеводородным радикалом, содержащим 17 атомов углерода и непредельную связь. N-олеилглицин обладает более высокой собирательной активностью в сравнении с N-лаурилглицином, содержащим в углеводородном фрагменте 12 атомов углерода и значительно лучшими собирательными свойствами в сравнении с N-пальмитилглицином. Аналогичное поведение наблюдается в ряду карбоновых кислот: олеиновая, лауриновая и пальмитиновая. Высокие когезионные свойства длинноцепочечных насыщенных карбоновых кислот предотвращают возможность их растекания по поверхности воды и выполнения функции удаления жидкости из объема прослойки.

Увеличение количества  $CH_2$  групп, заключенных между карбоксильной и амидной группами до двух приводит к увеличению собирательной активности (рис. 2 N-олеилглицини N-олеил-β-аланин). Но значительное увеличение расстояния между амидной и карбоксильной группировками в ряду N-олеиламинокислот ведет к снижению флотационной активности. Таким образом, есть оптимальное количество  $CH_2$  групп, заключенных между карбоксильной и амидной группами, при которых собиратель обладает максимальной флотационной способностью.

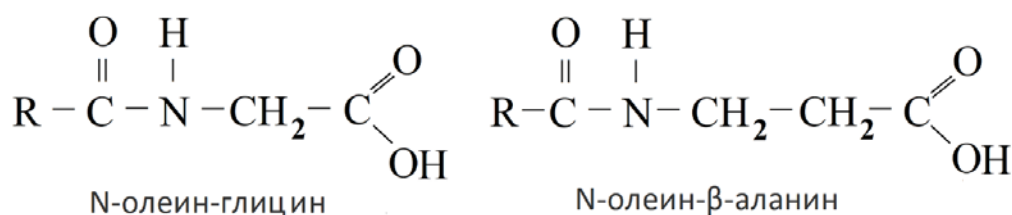


Рис. 2. Строение N-ацилированных аминокислот с различным расположением амидной группы относительно функциональной части молекулы

Введение эфирной связи в гидрофобный фрагмент молекулы собирателя вдали от гидрофильной группы приведет к расположению молекулы параллельно границе раздела “газ–жидкость”. Максимальное значение поверхностного избытка собирателя  $\Gamma_{max}$  уменьшится примерно в 2 раза. Низкая поверхностная концентрация собирателя будет способствовать снижению поверхностного давления и, следовательно, снижению собирательной активности реагента [5, 6].

N-стеарилвалиновая и N-пальмитил-глициновая кислоты обладают сравнительно слабыми собирательными свойствами по причине низкой скорости растекания по поверхности воды вследствие значительных сил когезии углеводородных фрагментов. Здесь наблюдается прямая аналогия поведения указанных кислот с длинноцепочечными насыщенными карбоновыми кислотами, обладающими низкими собирательными свойствами.



привести к усилению гидрофобных свойств молекулы: гидрофобный фрагмент молекулы «увеличивается». Критическая концентрация мицеллообразования уменьшится, концентрация, необходимая для понижения поверхностного давления также снизится. Если оксиэтильные группы введены на значительном расстоянии от гидрофильной группы, то это изменит расположение молекулы на границе раздела «газ-жидкость». Гидрофильные свойства молекулы увеличатся. В рассматриваемом случае применены спирты с оксиэтильными группами, расположенными между гидрофобной и гидрофильной частями молекулы, а значит требуемое поверхностное давление достигается при меньшей объемной концентрации спирта.

2. Оптимальное количество оксиэтильных групп в молекуле спирта. В работе [5] исследовалось влияние количества (от 6 до 12) оксиэтильных групп на поверхностные свойства спиртов. Для спирта с углеводородным фрагментом, содержащим 12 атомов углерода, минимальная объемная концентрация спирта, необходимая для получения поверхностного давления 20 мН/м наблюдается при 6 оксиэтильных группах. Максимальное поверхностное давление  $\pi_0$  (41 мН/м) пленки спирта также отмечено при боксиэтильных группах. Увеличение их количества до 12 приведет к уменьшению поверхностного давления  $\pi_0$  до 32 мН/м. Таким образом, как и у N-ацилированных аминокислот, наблюдается некоторая оптимальная величина оксиэтильных групп от 2 до 6, увеличение количества указанных групп изменит поверхностные свойства спирта и приведет к снижению его флотационной активности.

3. Зависимость качества концентрата от собирательной способности физической формы сорбции. На рис. 4 приводятся показатели флотации хвостов магнитной сепарации мылом дистиллированного таллового масла с добавлением оксиэтилированных спиртов.

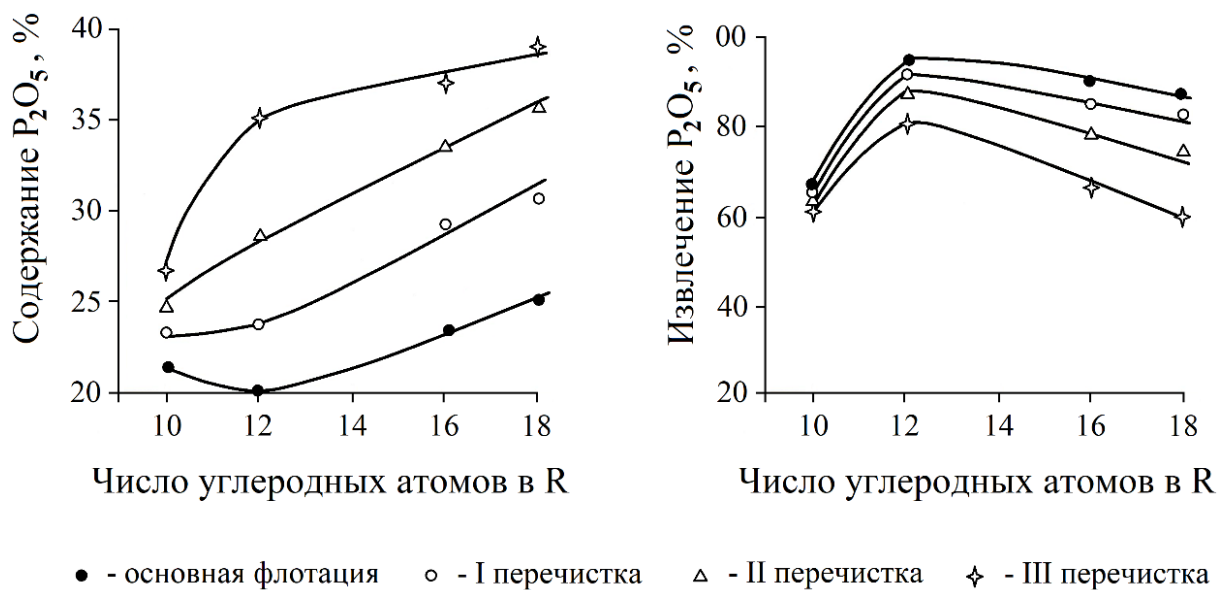


Рис. 4. Содержание и извлечение апатита в зависимости от числа атомов углерода в углеводородном фрагменте оксиэтилированного спирта [7]

Флотация выполнялась в открытом цикле с тремя перемешиваниями концентрата основной флотации. Из рисунка следует, что с увеличением длины углеводородного радикала спирта свыше 12 атомов углерода качество концентрата возрастает, а собирательная способность спиртов снижается. Следовательно, скорость удаления прослойки жидкости снижается при увеличении длины углеводородного фрагмента свыше 12 атомов углерода. Аналогичный эффект наблюдается у насыщенных карбоновых кислот с углеводородным фрагментом более 12 атомов углерода. Уменьшение скорости растекания пленки длинноцепочечных молекул в силу увеличения когезионных свойств снижает их собирательные свойства. При 12 атомах углерода пленка имеет максимальную скорость растекания и максимальную скорость удаления жидкости из прослойки. Удаление жидкости осуществляется силами, действующими на границе раздела «газ – жидкость», что объясняет снижение качества концентрата. Физическая форма сорбции осуществляет осушение грани минерала вне зависимости от состояния поверхности. Значение химической формы сорбции (хемосорбция талового масла) увеличивается, а повышение качества концентрата возрастает для коротко- и длинноцепочечных собирателей относительно собирателя с максимальной величиной мощности потока ( $R=12$  атомов углерода).

В [8] приводятся структурные свойства индивидуальных оксакислот и результаты флотации ими смеси минералов гематита и магнетита. На рис. 5 дается флотуемость этими кислотами минеральной смеси в зависимости от расхода кислоты.

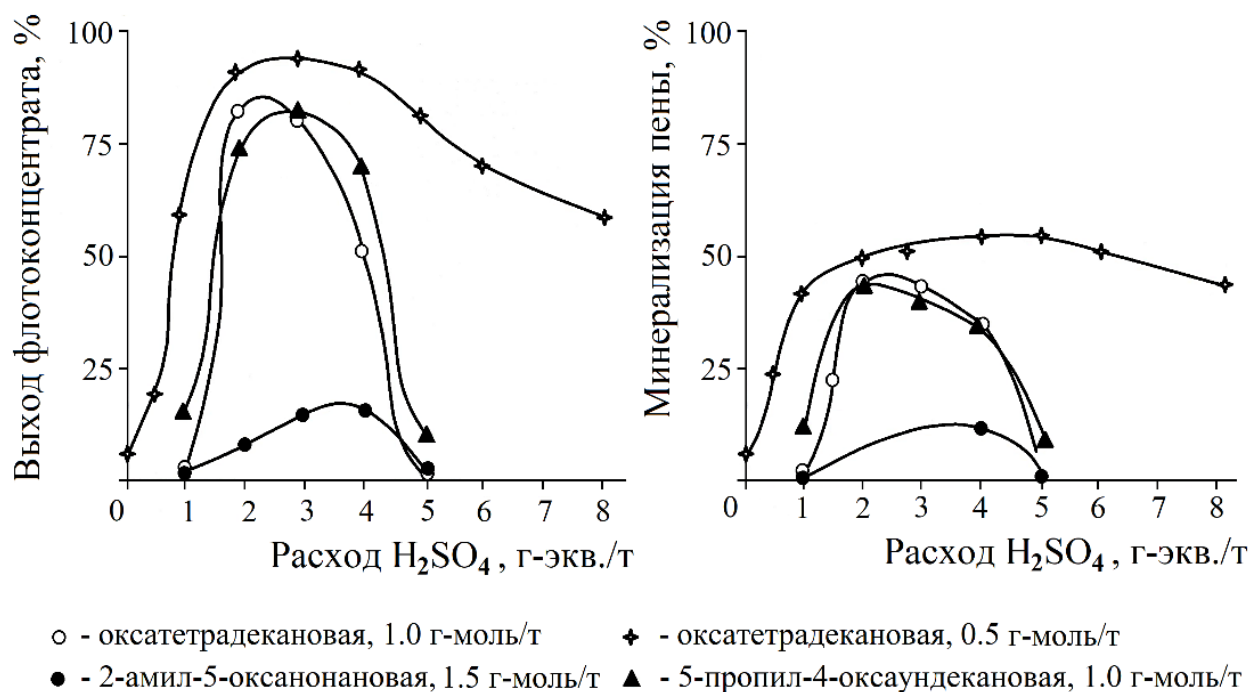


Рис. 5. Флотация гематит магнетитовой смеси оксакислотами состава  $C_{13}H_{26}O_3$  в зависимости от расхода  $H_2SO_4$ , [8]

Эфирная связь в 12 – оксатетрадекановой кислоте (рис. 5, график 1) расположена ближе к концу углеводородного фрагмента, в молекуле 4-оксатетрадекановой кислоты  $C_{10}H_{21} - O - (CH_2)_2COOH$  (рис.5, график 2) в начале углеводородного радикала. По этой причине, вследствие вертикального расположения молекул на границе раздела сред, поверхностный избыток  $\Gamma_{max}$  4-оксатетрадекановой кислоты будет больше, а ее собирательные свойства выше 12 – оксатетрадекановой кислоты. Наиболее слабыми собирательными свойствами обладает 2-амил-5-оксанановая кислота (рис. 5, график 3). Ее низкие собирательные свойства обусловлены двумя причинами. Во-первых, расположением эфирной связи в конце углеводородного фрагмента и, во-вторых, крупными размерами гидрофильной группы, что приводит к увеличению площади поперечного сечения молекулы и снижению поверхностного избытка  $\Gamma_{max}$  на границе раздела «газ-жидкость».

Собирательные свойства 5-пропил-4-оксаундекановой кислоты (рис. 5, график 4) можно отнести к удовлетворительным. Эфирная связь расположена ближе к гидрофильной группе, что оказывает малое влияние на величину поверхностного избытка  $\Gamma_{max}$ . В тоже время расположение боковой углеводородной цепи в середине углеводородного фрагмента существенно увеличивает поперечное сечение молекулы и уменьшает величину поверхностного избытка. Таким образом, оптимальные структурные особенности и состав индивидуальных оксакислот, определенные экспериментально, соответствуют характеристикам, предсказанными на основе механизма работы физически сорбируемых форм собирателя.

### **Заключение**

На основе механизма работы физически сорбируемых форм собирателя установлены структурные особенности N- ацилированных аминокислот и оксиэтилированных алифатических спиртов, обуславливающие их высокие собирательные свойства. Показано, что влияние длины углеводородного фрагмента N-ацилированных аминокислот на их собирательные свойства аналогично влиянию насыщенных карбоновых кислот. Максимальные поверхностный избыток  $\Gamma_{max}$  и поверхностное давление  $\pi_0$  достигаются при расположении от 2 до 4  $CH_2$  групп между амидной и карбоксильной группами. Значительное увеличение расстояния между амидной и карбоксильной группами приведет к снижению флотационной активности вследствие уменьшения  $\Gamma_{max}$  и  $\pi_0$ .

Показано, что оксиэтилированные спирты, как и физически сорбируемые собиратели, выполняют функцию снятия кинетического ограничения образованию флотационного контакта, т.е. удаляют прослойку жидкости, заключенную между минеральной частицей и пузырьком газа. Расположение оксиэтильных групп их количество в молекуле спирта указывают на максимальные значения  $\Gamma_{max}$  и  $\pi_0$ , при которых достигаются высокие собирательные свойства. Зависимость качества концентрата от собирательной способности физической формы

сорбции, не обладающей селективностью по отношению к извлекаемым минералам, подтверждает, что оксиэтилированные спирты являются физически сорбируемыми собирателями.

Экспериментально найденные структура и состав ацилированных аминокислот, оксиэтилированных алифатических спиртов и оксакислот, соответствуют характеристикам, предсказанными на основе механизма работы физически сорбируемых форм собирателя.

### *Благодарности*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00361.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кондратьев С. А., Семьянова Д. В. Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. - № 6. – С. 145–151.
2. Кондратьев С. А. Влияние структуры углеводородного фрагмента оксигидрильных и катионных реагентов на их собирательную активность // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIV Международный науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология» : сб. материалов в 6 т. (Новосибирск, 23–27 апреля 2018 г.). – Новосибирск : СГУГиТ, 2018. Т. 6. – С. 65–77.
3. Кондратьев С.А. Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации. – Новосибирск: Наука, 2018. – 184 с.
4. Иванова В. А. Адсорбционные гидрофобизирующие структуры на поверхности апатита при его селективной флотации из руд / Физические и химические основы переработки минерального сырья. – М.: Наука, 1982. – С. 93–98.
5. Rosen M. J. The relationship of structure to properties in surfactants. IV. Effectiveness in surface or interfacial tension reduction, J. of Colloid and Interface Science, 1976, Vol. 56, No. 2. – P. 320–327.
6. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena, Reduction of Surface and Interfacial Tension by Surfactants, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2004, Chapter 5. – P. 208–242.
7. Алейников Н. А., Иванова В. А. Синтез и применение новых флотационных реагентов при обогащении руд / Обогащение руд и проблема безотходной технологии. Л.: Наука. – 1980. С. 163–183.
8. Алейников Н. А., Жаринова Т. П., Никишин Г. И., Огибин Ю. Н., Петров А. Д. Флотационные свойства оксакарбоновых кислот ряда  $C_nH_{2n+1}OSO_2H$  состава  $C_{11}-C_{18}$  / Журнал прикладной химии. – 1962. – вып. 5. – С. 1108 – 1115.
9. Алейников Н. А., Никишин Г. И., Огибин Ю. П., Петров А. Д. Флотационные свойства разветвленных карбоновых кислот / Журнал прикладной химии. – 1962. – Т. 35. – № 9. – С. 2078–2085.

© С. А. Кондратьев, 2019