

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ СТРУКТУРЫ И СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФРАГМЕНТА СОБИРАТЕЛЯ С ЕГО ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Дина Владимировна Семьянова

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, Красный пр., 54, младший научный сотрудник, тел. (383)205-30-30, доп. 166, e-mail: d.semjanova@yandex.ru

Показано, что высокая флотационная активность собирателя, в структуру углеводородного фрагмента которого введена дополнительная гидрофильная группа, не находит своего объяснения при термодинамическом описании элементарного акта флотации. Выдвинуто предположение о том, что присутствие указанной группы способствует установлению энергетических связей между углеводородным фрагментом реагента и молекулами воды. В результате чего увеличивается скорость растекания физической формы сорбции реагента по границе раздела «газ-жидкость» при образовании флотационного комплекса. Установлена связь между флотационной активностью собирателя, структурой и составом его молекулы, а также мощностью поверхностного потока его физически сорбируемых форм.

Ключевые слова: флотация, строение углеводородного фрагмента, флотационная активность.

STUDYING OF CONNECTION OF HYDROCARBON FRAGMENT OF COLLECTOR WITH ITS FLOTATION ACTIVITY

Dina V. Sem'yanova

Chinakal Institute of Mining SB RAS, 54, Krasny Prospect St., Novosibirsk, 630091, Russia, Junior Researcher, phone: (383)205-30-30, extension 166, e-mail: d.semjanova@yandex.ru

High flotation activity of collector when additional hydrophilic group is implemented in its structure of hydrocarbon fragment does not have explanation in thermodynamic description of the elementary act of flotation. An assumption is made that the presence of hydrophilic group promotes connection establishing of energetic links between hydrocarbon fragment of reagent and water molecules. As a result, speed of spreading of physical form of reagent sorption on “gas-liquid” interface, when flotation complex forms, increases. Connection between flotation activity of collector, its structure and composition and power of surface flow of its physically sorbed forms is established.

Key words: flotation, structure of hydrocarbon fragment, flotation activity.

С вовлечением в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава возникает необходимость в создании и использовании новых собирателей. Модифицирование собирателя осуществляется, например, изменением длины углеводородного фрагмента, введением заместителей, изменением степени ненасыщенности молекулы реагента. Изменение структуры молекулы реагента, введение электронодонорных или электроноакцепторных заместите-

лей приводит к возникновению положительного или отрицательного индуктивного эффекта соответственно, изменению таких свойств реагента как растворимость и значение ККМ [1].

В настоящее время в качестве собирателей все чаще используются реагенты с модифицированной структурой. Согласно исследованиям [2] при флотации, например, железных руд возрастает и становится широко распространенным явлением применение в качестве собирателей первичных эфирных аминов. Присутствие дополнительной гидрофильной группы улучшает растворимость реагента в воде, адсорбционную способность на границе раздела «газ-жидкость».

В настоящей работе рассмотрены такие реагенты как додециламин – первичный амин с длиной углеводородного фрагмента С 12 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-NH}_2$) и Flotigam EDA – эфирный амин с додециловым радикалом и степенью нейтрализации ацетатной кислотой 50% ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$).

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

В [4] 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 [5] 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 $\text{-O-(CH}_2\text{)}_3$ между радикалом и полярной NH_2 первичного амина. Согласно авторам, указанная группа усиливает адсорбцию за счет возможной водородной связи $\text{O-H} \cdots \text{O}$ 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 [6].

Авторы рассмотренных выше статей полагают, что введение группы $\text{O-(CH}_2\text{)}_3$ между радикалом и полярной NH_2 первичного амина способствует лучшей сорбции реагента на минеральной поверхности, что приводит к высоким показателям извлечения полезного компонента.

Согласно [7] при оценке флотационной способности собирателя помимо термодинамического критерия необходимо учитывать значение физической

формы сорбции реагента при образовании флотационного комплекса. Авторами работ [7,8,9] показано, что влияние длины углеводородного фрагмента реагента, степени ненасыщенности, ведения заместителей на собирательную способность реагента может быть объяснено изменением активности физической формы сорбции на границе раздела «газ-жидкость».

В [9] показано, что предельные физически сорбируемые аполярные соединения с симметричным строением молекул и дипольным моментом, равным нулю, не являются собирателями, т.к. не могут установить энергетическое взаимодействие с молекулами воды. Следовательно, такой реагент не растекается и не увлекает в свое движение воду. Непредельные реагенты с асимметричным строением молекул, с дипольным моментом больше нуля напротив, могут участвовать в удалении прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха, способствуя снятию кинетических ограничений при образовании флотационного комплекса.

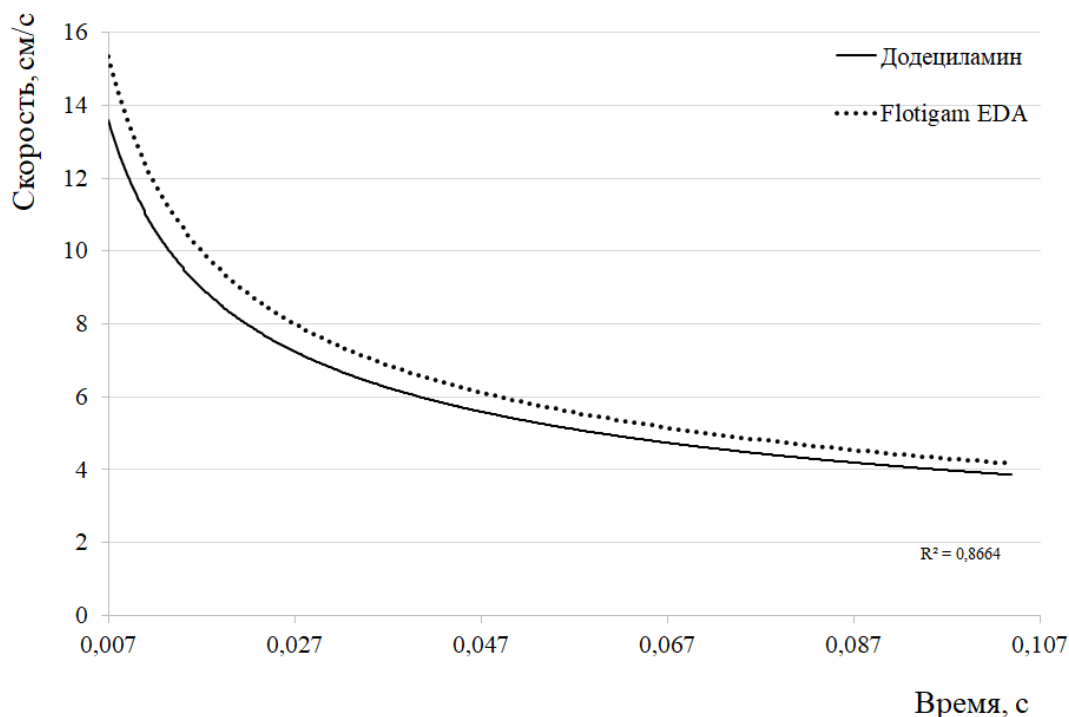
По мнению авторов [9], наличие в углеводородном фрагменте собирателя атомов азота или кислорода, которые имеют небольшой радиус и значительную электроотрицательность, обуславливает возможность образования водородной связи в растворе с молекулами воды. Согласно правилу Гаркинса, в этом случае реагент может растекаться по границе раздела «газ-жидкость» и увлекать в свое движение воду. Наблюдается «прилипание» или энергетическое взаимодействие пленки с водной подложкой. Работа адгезии тем больше, чем меньше конечное межфазное натяжение. По этой причине собиратели с атомами кислорода и азота более эффективны по сравнению с собирателями, не содержащими указанных атомов в углеводородном фрагменте.

Цель настоящей работы: подтверждение механизма работы физической формы сорбции на примере сравнительного анализа традиционных и модифицированных катионных собирателей.

Экспериментальная часть. 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, рН 9.8. Для видеозаписи файла растекания использовалась высокоскоростная камера, скорость съемки 7000 кадров/с. Установлено, что рассматриваемые реагенты имеют близкую скорость растекания. Результаты эксперимента приведены на рисунке.

Определено поверхностное натяжение рассматриваемых растворов реагентов с использованием пузырькового тензиометра Lauda MPT C. Поверхностное натяжение раствора додециламина составило 58,5 мН/м, Flotigam EDA – 55,3 мН/м.

С помощью программы MATLAB, используя экспериментальные данные величины поверхностного натяжения растворов реагентов, вычислена собирательная сила флотационного реагента F , Н по уравнениям, приведенным в работе [6]. Величина собирательной силы для додециламина составила $1,42 \cdot 10^{-7}$ Н, для реагента Flotigam EDA $1,7 \cdot 10^{-7}$ Н.



Скорость растекания растворов додециламина и Flotigam EDA по поверхности дистиллированной воды

Присутствие дополнительной гидрофильной группы ($-\text{O}-(\text{CH}_2)_3$) в молекуле реагента Flotigam EDA способствует ее взаимодействию с молекулами воды. В результате чего физическая форма сорбции такого собирателя растекается по границе раздела «газ-жидкость» с большей скоростью, что подтверждается полученными экспериментальными данными: значения скорости растекания по поверхности воды растворов додециламина и Flotigam EDA близки, но скорость растекания последнего больше (рисунок). Кроме того, реагент flotigam EDA обладает большей растворимостью, в сравнении с додециламином, концентрация такого реагента, требуемая для снижения поверхностного давления на границе раздела «газ-жидкость» при образовании флотационного комплекса, ниже. Следовательно, величина поверхностного давления на границе раздела «газ-жидкость» при образовании флотационного комплекса, а значит собирательная активность физической формы сорбции будет выше в случае использования реагента Flotigam EDA.

Результаты собирательной активности физической формы сорбции рассматриваемых реагентов коррелируют также с литературными данными [4] по их флотационной активности и согласуются с вычисленными значениями собирательной силы.

Таким образом, приведенные результаты экспериментов подтверждают применимость механизма работы физической формы сорбции к модифицированным катионным реагентам.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ No. 18-05-00361.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамов А.А. Принципы конструирования селективных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. – 2011. - №1. – С. 90 – 104.
2. Veloso de Melo C.H., Correa de Araujo A., Filippov L.O. Reverse cationic flotation of iron ores with complex silicate gangue minerals // Iron ore conference. – 2017. – P.241-244.
3. Quast K., Otsuki A., Fornasiero D., Robinson D.J. Addai-Mensah J. Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores part 3: Flotation testing // Minerals engineering. – 2015. - V.79. – P.279-286.
4. Rodrigues O.M.S., Araujo A.C., Peres A.E.C. Microflotacao de caulinita utilizando aminos // R. Esc.Minas, Ouro Preto. – 2010. – №4 (63). – P.661-666.
5. Nunes A.P.L., Peres A.E.C., Araujo A.C., Valadao G.E.S. Electrokinetic properties of wavelite and its flotability with cationic and anionic collectors // Journal of colloid and interface science. – 2011. – V.361. – P.632-638.
6. Araujo A.C. Reagents in iron ores flotation / A.C. Araujo, P.R.M. Viana, A.E.C. Peres // Minerals Engineering. – 2005. – V.18. – P.219-224.
7. Кондратьев С. А. Физическая форма сорбции и ее назначение во флотации. Новосибирск: Наука. -2018. – С. 183.
8. Кондратьев С.А. Влияние структуры углеводородного фрагмента оксигидрильных и катионных реагентов на их собирательную активность // Интерэкско Гео-Сибирь. – 2018. – № 5. – С. 65-77.
9. Кондратьев С.А., Семьянова Д.В. Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами // ФТПРПИ. – 2018. – № 6. – С. 161–173.

© Д. В. Семьянова, 2019