

М. А. ЭЙГЕЛЕС, М. Л. ВОЛОВА

ОБРАЗОВАНИЕ ПЛЕНОК ИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ БУТИЛКСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ И СУЛЬФАТА МЕДИ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР — ВОЗДУХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 III 1970)

Исследованиями авторов показано, что в растворах двух неорганических электролитов, продукты реакции которых представляют собой труднорастворимые соединения, на границе с воздухом образуются пленки различной степени плотности и что разрезанные пленки ускоряют прилипание минеральных частиц к воздушному пузырьку (¹). В образовании пленок на границе раствор — воздух участвуют и продукты реакции собирателей — органических п.а.в. (олеат натрия, олеиновая кислота) — с катионами многовалентных металлов (²).

Представляло интерес изучить действие продуктов реакции поверхностно-инактивных собирателей для сульфидных минералов — ксантогенатов — с солями металлов на границу раствор — воздух и на флотационное прилипание. Нами исследованы процессы на границе раствор — воздух в растворах, содержащих бутилксантогенат калия и сульфит меди. Кроме того, исследовалось действие на эти растворы некоторых п.а.в., обладающих пенообразующими свойствами — соснового масла, ОП-7, ОП-10 (оксигетилированных алкилфенолов), ДС-10 (оксигетилированного жирного спирта), ОПСБ (оксипропилированного бутилового спирта).

Для оценки хода реакций в объеме раствора использовались нефелометрические измерения на приборе ФЭКН-57. Для оценки процессов на границе раствор — воздух применялись радиометрические измерения (³) с использованием бутилксантогената калия, меченного мягким β -излучателем S^{35} . В опытах регистрировалась радиоактивность (импульсы/мин), включающая радиоактивность объема раствора, прилегающего к поверхности, и радиоактивность границы раствор — воздух. Концентрация радиоактивного ксантогената в сравниваемых опытах оставалась постоянной (объемная радиоактивность постоянная). Поэтому в тех опытах, где отмечены изменения радиоактивности раствора во времени, последние характеризуют изменение радиоактивности границы раствор — воздух, т. е. изменение закрепления вещества на границе раствор — воздух.

На кривой 1 (рис. 1) показано изменение радиоактивности раствора бутилксантогената калия (44 мг/л) в зависимости от возраста границы раствор — воздух. Имеет место некоторое увеличение радиоактивности раствора во времени, хотя ксантогенат поверхностноинактивен. Это определяется, по-видимому, некоторым окислением и разложением ксантогената с образованием поверхностноактивных соединений, адсорбирующихся на границе раствор — воздух. Введение в растворы ксантогената сульфата меди приводит к значительному росту радиоактивности границы раствор — воздух во времени (кривая 2, рис. 1), что характеризует закрепление продуктов реакции бутилксантогената калия и сульфата меди на границе раствор — воздух. В этих опытах неподвижная граница раствор — воздух образована сразу же после введения реагирующих компонентов в раствор. Если неподвижная граница раствор — воздух образуется после достаточно длительного перемешивания раствора, то изменение радиоактивности во времени

имеет другой характер. На кривой 3 (рис. 1) показано изменение во времени радиоактивности раствора при возрасте раствора 30 мин. и больше — наблюдается достаточно резкое уменьшение радиоактивности во времени по сравнению с первоначальной радиоактивностью раствора. Это может быть следствием нарушения равномерности распределения ксантогената в растворе (за счет образования осадка) и отсутствия закрепления продуктов реакции на границе раствор — воздух. Предварительное введение в растворы, в которых идет реакция между бутилксантогенатом калия и

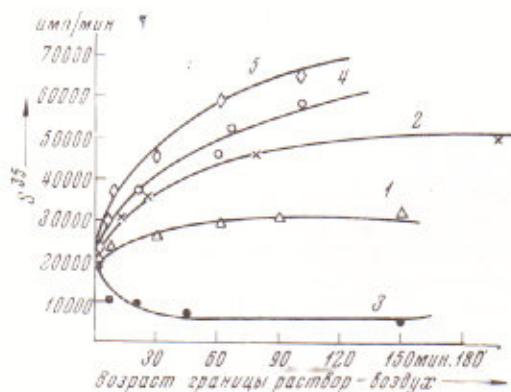


Рис. 1. Изменение радиоактивности границы раствор — воздух во времени. Бутилксантогенат калия 44 мг/л, сульфат меди — 29,4 мг/л; 1 — только ксантогенат, свежий раствор; 2 — свежий раствор; 3 — возраст раствора 30 мин.; 4 — ОПСБ, 41,4 мг/л, возраст раствора 30 мин.; 5 — ОП-10, 20 мг/л, возраст раствора 30 мин.

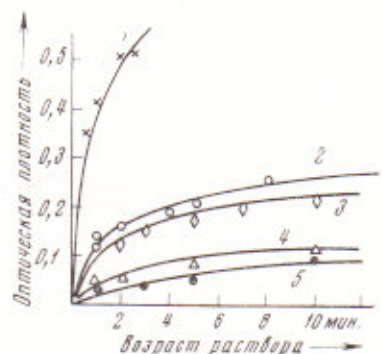


Рис. 2. Влияние п.а.в. на изменение оптической плотности растворов бутилксантогената калия (35 мг/л) и сульфата меди (23,4 мг/л). 1 — без п.а.в.; 2 — сосновое масло 14,4 мг/л; 3 — ОПСБ, 20,7 мг/л; 4 — ОП-7, 7,95 мг/л, 5 — ДС-10, 6,6 мг/л

сульфатом меди, п.а.в. ОПСБ и ОП-10 (кривые 4 и 5, рис. 1) — приводит к интенсивному закреплению продуктов реакции на границе раствор — воздух и при большом возрасте раствора.

Таким образом, характер закрепления продуктов реакции ксантогената с солью меди на границе раствор — воздух существенно зависит от свойств образующейся в объеме раствора коллоидной системы.

Скорость образования в объеме раствора бутилксантогената меди оценивалась нами по изменению во времени оптической плотности раствора. В соответствии с произведением растворимости бутилксантогената меди ($4,7 \cdot 10^{-20}$) реакция протекает с высокой скоростью (кривая 1, рис. 2). Оптическая плотность быстро растет, что характеризует рост коллоидных частиц во времени. Предварительное введение в раствор п.а.в. — соснового масла, ОПСБ, ОП-7, ДС-10 — существенно изменяет скорость роста частиц (кривые 2—5, рис. 2). В этих условиях оптическая плотность раствора растет во времени значительно медленнее, т. е. в присутствии п.а.в. замедляется рост частиц — продуктов реакции. Наибольшее влияние оказывают оксигетилированные соединения ОП-7 и ДС-10 — достаточно 6—8 мг/л этих соединений, чтобы резко замедлить рост частиц бутилксантогената меди (кривые 4 и 5, рис. 2).

Сравнение экспериментальных данных по изменению оптической плотности растворов и по изменению радиоактивности растворов во времени показывает, что на закрепление коллоидных частиц на границе раствор — воздух определяющее влияние оказывает дисперсность образующихся коллоидных частиц. Более крупные продукты реакции ксантогената и меди не закрепляются на границе раствор — воздух, они уходят из поверхностного слоя раствора, чем и обусловлено снижение определяемой радиоактивности раствора. В присутствии п.а.в., замедляющих рост продуктов реакции, благодаря высокой дисперсности коллоидной системы идет интенсив-

ное образование пленки из коллоидных частиц на границе раствор — воздух.

Таково же действие п.а.в. на образование пленки на границе раствор — воздух и в суспензии халькопирита (рис. 3). При введении в суспензию бутилксантогената калия и сульфата меди даже в свежесозданных растворах повышение радиоактивности границы жидкая фаза — воздух весьма незначительно (кривая 1, рис. 3). При возрасте суспензии 60 мин. радиоактивность не изменяется в течение длительного времени, т. е. в этих

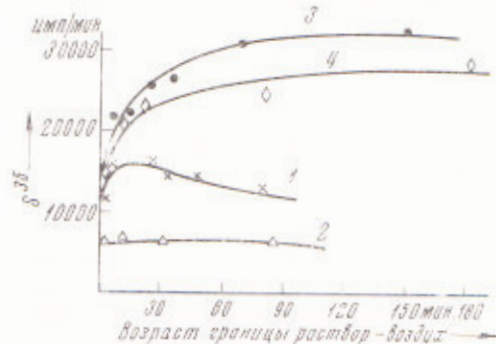


Рис. 3. Изменение радиоактивности жидкая фаза суспензии халькопирита — воздух в присутствии бутилксантогената калия (44 мг/л) и сульфата меди (29,4 мг/л). 1 — возраст суспензии 1 мин; 2 — 60 мин; 3 — ОП-10 20 мг/л, возраст суспензии 1 мин; 4 — ОП-10 20 мг/л, 60 мин.

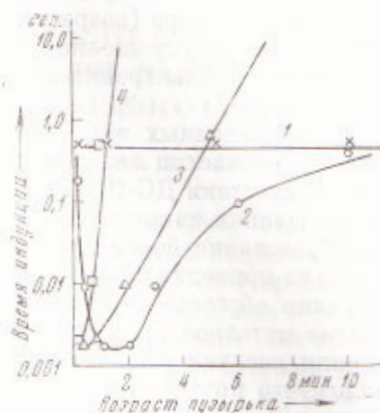


Рис. 4. Влияние ДС-10 на изменение времени индукции при прилипании халькопирита ($-0,25 \pm 0,21$ мм). Бутилксантогенат калия 35 мг/л, сульфат меди 23,4 мг/л; pH 6,48. 1 — без ДС-10; 2 — ДС-10, 0,5 мг/л; 3 — ДС-10, 2,5 мг/л; 4 — ДС-10, 5 мг/л

условиях практически отсутствует образование пленки на границе жидкая фаза — воздух (кривая 2, рис. 3). Если же в суспензию халькопирита предварительно введен ОП-10, образование пленки идет с большой скоростью как в свежесозданном растворе (кривая 3, рис. 3), так и при большом его возрасте — 60 мин. (кривая 4, рис. 3).

Предварительное введение ОП-10 в суспензию приводит, по нашим экспериментальным данным, к некоторому уменьшению закрепления ксантогената на поверхности частиц халькопирита, что, по-видимому, определяется более высокой дисперсностью коллоидных продуктов реакции и меньшим их механическим осаждением на поверхности минерала.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что регулирование скорости реакций в жидкой фазе и тем самым дисперсности образуемых коллоидных частиц является важным фактором, в значительной мере определяющим свойства обеих межфазовых границ. Механизм закрепления коллоидных продуктов реакции рассматривался в отдельных случаях⁽³⁾, но его нельзя считать достаточно изученным, и это явление нуждается в дальнейшем исследовании.

На рис. 4 показано изменение времени индукции при прилипании частиц халькопирита к воздушному пузырьку в зависимости от возраста воздушного пузырька. Время индукции в дистиллированной воде для халькопирита крупностью $-0,25 \pm 0,21$ мм равно 0,5—1 сек. В присутствии коллоидного раствора бутилксантогената меди оно также равно 0,5—1 сек., т. е. введение бутилксантогената меди не способствует уменьшению времени индукции при прилипании (кривая 1, рис. 4). Если предварительно в раствор вводится ДС-10, кинетика прилипания существенно меняется — наблюдается четко выраженная зависимость времени индукции от возраста

та воздушного пузырька (кривая 2, рис. 4). При малой концентрации ДС-10 (0,5 мг/л) кривая время индукции — возраст пузырька имеет минимум при возрасте пузырька 1—2 мин., время индукции составляет тысячные доли секунды, т. е. уменьшается на 2—3 порядка. С дальнейшим увеличением возраста пузырька наступает резкое замедление прилипания. Еще с большей скоростью идет изменение свойств воздушного пузырька при концентрациях ДС-10 2,5 и 5 мг/л (кривые 3 и 4, рис. 4). Прилипание частиц халькопирита за тысячные доли секунды происходит при минимальном возрасте воздушного пузырька, который может быть отмечен в контактном приборе (возраст 20—30 сек.). С увеличением возраста пузырька наблюдается ухудшение прилипания, идущее с тем большей скоростью, чем больше концентрация предварительно введенного в коллоидный раствор ДС-10.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что ускорение прилипания частиц халькопирита к воздушному пузырьку малого возраста в присутствии ДС-10 и бутилксантогената меди сопровождается образованием пленки из коллоидных частиц на поверхности воздушного пузырька. Образование более плотной пленки при длительном выдерживании пузырька приводит к резкому ухудшению прилипания.

Таким образом, изученные п.а.в., способствующие сохранению ксантогенатов металлов в течение длительного времени в высокодисперсном состоянии, создают возможность флотации халькопирита ксантогенатами металлов, что подтверждается опытами флотации и согласуется с данными исследователей, осуществлявших флотацию ксантогенатами металлов в присутствии пенообразователей (*).

Отсюда вытекает новая сторона действия п.а.в., в частности, пенообразователей во флотационном процессе — регулирование дисперсности продуктов реакции ксантогенатов с катионами металлов и тем самым создание условий для образования пленок на поверхности воздушных пузырьков, способствующих ускорению прилипания.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
Москва

Поступило
30 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

* М. А. Эйгелес, М. Л. Волова и др., ДАН, 147, № 1, 166 (1962). ² М. А. Эйгелес, М. Л. Волова, ДАН, 160, № 4, 883 (1965). ³ С. Г. Мокрушин, М. И. Милюткина, Колл. журн., 15, № 3, 242 (1953). ⁴ М. Е. Лигец, Цветные металлы, № 5, 7 (1945); О. С. Богданов, А. К. Подиен и др., Вопросы теории и технологии флотации, Л., 1959, стр. 114.