

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.778

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОТАЦИИ НЕСУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.А. Чантурия¹, С. А. Кондратьев²

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
Крюковский тупик, 4, 111020, Москва, Россия

²Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия

На основе анализа флотации флюорита и гематита олеиновой кислотой показана несостоятельность применения термодинамического подхода для объяснения результатов флотации образованием одной химической формы сорбции реагента. Предложена гипотеза, согласно которой собирательная сила флотационного реагента связана с активностью физической формы сорбции на границе раздела “газ – жидкость”. На примере флотации рутила, циркона и флюорита приводятся данные, подтверждающие гипотезу. Установлена возможность применения поверхностного давления пленки молекул или ионно-молекулярных ассоциатов в качестве критерия собирательной силы флотационного реагента.

Флотация, оксигидрильный реагент, физическая и химическая формы сорбции, поверхностное давление, собирательная активность

Возможность образования флотационного контакта определяется термодинамическим критерием $\Delta G = \sigma_{l-v}(\cos \theta - 1) < 0$. Здесь ΔG — изменение свободной энергии в результате закрепления минеральной частицы на пузырьке газа, Дж/м²; σ_{l-v} — свободная энергия границы раздела “газ – жидкость”, Дж/м²; θ — краевой угол смачивания. Согласно приведенному критерию, для образования флотационного комплекса достаточно повысить гидрофобность минеральной поверхности или увеличить краевой угол. Решение этой задачи достигается применением селективно закрепляющихся флотационных реагентов.

Классический метод выбора селективно закрепляющихся собирателей основан на термодинамических расчетах. Приоритетность протекания химических реакций на минеральной поверхности определяется отношением констант равновесия образуемых соединений [1]. Принято считать, что образование труднорастворимых соединений реагента с катионом тяжелых цветных металлов указывает на его сильные собирательные свойства. Критерием выбора селективного реагента является максимальное различие в растворимости соединений собирателя, сформировавшихся на поверхностях разделяемых минералов. В этом случае обеспечиваются высокая прочность закрепления реагента и плотность покрытия им требуемой минеральной

поверхности, а гидрофобизация минералов вмещающих пород удерживается на минимальном уровне. Критерий определяет различие в величине химической формы сорбции для ксантогенатов, приоритетность локального прорыва прослойки на извлекаемом минерале, но не позволяет установить количественную связь молекулярной структуры с флотационной силой реагента и влияние последней на селекцию извлечения.

С целью проверки достоверности общепринятого механизма действия оксигидрильного собирателя проведены расчеты ионно-молекулярного состава раствора, равновесного флюориту, а также состояния собирателя в растворе [2]. Результаты расчетов позволили оценить возможность и оптимальные условия образования олеата кальция на поверхности минерала при различных рН раствора. Эти результаты свидетельствуют о том, что закономерности флотации флюорита не могут быть объяснены с позиций образования олеата кальция, т. е. не определяются химической формой сорбции собирателя и выполнением приведенного термодинамического критерия. В условиях образования $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ на минеральной поверхности (рН > 4.5) могут наблюдаться и полная флотация минерала (рН = 7), и полная его депрессия (рН = 10.5), несмотря на максимальную плотность сорбции олеата в последнем случае.

Достаточность применения одного критерия “отношение констант равновесия” для выбора оксигидрильных реагентов вызывает сомнение, так как указанный критерий не характеризует собирательные свойства физической формы сорбции. Хорошо известно, что олеиновая кислота или ее щелочные мыла обладают сильными собирательными свойствами, которые превышают таковые пальмитиновой и стеариновой кислот или их мыл. Но произведение растворимости олеатов большинства ионов тяжелых металлов значительно превышает произведение растворимости пальмитатов и стеаратов тех же металлов (табл. 1) [3].

Таблица 1. Произведение растворимости некоторых мыл жирных кислот при 20 °С (приведены значения отрицательных логарифмов pL)

Кислота	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}
Пальмитиновая	22.9	21.6	20.7	17.8	18.3	18.4	20.2	18.0	31.2
Стеариновая	24.4	23.0	22.2	19.6	19.4	19.7	—	19.6	33.6
Олеиновая	19.8	19.4	18.1	15.4	15.7	15.3	17.3	15.4	30.0

Несмотря на более прочную связь полярной группы пальмитиновой и стеариновой кислот с минералом, их собирательные свойства выражены гораздо слабее по сравнению с олеиновой кислотой.

Аналогичные свойства наблюдаются у алкилсульфатов — растворимость солей непредельных соединений значительно выше соответствующих предельных. Например, растворимость олеилсульфата бария в 4.5 раза превышает растворимость октадецилсульфата бария [4], но олеилсульфат обеспечивает более высокую скорость извлечения гематита и барита [5].

С целью корректировки работы критерия для реагентов с углеводородными фрагментами, содержащими число атомов более C_{12} – C_{14} , предложено дополнительное правило, смысл которого заключается в соответствии растворимости собирателя критической концентрации его ионов, обеспечивающей хемосорбционное покрытие флотируемого минерала в оптимальных условиях (рН нулевого заряда на извлекаемом минерале). Полагают, что реагенты с углеводородным фрагментом C_{14} и более имеют растворимость, не достаточную для создания требуемого хемосорбционного покрытия минеральной поверхности. Такое предположение не учитывает, что при сорбции реагента гидрофобизирующее действие может быть обусловлено смещением

равновесия в сторону дальнейшего растворения кислоты или ее соли и продолжением хемосорбции анионов пальмитиновой и стеариновой кислот. На это указывает, например, низкая начальная скорость флотации высшими алкилсульфатами [4].

Приведенные данные показывают, что произведение растворимости не отражает собирательную активность, а максимальное различие в растворимости соединений, сформировавшихся на поверхностях разделяемых минералов, не является универсальным критерием выбора селективного реагента. В то же время просматривается стабильная связь поверхностного давления пленки реагента на поверхности воды с его флотационной активностью. Поверхностное давление увеличивается в ряду: пальмитиновая, пентадекановая, миристиновая, тридекановая, олеиновая кислоты (рис. 1а). В той же последовательности возрастает флотационная сила реагентов. Поверхностное давление пленки низших гомологов будет снижаться вследствие их высокой растворимости. Его значение определится как разность поверхностных натяжений раствора и кислоты (или ее активных форм).

Необходимость наличия на извлекаемом минерале физической формы сорбции доказывается в работах [6–8], а требование к ее активности на границе раздела “газ–жидкость” — в [6, 7]. Динамика изменения поверхностного натяжения раствора олеата натрия и извлечение гематита в зависимости от pH исследовались в [6]. Максимальное извлечение минерала и скорость понижения поверхностного натяжения раствора наблюдаются в одной и той же области pH, близкой к нейтральной (рис. 1б). В этой же области формируются поверхностно активные ионно-молекулярные формы реагента $(RCOO)_2H^+$ (ассоциаты).

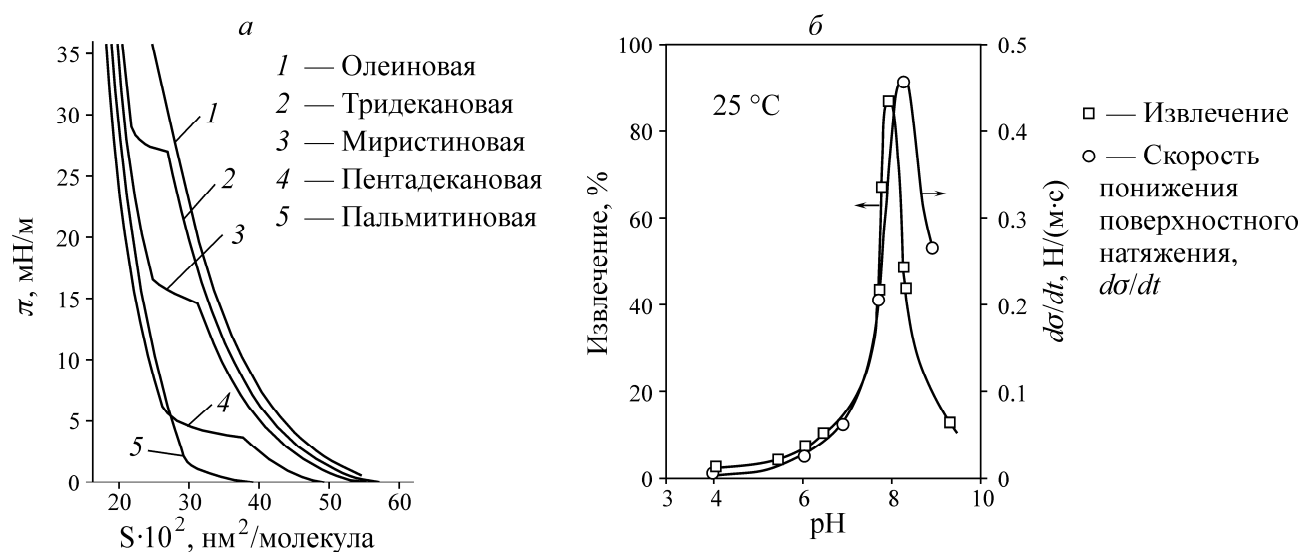


Рис. 1. Поверхностное давление карбоновых кислот в зависимости от площади, занимаемой молекулой на границе раздела “газ–жидкость” (а); извлечение гематита олеатом натрия ($3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и скорость понижения поверхностного натяжения пульпы в зависимости от pH раствора [6] (б)

Требование активных на границе раздела “газ–жидкость” форм реагента, физически закрепившихся на минеральной поверхности, связано не с увеличением плотности его сорбции, а с преодолением кинетического ограничения образованию флотационного комплекса. Под кинетическим препятствием образованию флотационного контакта подразумевается прослойка жидкости между объектами взаимодействия: минеральной частицей и пузырьком газа. Преодоление кинетического ограничения заключается в удалении жидкости из объема, заключенного

между объектами взаимодействия. Физически сорбированный реагент, способный сформировать пленку с высоким поверхностным давлением, позволяет решить эту задачу. Критерии выбора физически сорбируемого реагента даны в [9].

Известно, что флотуемость минерала коррелирует с плотностью сорбции химически закрепившегося реагента. Параметрическая связь плотности сорбции реагента (через параметр, например рН, ионную силу раствора) с извлечением полезного компонента доказана экспериментальной зависимостью извлечения гематита от плотности сорбции олеата (рис. 2). Рисунок подтверждает существование зависимости между плотностью сорбции реагента на минерале и флотуемостью. Однако при изменении значений рН, ионной силы раствора и температуры эта зависимость меняется.

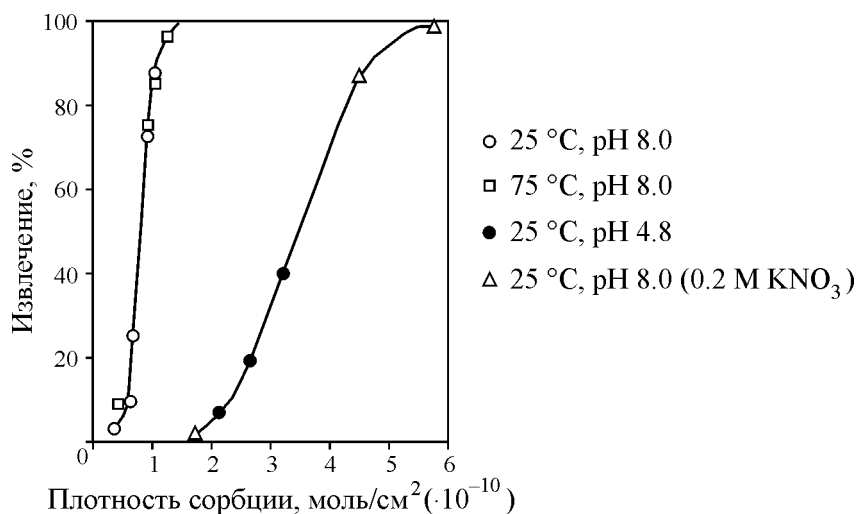


Рис. 2. Извлечение гематита в зависимости от плотности реагента-сорбителя и параметров флотационной системы [6]

На рис. 3 приводятся зависимости плотности адсорбции олеата и флотуемости гематита от изменения рН раствора [7]. Для той же флотационной системы из рис. 3 следует, что с изменением рН раствора флотуемость минерала и плотность сорбции реагента между собой не связаны.

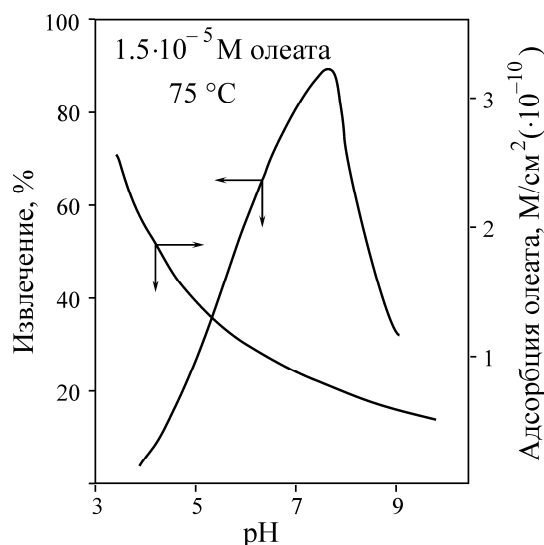


Рис. 3. Извлечение гематита и адсорбция олеата на минерале в зависимости от рН раствора [7]

Анализ представленных на рис. 2 и 3 зависимостей показывает, что извлечение минерала определяется не общей плотностью сорбции реагента, а наличием на минерале специфических форм реагента, позволяющих осуществить локальный прорыв прослойки жидкости с последующим ее удалением. В этих условиях важно не количество реагента на минеральной поверхности, а оптимизация свойств форм этого реагента. Связь между сорбцией и флотуемостью существует, но не является однозначно определенной. Изменение какого-либо параметра (рН на рис. 3) неизбежно приведет к изменению характера зависимости. Задача технолога-исследователя заключается в поиске экстремальной зависимости из семейства кривых “флотуемость – плотность сорбции” и выборе параметров флотационной системы, реализующих требуемое извлечение при минимальном расходе реагента. Исходя из термодинамического метода анализа элементарного акта флотации, исследователи традиционно ищут условия максимальной сорбции реагента на минерале, а не условия образования активных форм реагента.

Олеиновая кислота в зависимости от рН может существовать в растворе в различных формах: RCOOH , RCOO^- , $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$, $(\text{RCOO})_2^{2-}$. Активными на границе раздела “газ – жидкость” являются $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$ и RCOOH . Заметная концентрация наиболее активной формы $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$ находится в диапазоне рН 6–10, при этом наибольшее ее содержание приходится на область рН 7–8 (рис. 4). Оценим влияние этой формы сорбции на флотацию рутила, циркона и флюорита.

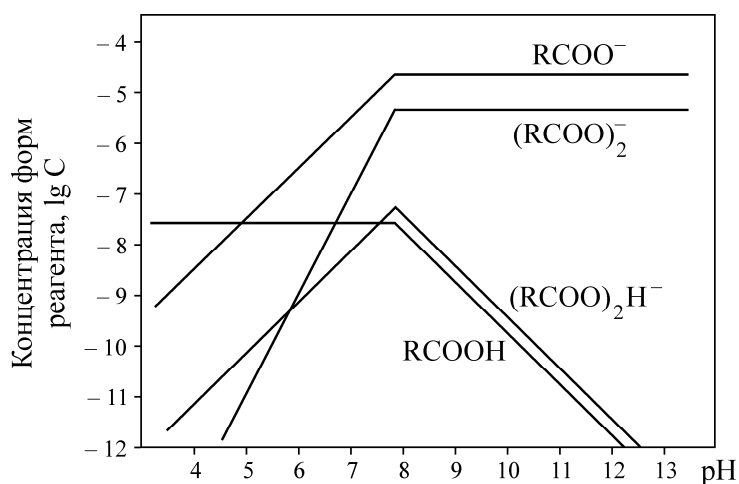


Рис. 4. Концентрация различных форм олеата в растворе в зависимости от рН при общей концентрации олеата $3 \cdot 10^{-5}$ М [7]

Максимальное извлечение рутила наблюдается при рН ~ 6 [10–12]. Для указанного значения рН потенциал минеральной поверхности относительно изоэлектрического состояния составляет ~ -5 мВ [10]. Ионно-электростатическое взаимодействие олеат-ионов с отрицательно заряженной минеральной поверхностью или с поверхностью, состояние которой близко к нейтральному, маловероятно, и закрепление реагента осуществляется в результате хемосорбции. Снижение рН раствора до значения менее 5 приводит к перезарядке поверхности минерала и созданию условий, благоприятных для ионно-электростатического взаимодействия объектов. В этой же области рН концентрация наиболее активной на границе раздела “газ – жидкость” формы реагента $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$, а также олеат-ионов RCOO^- , необходимых для предварительной гидрофобизации минерала, снижается (рис. 4). В результате флотуемость рутила в кислой среде уменьшается, несмотря на благоприятные условия для ионно-электростатического взаимодействия. В щелочной среде возрастает отрицательный заряд минеральной поверхности, ко-

торый препятствует хемосорбции реагента и созданию оптимальных условий для физической формы сорбции. Одновременно снижается концентрация $(RCOO)_2H^-$, что в конечном итоге приводит к потере способности реагента к снятию кинетических ограничений формирования флотационного контакта.

Диапазон pH флотации циркона значительно шире и изменяется от 6 до 10 [12], что практически совпадает с областью повышенных концентраций наиболее активной на границе раздела “газ–жидкость” формы олеиновой кислоты $(RCOO)_2H^-$ (рис. 4). Расширение диапазона pH флотуемости указанного минерала происходит в основном за счет щелочной области и обусловлено уменьшением отрицательного потенциала относительно изоэлектрического состояния. Приближение значения потенциала к изоэлектрическому состоянию в области pH ~ 10 происходит в результате выщелачивания силикатных групп [11]. В этой же области pH содержание $(RCOO)_2H^-$ уменьшается до 10^{-9} моль/л [12], соответственно флотуемость падает. Приближение минеральной поверхности к изоэлектрическому состоянию, наличие высокой концентрации $RCOO^-$ и $(RCOO)_2^{2-}$ не способствуют высокому извлечению минерала.

На рис. 5 показаны извлечение и сорбция карбоксильного собирателя $C_{17}H_{33}COOH$ флюоритом при различных значениях pH. Так же как и для рутила, имеется выраженный максимум флотации флюорита в нейтральной среде, где концентрация $(RCOO)_2H^-$ максимальна.

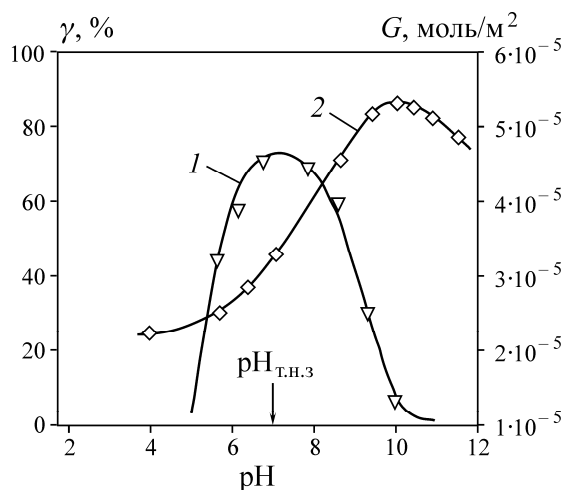


Рис. 5. Флотация флюорита (1) (исходная концентрация собирателя 10^{-5} моль/л) и плотность сорбции реагента (2) (исходная концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в зависимости от pH [13]

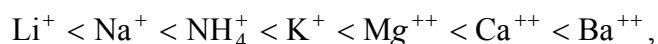
Электрокинетический потенциал флюорита в кислой среде отрицателен. Повышение pH до 7 приводит к уменьшению его отрицательного значения до -2.62 мВ, которое сохраняется практически без изменения до pH 12 [14]. Достаточно низкие концентрации Ca^{+2} ($10^{-4} - 10^{-3}$ М) увеличивают диапазон pH флотуемости флюорита в основном за счет щелочной области. Увеличение флотуемости может быть связано с адсорбцией ионов кальция минеральной поверхностью и увеличением положительного значения электрокинетического потенциала. Увеличение концентрации Ca^{+2} до $10^{-2} - 10^{-1}$ М приведет к образованию в нейтральной и щелочной среде карбоксилата и подавлению флотации.

Приведенные примеры доказывают необходимость химической и физической форм сорбции на минерале, из которых последняя должна обладать активностью по отношению к границе раздела “газ–жидкость”. Общая плотность сорбции реагента при этом не имеет определяющего значения.

Обратная и более важная задача, которая также может быть решена, — поиск реагента, активные формы которого формируются на минеральной поверхности при существующих параметрах флотационной системы. Такой реагент позволит осуществить экономичную флотацию в условиях обогатительной фабрики без воздействия на параметры флотационной системы. Параметры флотационной системы не подгоняются под режим, при котором проявятся собирательные свойства предложенного реагента, а подбирается флотационный реагент для существующей флотационной системы фабрики. Для этого необходимо найти химическое соединение, активные формы которого формируются на минеральной поверхности в существующей флотационной системе. Характеристикой активности этих форм является поверхностное давление на границе раздела “газ–жидкость” для физически закрепившегося реагента и произведение растворимости для образовавшегося химического соединения.

В [15] предложен ряд требований к свойствам молекул собирателей. Одно из основных требований — соответствие критической концентрации ионов оксигидрильных и катионных собирателей при рН нулевого заряда минеральной поверхности условиям начала интенсивного гидролиза или начальной стадии мицеллообразования. Требование устанавливает необходимость присутствия на минеральной поверхности физической формы сорбции реагента. Предполагается, что такая форма реагента не растворяется в воде, в противном случае невозможно ее выделение из раствора и закрепление на минерале. Начало мицеллообразования и выпадение из раствора достигается выбором соответствующей длины углеводородного фрагмента, его разветвленности и концентрации реагента в растворе. В данном требовании не упоминается об активности физической формы сорбции на границе раздела “газ–жидкость”. То есть, имея основанное на практике флотации требование о необходимости физически сорбированного реагента, технолог не располагает сведениями о его назначении и свойствах, необходимых для выполнения собирательной функции. Установленное назначение физической формы сорбции позволяет определить ее основные собирательные свойства — скорость растекания реагента по границе раздела “газ–жидкость” и возможность формирования связи растекающегося реагента с молекулами воды [9].

Проявление флотационной активности физической формы сорбции реагента в пульпе зависит от ионной силы. Существует линейная связь между давлением растекания и концентрацией соли в растворе, которая выполняется до активности 5 М. Увеличение концентрации соли приводит к поднятию кривой, характеризующей поверхностное давление π_0 пленки реагента в зависимости от площади A , занимаемой молекулой на границе раздела “газ–жидкость”, т. е. кривой $\pi_0 - A$ на изотермах поверхностного давления [9]. Растекание пленки олеиновой кислоты по полярной жидкости зависит от типа катиона соли. Увеличение давления растекания коррелирует с энергией гидратации катиона. Изменение эффективности влияния катионов на давление растекания пленки располагается в следующей последовательности:



т. е. поверхностное давление коррелирует с энергией гидратации катионов. Увеличение давления при постоянной площади пленки может быть объяснено двумя эффектами: усилением связи между молекулами пленки и молекулами подложки, усилением сил отталкивания между молекулами пленки. Введение поверхностно-активных присадок, функциональная часть которых содержит катионы Са и Ва, к аполярному реагенту приведет к увеличению давления растекания и повышению флотационной активности физически закрепившегося реагента. На этом

принципе работают сульфонатные присадки, повышающие флотационную активность физически сорбируемых реагентов. Влияние анионов на поверхностное давление пленки рассмотрено в [16]. С уменьшением энергии гидратации анионов поверхностное давление пленки возрастает.

По эффекту, оказываемому на извлечение гематита, добавление KNO_3 в раствор до концентрации 0.2 М равнозначно понижению рН с 8 до 4.8 (рис. 3), что, вероятно, не связано с давлением растекания поверхностно-активных форм реагента.

Практически для всех типов флотационных реагентов осушение минеральной поверхности реализуется обеими формами сорбции реагента. Критерием выбора реагента для химической формы сорбции служит произведение растворимости. По отношению констант равновесия образуемых соединений определяется приоритетность протекания химических реакций на минеральных поверхностях.

Критериев, характеризующих работу физически закрепившегося реагента, не предложено. На основе анализа работы разных типов флотационных реагентов показано, что критерием, характеризующим собирательную активность физически сорбируемого флотационного реагента, может служить выполнение неравенства $\pi_0 > 0$ [9].

Поверхностное давление пленки молекулярной или ионно-молекулярной форм реагента обеспечивает растекание реагента по границе раздела “газ – жидкость” и устранение кинетических ограничений образованию флотационного контакта. Изменение значения π_0 позволяет выбрать соотношение объемов жидкости, удаляемых из прослойки разными формами сорбции реагента, оптимизация соотношения объемов — достичь компромисса в показателях флотации: извлечение – качество. Малое значение поверхностного давления реагента — одно из условий селективного извлечения тонких частиц.

ВЫВОДЫ

Для выбора оксигидрильного реагента с высокой флотационной активностью недостаточно применения термодинамических критериев, например “отношение констант равновесия”. Указанный критерий характеризует возможность образования химической формы сорбции, но не собирательную активность физически сорбированного реагента. Последняя в большей мере определяется свойствами физической формы сорбции.

Для повышения собирательной активности реагента важно не количество реагента на минеральной поверхности, а наличие на ней активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость” форм реагента.

На основе анализа работы оксигидрильного реагента показано, что критерием эффективности образования флотационного комплекса может служить выполнение неравенства $\pi_0 > 0$. Наличие физической формы сорбции на извлекаемом минерале с известным значением π_0 позволяет дать численную оценку его флотиремости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Каковский И. А.** Анионные собиратели при флотации // Роль газов и реагентов в процессах флотации. — М.: АН СССР, 1950.
2. **Абрамов А. А., Магазаник Д. В.** Закономерности флотации и депрессии флюорита // Цв. металлы. — 2000. — № 9.
3. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** Теория и технология флотации руд / под общ. ред. О. С. Богданова. — М.: Недра, 1980.

4. **Гребнев А. Н., Стефановская Л. К.** Взаимосвязь между химическим строением, физико-химическими и флотационными свойствами алкилсульфатов // Современное состояние и задачи селективной флотации руд. — М.: Наука, 1967.
5. **Сорокин М. М.** Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. — М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
6. **Kulkarni R. D., Somasundaran P.** Kinetics of oleate adsorption at the liquid/air interface and its role in hematite flotation, Symposium series, AIChE, 1975, Vol. 71, No. 150.
7. **Kulkarni R. D., Somasundaran P.** Flotation chemistry of hematite/oleate system, Colloids and Surfaces, 1980, Vol. 1, No. 3–4.
8. **Абрамов А. А.** Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. — М.: Недра, 1978.
9. **Кондратьев С. А.** Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // Обогащение руд. — 2010. — № 4.
10. **Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш.** Химия поверхностных явлений при флотации. — М.: Недра, 1977.
11. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А.** Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. — М.: Наука, 1965.
12. **Hosten C.** Micro-floatability of rutile and zircon with soap and amine type collectors, Physicochemical problems of mineral processing, 2001, Vol. 35.
13. **Marinakis K. I., Shergold H. L.** The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite, International Journal of Mineral Processing, 1985, Vol. 14, Issue 3.
14. **Фатьянов А. В., Никитина Л. Г., Глотова Е. В.** Технология обогащения флюоритовых руд. — Новосибирск: Наука, 2006.
15. **Абрамов А. А.** Требования к выбору и конструированию селективных реагентов-собирателей. Ч. 2. Требования к физико-химическим свойствам селективного собирателя // Цв. металлы. — 2012. — № 5.
16. **Панкратов А. И.** Свойства мономолекулярных слоев на растворах солей // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 12. — № 5–6.

Поступила в редакцию 24/XII 2013