

В. И. КЛАССЕН, Л. А. ЮРКОВА, В. Я. ЦУЦУЛЬКОВСКИЙ

К МЕХАНИЗМУ ДЕЙСТВИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 VIII 1971)

При флотации находят широкое применение неполярные углеводородные масла. Их действие весьма специфично и связано в основном с избирательной гидрофобизацией поверхности частиц минералов и повышением прочности закрепления частиц на границе раздела жидкость — газ ⁽¹⁾. Попытки объяснить различие флотационных свойств отдельных углеводородов обычно сводятся к рассмотрению некоторых физических свойств данных веществ (молекулярный вес, вязкость, летучесть паров и т. д.) ^(2, 3). Но общей схемы действия подобных реагентов пока нет, что затрудняет выбор оптимальных реагентных режимов флотации.

Ранее отмечалось, что на флотационное действие неполярных реагентов может влиять их коллоидное растворение (солюбилизация) в растворах мыл ⁽⁴⁻⁶⁾. Однако действительная роль солюбилизации при флотации не была выявлена экспериментально.

Известно, что солюбилизация определяется гидрофильно-липофильным балансом молекул мыл и химическим составом и строением молекул углеводорода ⁽⁵⁻⁷⁾. Из испытанных нами неполярных веществ наибольшей способностью солюбилизироваться обладает ароматический углеводород (α -метилнафталин), несколько меньшей — нафтеновый (декалин), наиболее низкой — парафиновые углеводороды, представленные жидкими парафинами со средней молекулярной массой 145.

Изучение адсорбции олеата натрия при 22° С на фторкарбонат — апатите Кингисеппского месторождения методом и.к. спектроскопии в присутствии углеводородов выявило увеличение его адсорбционной активности (усиление интенсивности колебания полос поглощения). Характер адсорбции не изменился — в спектре отмечены полосы поглощения, характерные для олеата натрия (1540, 1575 см⁻¹), свидетельствующие о хемосорбции собирателя и о физической адсорбции группы COO⁻ в ее ионной форме ⁽⁸⁾. Кроме того, присутствуют полосы поглощения в области 1600 см⁻¹, характерные для и.к. спектра аполярных реагентов, причем отмывка и центрифугирование адсорбента — порошка не приводят к исчезновению соответствующих полос и.к. спектра. Это, по-видимому, является следствием образования достаточно прочного молекулярного комплекса углеводорода с олеатом натрия. При этом изменение интенсивности полос поглощения олеата натрия в присутствии углеводородов находится в прямой зависимости от солюбилизации углеводородов в растворах мыл.

Определение адсорбции углеводородов по их остаточной концентрации в растворе методом экстракции ⁽⁹⁾ показало, что в присутствии оптимально малой концентрации олеата натрия адсорбция углеводорода резко возрастает (рис. 1а). При этом адсорбция различных углеводородов находится в прямой зависимости от их солюбилизации в растворах мыл. Это особенно заметно при сравнении адсорбции α -метилнафталина и жидких парафинов. Десорбция углеводородов с поверхности минерала путем длительной отмывки дистиллированной водой (при 22°) показала, что при этом легче удаляются менее солюбилизируемые жидкие парафины, хотя и они практически отмечаются только на 30% (рис. 1б).

Изучение влияния солюбилизации на флотационное разделение минералов показало, что флотируемость фторкарбонатапатита изменяется симбатно со степенью солюбилизации углеводородов в мицеллах мыла (рис. 2а). Пенегасящий же эффект действия углеводородов находится в обратной зависимости от степени их солюбилизации. Многообразие этих форм взаимодействия можно представить в виде непрерывного ряда,

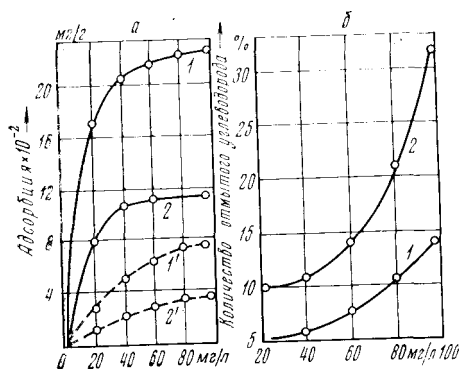


Рис. 1

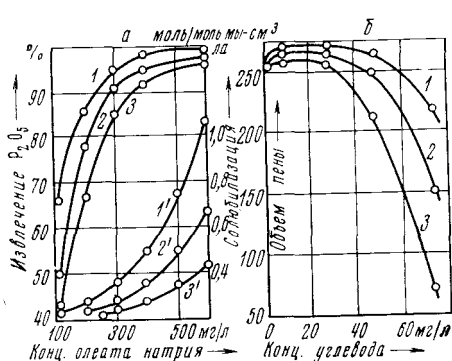


Рис. 2

Рис. 1. Адсорбция (а) и десорбция (б) углеводородов на фосфате. 1 — α -метилнафталин; 2 — фракция жирных парафинов; 1, 2 — в присутствии олеата натрия; 1', 2' — без олеата натрия. Концентрация олеата натрия — 30 мг/л

Рис. 2. Влияние солюбилизации на флотационные (а) и пенообразующие (б) свойства сочетания мыло — углеводород. а — олеат натрия : углеводород 1 : 0,3; б — концентрация олеата натрия 200 мг/л. а — флотационная активность углеводородов (1, 2, 3) и их солюбилизующая способность (1', 2', 3') в зависимости от концентрации олеата натрия. б — зависимость пенообразования от концентрации углеводородов. 1, 1' — α -метилнафталин, 2, 2' — декалин, 3, 3' — фракция жидких парафинов

крайними точками которого являются мицелла, ненасыщенная солюбилизующим углеводородом, и макрокапля углеводорода, покрытая адсорбционным слоем молекул мыла. Эти формы имеют различные флотационные свойства. Оптимальной для флотации формой является, очевидно,

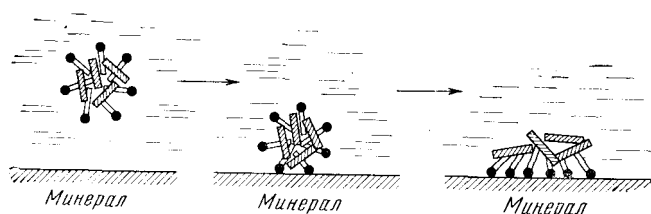


Рис. 3. Схема закрепления солюмицеллы на минеральной поверхности

некая «солюмицелла». В этом случае вероятен следующий механизм закрепления реагентов. Вначале солюмицелла соприкасается с поверхностью минерала и закрепляется на ней в основном хемосорбцией полярных групп мыла. Затем к поверхности приближаются и закрепляются на ней более отдаленные молекулы (ионы) мыла солюмицеллы и она (солюмицелла) разворачивается на поверхности с обнажением углеводородных цепей и молекул углеводорода, усиливающих гидрофобизацию твердых поверхностей (рис. 3).

Адсорбционная активность и прочность закрепления в этом случае повышается вследствие уменьшения гидратации комплекса из-за изменения его гидрофильно-липофильного баланса (¹⁰). Повышение гидрофобности наружной обкладки адсорбционного слоя содействует флотации, увеличивая вероятность прикрепления частиц к пузырькам воздуха.

При применении слабо солюбилизирующих углеводов основной формой их нахождения в пене являются эмульсионные капельки. Флотационная активность при этом значительно слабее: закрепляясь лишь на небольшой части минеральной поверхности, капельки не дегидратируют ее столь эффективно, как в случае смешанных адсорбционных слоев солюмицелл.

При возникновении на поверхности пузырька воздуха адсорбционного слоя, образованного солюмицеллами, происходит стабилизация пузырька за счет надстраивания углеводородных радикалов мыла молекулами углеводорода (вторичная адсорбция), что увеличивает гидратацию пузырька, т. е. его прочность. При закреплении на пузырьке воздуха слабосолюбилизованных сочетаний мыло-углеводород в виде эмульсионных капелек происходит растекание углеводорода по поверхности пузырька (омасливание), что снижает гидратацию и вызывает коалесценцию пузырьков, т. е. гашение пены.

Из рис. 2б видно, что при концентрациях углеводорода, превышающих их равновесную солюбилизацию в растворах мыла, происходит резкое снижение объема двухфазных пен.

Проведенные опыты свидетельствуют о значении солюбилизации во флотационном действии аполярных углеводов. Для флотации наиболее полезны те сочетания поверхностноактивных и нерастворимых в воде собирателей, которые максимально склонны к солюбилизации. При этом должно соблюдаться оптимальное для солюбилизации соотношение количества мыла и углеводорода.

Поступило
27 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Классен, В. А. Мокроусов, Введение в теорию флотации, Изд. Ц. М., 1959. ² В. И. Классен, Флотация углей, 1961. ³ В. А. Глембоцкий, Г. М. Дмитриева, М. М. Сорокин, Аполярные реагенты и их действие при флотации, М., 1968. ⁴ В. И. Классен, П. А. Усачев, Сборн. Обогащение полезных ископаемых Кольского полуострова, «Наука», 1966. ⁵ З. Н. Маркина, К. А. Поспелова, П. А. Ребиндер, Тр. III Всесоюзн. конф. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 410; З. Н. Маркина, П. А. Ребиндер, ДАН, **109**, № 6, 1156 (1956). ⁶ П. А. Ребиндер, З. Н. Маркина, там же. ⁷ П. А. Демченко, А. В. Думанский, ДАН, **134**, № 2, 374 (1960). ⁸ Р. Г. Кнубовец, В. Т. Гнеденкова, Тр. Гос. н.-и. инст. горно-хим. сырья, **2**, 170 (1969). ⁹ Ю. Лурье, Унифицированные методы анализа сточных и природных вод, М., 1970. ¹⁰ А. Б. Таубман, С. И. Бурштейн, Колл. журн., **20**, 5, 183 (1958).