

УДК 622.765.4

**МЕТОД ВЫБОРА СТРУКТУРЫ И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНОГО ФРАГМЕНТА
МОЛЕКУЛЫ СОБИРАТЕЛЯ**

С. А. Кондратьев

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

На основе зависимости собирательной активности флотационного реагента от мощности поверхностного потока его физически закрепившихся форм, десорбированных с минеральной поверхности на границу раздела “газ–жидкость”, разработаны основы метода выбора структуры и состава молекулы собирателя. Метод позволяет раскрыть влияние особенностей строения и состава углеводородного фрагмента молекулы флотационного реагента-собирателя на извлечение полезного компонента и качество концентрата. На примере ряда известных собирателей (разветвленных карбоновых кислот, N-ацилированных аминокислот и оксакислот, а также регуляторов флотации несulfидных руд — оксиэтилированных алифатических спиртов) раскрыты причины их выбора в качестве собирателей и регуляторов для флотации апатита, кварца, гематита и магнетита. Установлено влияние некоторых особенностей строения углеводородного радикала на собирательную активность реагента: длины и расположения боковых цепей, расстояния между карбоксильной и амидной группами в N-ацилированных аминокислотах, количества оксиэтильных групп и их расположения в углеводородном фрагменте спирта или оксакислоты.

Флотационные реагенты-собиратели, структура углеводородного радикала, N-ацилированные аминокислоты, оксиэтилированные алифатические спирты

DOI: 10.15372/FTPRPI20190311

В ряде работ отмечена корреляционная связь извлечения полезного компонента с поверхностным давлением реагента-собирателя на границе раздела “газ–жидкость” [1, 2]. Вследствие отсутствия понимания физического смысла этой связи ее применение в практических вопросах флотационного обогащения не получило развития.

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 химически неоднородной минеральной поверхностью, обладающей различной активностью к различным функциональным группам собирателя. Предложено другое объяснение повышению собирательных свойств реагентов с углеводородными радикалами, содержащими гидрофильные атомы и группы атомов [3–5]. На основе механизма работы физической формы сорб-

ции, наполняющего физическим смыслом корреляционную связь извлечения полезного компонента с поверхностным давлением реагента-собирателя, раскрываются возможные причины роста собирательных свойств модифицированных собирателей.

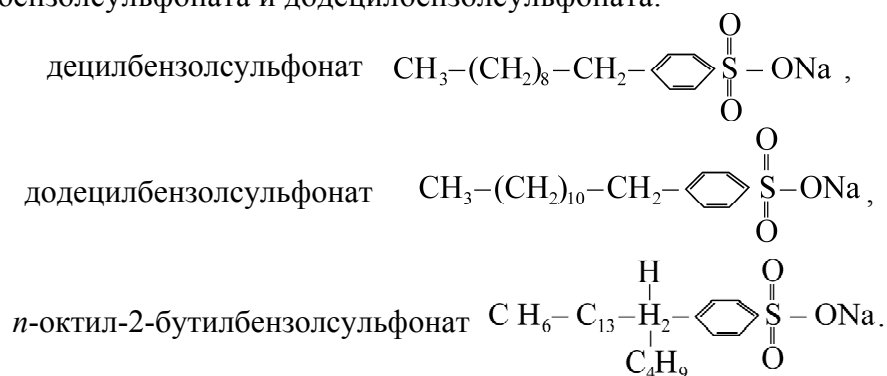
Цель настоящей работы — показать, как на основе зависимости собирательной активности флотационного реагента от мощности поверхностного потока его физически сорбируемых форм осуществляется выбор оптимальной структуры и состава молекулы собирателя. Мощность поверхностного потока производных форм собирателя определяется произведением поверхностного потока Q ($\text{м}^2/\text{с}$) на поверхностное давление π_0 (мН/м) растекающейся пленки.

Поверхностное давление и скорость растекания пленки собирателя обусловлены структурой и составом углеводородного фрагмента собирателя. Поэтому выбор флотационного реагента, его углеводородного радикала, с высокой собирательной активностью будем выполнять по этим двум параметрам.

СТРУКТУРА РЕАГЕНТА И ЕГО СОБИРАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Собиратели с разветвленным углеводородным радикалом. Разветвление углеводородного радикала приводит к необходимости повышения концентрации собирателя для снижения поверхностного натяжения, например на 20 мН/м , по сравнению с концентрацией собирателя той же молекулярной массы, но с неразветвленным радикалом. Увеличение молекулярной массы собирателя с разветвленным углеводородным фрагментом позволяет снизить поверхностное натяжение на требуемую величину при меньшем его расходе. Эффект углеводородных групп боковой цепи в понижении поверхностного натяжения составляет $2/3$ от эффекта таких групп в основной цепи.

В [6] показано, что высокомолекулярные разветвленные карбоновые кислоты ($C > 15$) при малых расходах 25–75 г/т флотируют апатит с более высоким извлечением, чем кислоты нормального строения, расход которых достигает 2000 г/т . Увеличение молекулярной массы собирателей с разветвленной углеводородной цепью требуется для сохранения поверхностного давления. Увеличение длины боковой цепи не столь эффективно как увеличение основной цепи. В связи с этим можно предположить, что собирательная активность физической формы сорбции *n*-октил-2-бутилбензолсульфоната будет находиться между собирательными активностями децилбензолсульфоната и додецилбензолсульфоната:



В [7] установлено, что кислоты с разветвленным углеводородным фрагментом состава C_7-C_{10} обладают пониженной флотоактивностью по отношению к гематиту и магнетиту. Указывается на слабую гидрофобность поверхностных соединений, образованных этими кислотами, и необходимость увеличенного расхода H_2SO_4 для повышения гидрофобности. Гидрофобизация поверхности гематита и магнетита осуществляется ионной формой собирателя. В кис-

лой среде карбоновые кислоты находятся преимущественно в молекулярной форме. В рекомендуемых условиях сорбционный слой будет сочетать хемосорбированную ионную форму и физически закрепившуюся форму в виде микрокапель и молекул собирателя. Причиной слабых собирательных свойств кислот состава $C_7 - C_{10}$ является малая плотность сорбции минеральной поверхностью молекул и микрокапель вследствие высокой растворимости кислот указанного состава. Увеличение плотности сорбции молекулярной формы собирателя произойдет с увеличением расхода H_2SO_4 . В этих условиях при прорыве прослойки формируется достаточный градиент концентрации молекул собирателя на границе раздела “газ–жидкость”. Мощности поверхностного потока молекул собирателя достаточно для удаления прослойки жидкости из объема между минеральной частицей и пузырьком воздуха.

Наибольшей флотоактивностью среди алифатических кислот разветвленного строения состава $C_{11}H_{23}COOH_4$ и $C_{12}H_{25}COOH_4$ обладают кислоты с одной или двумя метильными группами в основной углеводородной цепи [7]. Например, кислота с двумя метильными группами 2.4-диметилдекановая ($C_6H_{13}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$) характеризуется почти одинаковыми значениями выхода концентратов с нормальной лауриновой кислотой. Минерализация пены в оптимуме кривой флотации с 2.4-диметилдекановой кислотой значительно ниже (45.3%), чем с лауриновой (66.3%). В соответствии с механизмом работы физической формы сорбции снижение минеральной нагрузки обусловлено увеличенной площадью, занимаемой молекулой с разветвленным радикалом на границе раздела “газ–жидкость”. Как следствие, снижается поток молекул или производных форм собирателя в момент образования флотационного контакта и критерий мощности поверхностного потока. Учитывая, что 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 соответствовать нониловой кислоте.

Разветвление углеводородного фрагмента особенно благоприятно сказывается на кислотах с увеличенной молекулярной массой, например состава ($C_{13}H_{27}COOH$) и выше. Флотоактивность 2.4-диметилдодекановой кислоты ($C_8H_{17}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$) превышает флотационную активность аналогичной по структуре 2.4-диметилдекановой и миристиновой кислот. Низкая собирательная способность миристиновой кислоты связана с когезией ее молекул. Разветвление углеводородного фрагмента предотвращает когезию молекул 2.4-диметилдодекановой кислоты и повышает скорость ее растекания по поверхности воды. По структуре углеводородного фрагмента ее флотационная активность будет соответствовать собирательной способности тридекановой кислоты. Собирательная активность резко возрастет, если кислота будет содержать одну небольшую боковую цепь, например расход 6-метилдодекановой кислоты ($C_6H_{13}CH(CH_3)(CH_2)_4COOH$) составляет 0.25 г·моль/л (рис. 1), а ее собирательная активность практически не меньше 2.4-диметилдодекановой кислоты. Кислота с одной метильной группой в боковой цепи сформировала достаточное для флотации количество физически сорбированного собирателя, на что указывает небольшой расход серной кислоты (1 г-экв/т руды). Для кислоты (2.4-диметилдодекановой) с двумя боковыми цепями потребовался расход серной кислоты в 2 раза больший. Такой же расход серной кислоты необходим для лауриновой кислоты, содержащей 11 атомов углерода в углеводородной цепи, вследствие ее высокой растворимости (рис. 1).

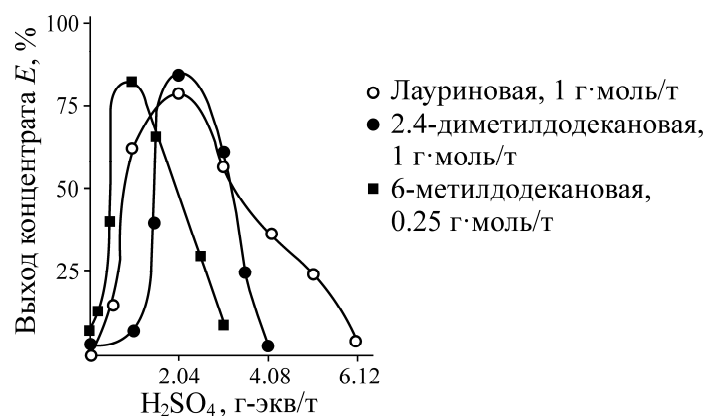


Рис. 1. Выход концентрата в зависимости от расхода серной кислоты для кислот состава $C_{13}H_{27}COOH$ [7]

В [7] указано, что снижение показателей флотации гематита и магнетита миристиновой кислотой обусловлено не снижением гидрофобизации минеральной поверхности, а нарушением процесса диспергирования воздуха вследствие малой растворимости миристиновой кислоты. Низкая собирательная активность миристиновой кислоты при флотации гематита отмечена в [2]. Авторы не связывают низкие собирательные свойства длинноцепочечных собирателей со снижением их диспергирующей способности.

Расположение функциональных групп в N-ацилированных аминокислотах. N-ацилированные аминокислоты применяются как самостоятельные неионогенные собиратели или в смеси с аполярными и гетерополярными соединениями для флотации железных руд, тонкозернистого вольфрамита и шеелита. Неионогенные собиратели особенно полезны при переходе обогатительных фабрик на водооборот, так как влияние катионов сказывается на флотации не столь значительно в случае применения данных кислот. В [8] исследовались физико-химические и флотационные свойства N-ацилированных аминокислот и их собирательные свойства на примере флотации апатита (рис. 2).

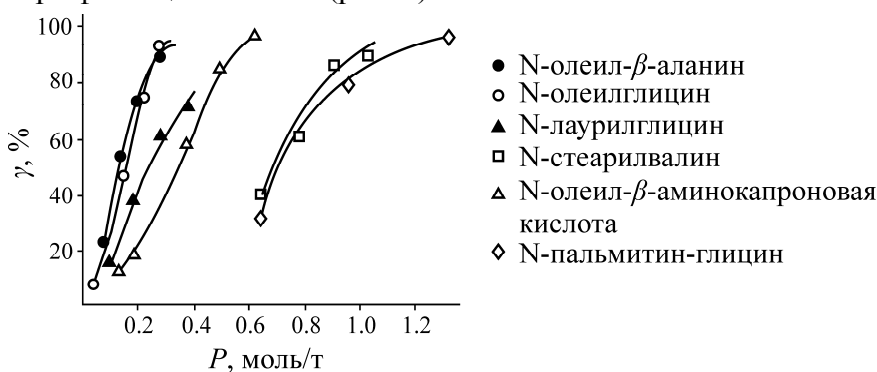
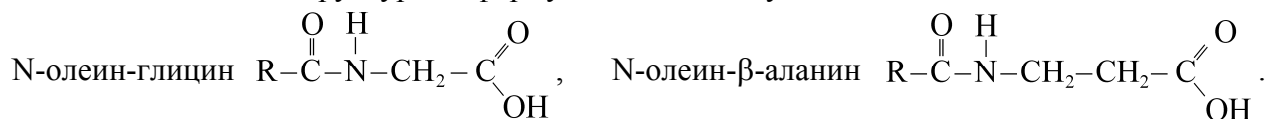


Рис. 2. Флотация апатита Na-солями N-ацилированных аминокислот при pH 9.2–10.0 [8]

Флотоактивность N-ацилированных аминокислот зависит от величины и структуры углеводородного радикала (рис. 2) [8]. 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 собиратель-

ными 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. N-стеарилвалиновая и N-пальмитилглициновая 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.

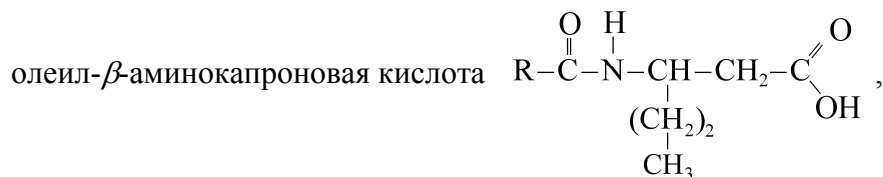
Из рис. 2 видно, что высокими собирательными свойствами обладают N-олеил- β -аланин и N-олеил-глицин. Их структурные формулы имеют следующий вид:

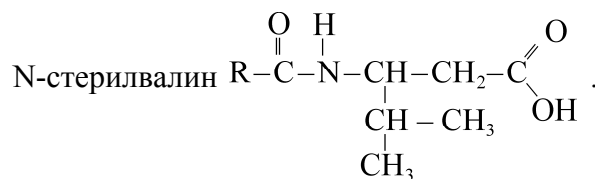


Увеличение количества CH_2 групп, заключенных между карбоксильной и амидной группами, до двух приводит к увеличению собирательной активности (рис. 2 N-олеилглицин и N-олеил- β -аланин). Но значительное увеличение расстояния между амидной и карбоксильной группировками в ряду N-олеиламинокислот ведет к снижению флотационной активности [8]. Таким образом, есть оптимальное количество CH_2 групп, заключенных между карбоксильной и амидной группами, при которых собиратель обладает максимальной флотационной способностью.

Одноосновные карбоновые кислоты под влиянием поляризованной водородной связи ионогенной группы COOH с молекулами воды ориентируются нормально к границе раздела “газ – жидкость”. Площадь их проекции на границу раздела сред равна примерно 20 \AA^2 вне зависимости от длины углеводородного фрагмента. Введение эфирной связи в гидрофобный фрагмент молекулы собирателя вдали от гидрофильной группы приведет к расположению молекулы параллельно границе раздела “газ – жидкость”. Максимальное значение поверхностного избытка собирателя Γ_{max} уменьшится примерно в 2 раза. Низкая поверхностная концентрация собирателя будет способствовать снижению поверхностного давления и, следовательно, снижению собирательной активности реагента [9, 10]. Этим фактом объясняется расположение оксипропильных групп вблизи солидофильной группы в катионном собирателе Флотигам ЕДА.

Кислоты N-олеил- β -аминокапроновая и N-стеарилвалиновая содержат боковые углеводородные цепи приблизительно одинакового размера, размещенные в непосредственной близости от функциональной группы. Определяющим различием собирательных свойств этих кислот является строение основных цепей их углеводородных фрагментов. Ненасыщенная углеводородная цепь с 17 атомами углерода у N-олеил- β -аминокапроновой и насыщенная цепь с 18 атомами углерода у N-стеарилвалиновой кислоты. Прослеживается явное влияние сил когезии молекул N-стеарилвалиновой кислоты, снижающих скорость ее растекания по поверхности воды. Строение N-ацилированных аминокислот, содержащих боковые цепи:





Сравнение строения данной молекулярной структуры и собирательной активности (рис. 1) N-олеил- β -аланин и N-стеарилвалииновой кислот доказывает влияние скорости растекания на собирательные свойства кислот. Влияние строения боковой цепи в данном случае не столь существенно.

Установленные закономерности по влиянию состава и структуры N-ациламинокислот на собирательные свойства соответствуют ряду поверхностной активности этих соединений на границе раздела “газ–жидкость” [8].

КОЛИЧЕСТВО ОКСИЭТИЛЕНОВЫХ ГРУПП В УГЛЕВОДОРОДНОМ ФРАГМЕНТЕ

Оксиэтилированные алифатические спирты. В [11] приводятся сведения о влиянии оксиэтилированных алифатических спиртов на флотацию апатита из хвостов магнитной сепарации мылами карбоновых кислот. Исследовались спирты с общей формулой $\text{R}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, где $\text{R} = \text{C}_{12}-\text{C}_{18}$, $n = 2-6$. На основе экспериментальных наблюдений показано, что неионогенные соединения должны обладать выраженной гетерополярностью. Это позволит указанным соединениям реагировать с гидратированной минеральной поверхностью с широким спектром взаимодействий [11].

Согласно механизму работы физически сорбируемых собирателей, оксиэтилированные спирты выполняют функцию снятия кинетического ограничения образованию флотационного контакта, т.е. удаляют прослойку жидкости, заключенную между минеральной частицей и пузырьком газа. В пользу этого предположения говорят следующие факты.

1. Расположение оксиэтиленовых групп ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Если указанные группы находятся между гидрофобной и гидрофильной частями молекулы ПАВ, то это может привести к усилению гидрофобных свойств молекулы: гидрофобный фрагмент молекулы “увеличивается”. Критическая концентрация мицеллообразования уменьшится, концентрация, необходимая для понижения поверхностного натяжения на требуемую величину, также снизится. Если оксиэтиленовые 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 оксиэтиленовыми группами, расположенными между гидрофобной и гидрофильной частями молекулы, а значит, требуемое поверхностное давление достигается при меньшей объемной концентрации спирта.

2. Оптимальное количество оксиэтиленовых групп в молекуле спирта. В [9] исследовалось влияние количества (6–12) оксиэтиленовых групп на поверхностные свойства спиртов. Минимальная объемная концентрация, необходимая для получения поверхностного давления 20 мН/м, наблюдается у спирта с углеводородным фрагментом, содержащим 12 атомов углерода и 6 оксиэтиленовых групп. Максимальное поверхностное давление $\pi_0 = 41$ мН/м пленки спирта также отмечено при 6 оксиэтиленовых группах. Увеличение их количества до 12 приведет к уменьшению поверхностного давления π_0 до 32 мН/м. Таким образом, как и у N-ацилированных аминокислот, наблюдается некоторое оптимальное количество оксиэтиленовых групп 2–6. Увеличение их количества изменит поверхностные свойства спирта и приведет к снижению его флотационной активности.

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

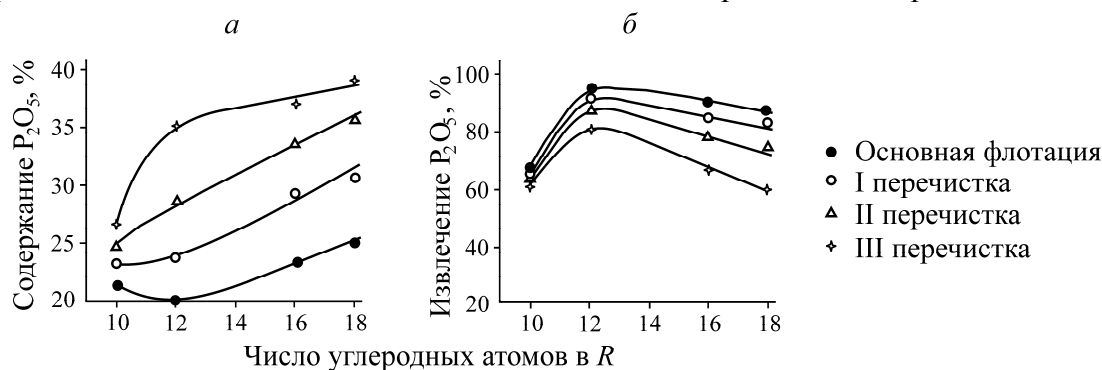


Рис. 3. Содержание и извлечение апатита в зависимости от числа атомов углерода в углеводородном фрагменте оксиэтилированного спирта [11]

Флотация выполнялась в открытом цикле с тремя перечистками концентрата основной флотации. Согласно рис. 3, 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 происходит 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 таллового масла) в образовании флотационного контакта увеличивается, а избирательность извлечения требуемого компонента возрастает для коротко- и длинноцепочечных ($C_n < 12$, $C_n > 12$ соответственно) собирателей относительно собирателя с максимальной мощностью потока ($C_n = 12$ атомов углерода).

В [12] исследовалась серия полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенолов (ПЭНФ), как добавка к смеси олеата натрия и додекана при флотации фосфатов Центральной Флориды. Взаимодействие между двумя поверхностно-активными веществами и уменьшение поверхностного натяжения в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ, по предположению авторов, должно оказывать благоприятное влияние на флотацию фосфатных руд. Предположение основывалось на экспериментальных доказательствах. Механизм влияния низкого поверхностного натяжения раствора реагентов на показатели флотации фосфатов авторами не раскрывается.

Флотационные эксперименты мелкодисперсных фосфатных руд проводили в дистиллированной воде с тремя различными комбинациями поверхностно-активных веществ. Использовались: олеат, смесь олеата и додекана и смесь олеата, додекана и ПЭНФ-4. Выбор нонилового фенола с 4 оксиэтиленовыми группами обусловлен его более высокой поверхностной активностью в сравнении с другими неионогенными поверхностно-активными веществами и низким

равновесным поверхностным натяжением раствора. Эксперименты показали, что наиболее высокое извлечение получено в присутствии ПЭНФ-4 с незначительным снижением содержания концентрата.

Благоприятный эффект ПЭНФ-4 был более заметным, когда водопроводная вода использовалась вместо дистиллированной при флотации мелких частиц фосфатной руды. Причина объяснялась образованием смешанных мицелл олеата и неионогенного поверхностно-активного вещества во флотационной камере и, следовательно, предотвращением образования нерастворимых солей олеата с катионами (например, Ca^{2+}) в воде. Благоприятный эффект от применения ПЭНФ-4 наблюдался при различных комбинациях смесей олеата и додекана. Эффект был выше при более низком содержании олеата натрия в смеси. По-видимому, собиратель олеат более эффективен в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества.

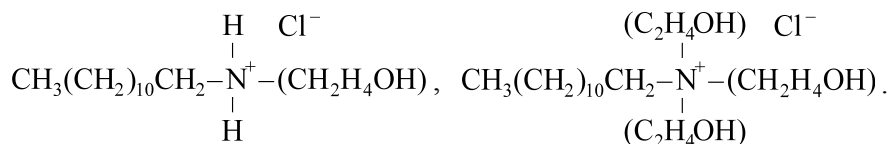
Механизм работы физической формы сорбции дает ответ на причины высоких собирательных свойств смеси олеата с ПЭНФ-4. Низкое поверхностное натяжение и высокое поверхностное давление, на что указывают авторы, определяют собирательный эффект данной смеси. Данные параметры, согласно механизму работы физической формы сорбции собирателя, обуславливают сокращение времени удаления прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа.

Положительный эффект от применения ПЭНФ-4 при флотации фосфатов в воде, содержащей катионы металлов, связан с выполнением функции физически сорбированного собирателя плохорастворимым ПЭНФ-4. При температуре и концентрации, используемых во флотации, раствор ПЭНФ-4 имеет мутный вид, т. е. наблюдается его расслоение. Поэтому, вероятно, что часть ПЭНФ-4 адсорбируется на фосфате в форме микрокапель посредством конденсации, а не отдельными молекулами. Осадки олеата натрия при высоких концентрациях катионов являются крупнодисперсными, скорость их растекания небольшая, эффект в удалении прослойки жидкости небольшой. Другая причина положительного влияния ПЭНФ-4 на флотацию фосфатов заключается в его диспергирующем действии на соли олеата кальция. Крупность осадков снизится, их собирательный эффект повысится. Для ПЭНФ-12, с 12 оксиэтиленовыми группами, помутнения раствора не произойдет вследствие его большей растворимости.

В [13] исследовалась флотация южно-африканского апатита жирными кислотами с добавками полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенолов. Подтверждены высокие собирательные свойства растворов олеата с добавками ПЭНФ (полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенола) разной степени этоксилирования. Наилучшие показатели по содержанию P_2O_5 в концентрате и извлечению получены при добавке нонилового фенола с 2 и 4 группами этиленоксида в молекуле. Увеличение степени этоксилирования до 8, 12 привело к резкому падению качества концентрата даже после перечистных операций. Авторы считают, что большая плотность адсорбции эфиров нонилфенола с длинной оксиэтиленовой цепью предотвращает закрепление минеральных частиц на пузырьке газа вследствие взаимодействия оксиэтиленовых групп с молекулами воды.

По такой логике лучшими собирателями будут эфиры нонилфенолов без оксиэтиленовых групп. Низкое качество концентрата связано с высокой растворимостью эфиров нонилфенола с длинной оксиэтиленовой цепью, необходимостью повышения их концентрации для выделения на минеральной поверхности, высокой скоростью растекания по поверхности воды. Переход в адсорбированное состояние зависит от длины оксиэтиленовой цепи, ее уменьшение увеличивает адсорбцию и сокращает требуемую концентрацию поверхностно-активного вещества в растворе [14].

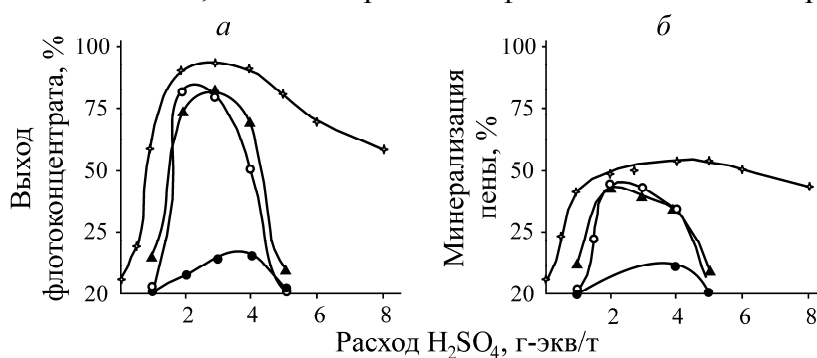
При этом увеличение полярной группы за счет замещения атомов водорода этанольными группами приведет к взаимодействию ее с молекулами воды, экранированию электростатического отталкивания катионов собирателя и увеличению его поверхностной концентрации. Структурные формулы додецилмоноэтаноламмоний хлорида и додецилтриэтаноламмоний хлорида:



Можно предсказать более высокую собирательную активность физически закрепившегося додецилтриэтаноламмония хлорида. Введение этанольных групп в окружение атома азота повысило Γ_{max} и снизило концентрацию $C_{\pi=20}$ собирателя $[\text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{Cl}^-]$, необходимую для подавления поверхностного натяжения, на 20 мН/м с $6.457 \cdot 10^{-3}$ до $4.571 \cdot 10^{-3}$ моль/л [16]. При одинаковом расходе собирателей большое значение π одного из них указывает на сильную флотационную активность его физической формы сорбции.

В [17] приводятся структура и физические свойства ряда индивидуальных оксакислот типа $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2\text{COOH}$, даются результаты флотации смеси минералов гематита и магнетита их натриевыми мылами. На рис. 4 представлена флотирруемость этими кислотами минералов в зависимости от расхода серной кислоты. Установлено, что в ряду оксакислот состава C_{13} лучшие по флотации результаты получаются при $\text{R}_1 > \text{R}_2$ и отсутствии длинных C_3-C_5 боковых цепей.

Эфирная связь в 12-оксатетрадекановой кислоте $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ расположена ближе к концу углеводородного фрагмента, в молекуле 4-оксатетрадекановой кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ вблизи углеводородного радикала. По этой причине, вследствие вертикального расположения молекул на границе раздела сред, поверхностный избыток Γ_{max} 4-оксатетрадекановой кислоты будет больше, а ее собирательные свойства выше 12-оксатетрадекановой кислоты, что подтверждается флотационными экспериментами (рис. 4).



- 12-оксатетрадекановая, 1.0 г-моль/т
- 2-амил-5-оксанонановая, 1.5 г-моль/т
- + 4-оксатетрадекановая, 0.5 г-моль/т
- ▲ 5-пропил-4-оксаундекановая, 1.0 г-моль/т

Рис. 4. Флотация гематит магнетитовой смеси оксакислотами состава $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$ в зависимости от расхода H_2SO_4 [17]

Наиболее слабыми собирательными свойствами обладает 2-амил-5-оксанонановая кислота $\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{COOH}$. Ее низкие собирательные свойства обусловлены двумя причинами. Во-первых, расположением эфирной связи в конце углеводородного фрагмента и, во-вторых, длинной боковой цепью, расположенной в непосредственной близости от солидо-

фильной группы и увеличивающей ее размеры, что приводит к увеличению площади поперечного сечения молекулы и снижению поверхностного избытка Γ_{\max} на границе раздела “газ–жидкость”. Как указывалось выше, эффект углеводородных групп боковой цепи в понижении поверхностного натяжения составляет лишь часть от эффекта таких групп в основной цепи.

Собираемые свойства 5-пропил-4-оксаундекановой кислоты $C_6H_{13}CH(C_3H_7)-O-(CH_2)_2COOH$ (рис. 4) можно отнести к удовлетворительным. Эфирная связь расположена ближе к гидрофильной группе, что оказывает малое влияние на поверхностный избыток Γ_{\max} . В то же время расположение боковой углеводородной цепи в середине углеводородного фрагмента существенно увеличивает поперечное сечение молекулы и уменьшает поверхностный избыток, а эффект углеводородных групп боковой цепи в понижении поверхностного натяжения мал.

Оценивались собираемые свойства кислот состава $C_{17}H_{35}OSO_2H$. Изучены кислоты 2-метил-6-оксаоктадекановая $C_{12}H_{25}-O-(CH_2)_3CH(CH_3)COOH$, 2-пропил-6-оксагексадекановая $C_{10}H_{21}-O-(CH_2)_3CH(C_3H_7)COOH$ и 2-амил-6-оксатетрадекановая $C_8H_{17}-O-(CH_2)_3OH(C_5H_{11})COOH$. Исходя из установленных зависимостей (эффект углеводородных групп от боковой цепи составляет 2/3 от их эффекта в основной цепи), можно утверждать о близких собираемых свойствах рассмотренных кислот.

Таким образом, оптимальные структурные особенности и состав индивидуальных оксакислот, определенные экспериментально, соответствуют собираемым свойствам, предсказанными на основе механизма работы физически сорбируемых форм собирателя.

ВЫВОДЫ

На основе механизма работы физически сорбируемых форм собирателя установлены структурные особенности N-ацилированных аминокислот и оксиэтилированных алифатических спиртов, обуславливающие их высокие собираемые свойства. Показано, что влияние длины углеводородного фрагмента N-ацилированных аминокислот на их собираемые свойства аналогично влиянию насыщенных карбоновых кислот. Максимальные поверхностный избыток Γ_{\max} и поверхностное давление π_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 Γ_{\max} и π_0 .

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. Для достижения высоких собираемых свойств расположение оксиэтильных групп их количество в молекуле спирта выбирается из условия получения максимальных значений Γ_{\max} и π_0 . Зависимость качества концентрата от собираемой способности физической формы сорбции, не обладающей селективностью по отношению к извлекаемым минералам, подтверждает, что оксиэтилированные спирты являются физически сорбируемыми собирателями.

Экспериментально найденная оптимальная структура и состав ацилированных аминокислот, оксиэтилированных алифатических спиртов и оксакислот соответствуют характеристикам, полученным на основе предсказательной модели работы физически сорбированного собирателя в элементарном акте флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Zhong H., Liu G., Xia L., Lu Y., Hu Y., Zhao S., Yu X.** Flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite using three cationic collectors, *Min. Eng.*, 2008, Vol. 21. — P. 1055–1061.
2. **Quast K.** Flotation of hematite using C6–C18 saturated fatty acids, *Min. Eng.*, 2006, No. 19. — P. 582–597.
3. **Кондратьев С. А., Семьянова Д. В.** Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами // ФТПРПИ. — 2018. — № 6. — С. 145–151.
4. **Кондратьев С. А.** Влияние структуры углеводородного фрагмента оксигидрильных и катионных реагентов на их собирательную активность // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIV Междунар. науч. конгр. “Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Геоэкология”: сб. материалов в 6 т. Т. 6. — Новосибирск: СГУГиТ, 2018. — С. 65–77 с.
5. **Кондратьев С. А.** Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации. — Новосибирск: Наука, 2018. — 184 с.
6. **Алейников Н. А.** Флотация апатита синтетическими карбоновыми кислотами // Обогащение руд. — 1962. — № 1. — С. 14–20.
7. **Алейников Н. А., Никишин Г. И., Огибин Ю. П., Петров А. Д.** Поверхностные свойства разветвленных алифатических кислот // Нефтехимия. — 1961. — Т. 1. — № 3. — С. 418–426.
8. **Иванова В. А.** Адсорбционные гидрофобизирующие структуры на поверхности апатита при его селективной флотации из руд // Физические и химические основы переработки минерального сырья. — 1982. — С. 93–98.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **Sis H., Chander S.** Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants, *Min. Eng.* — 2003, Vol. 16. — P. 587–595.
13. **Giesekke E. W., Harris P. J.** The role of polyoxyethylene alkyl ethers in apatite flotation at Foskor, Phalaborwa (South Africa), *Min. Eng.*, 1994, Vol. 7, No. 11. — P. 1345–1361.
14. **Pugh R. J.** The interaction of polyethylene oxide non-ionic surfactant layers adsorbed on hydrophobic minerals, *Int. J. of Min. Processing*, 1991, Vol. 33. — P. 307–320.
15. **Fuerstenau D. W., Modi H. J.** Streaming potentials of corundum in aqueous organic electrolyte solutions, *J. of the Electrochemical Society*, 1959, Vol. 106, No. 4. — P. 336–341.
16. **Omar Abdel-Aziem M.A., Abdel-Khalek Nagui A.** Surface and thermodynamic parameters of cationic surfactants, *J. Chem. Eng. Data*, 1998, Vol. 43, No. 1. — P. 117–120.
17. **Алейников Н. А., Жаринова Т. П., Никишин Г. И., Огибин Ю. Н., Петров А. Д.** Флотационные свойства оксакарбоновых кислот ряда $C_nH_{2n+1}COOH$ состава $C_{11}–C_{18}$ // Журн. прикл. хим. — 1962. — Вып. 5. — С. 1108–1115.

Поступила в редакцию 27/V 2019

После доработки 27/V 2019

Принята к публикации 28/V 2019