Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА МИНЕРАЛАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕЧЕНОГО C^{14} ПОЛИМЕРА

С. И. Горловский, П. С. Сергеева

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) является весьма эффективным высокомолекулярным подавителем флотации. Особенности депрессирующего и коагулирующего действия на флотоактивные силикаты обеспечили применение КМЦ на всех медно-никелевых обогатительных фабриках Северо-Запада СССР [1—3]. Как показало изучение действия этого полимера, электростатические силы существенно, по-видимому, сказываются на закреплении КМЦ на минералах. Так, с понижением степени замещения полимера повышается его активность [2, 4, 5], снижается содержание анионных групп КМЦ и, соответственно, ее заряд. При изучении влияния pH на сорбцию КМЦ пирротином и тальком отмечено, что падение сорбции с повышением pH объясняется повышением содержания ионной формы полимера, заряда молекул и ассоциатов молекул полимера и соответствующим увеличением сил электростатического отталкивания [4—5]. Однако учитывая существенную полидисперсность производных целлюлозы, можно предположить, что только часть из входящих в состав КМЦ соединений способна сорбироваться на поверхности минералов в слабокислой и щелочной средах. Это можно определить, используя «меченный» углеродом C^{14} реагент.

Существующие методы синтеза макроколичеств немеченой КМЦ оказались непригодны. Разработанная нами методика синтеза меченной углеродом C^{14} КМЦ со средней степенью замещения 55 и степенью полимеризации около 500 основана на получении КМЦ из нерадиоактивного полимера с низкой степенью замещения, а не из целлюлозы, как это обычно принято *. Навеску карбоксиметилцеллюлозы (100 вес. ча-

* Получение меченой КМЦ и изучение ее действия проведены нами в лаборатории физико-химических исследований и флото-реагентов института Механобр.

стей) со степенью замещения 31,8 и степенью полимеризации 500 растирали в ступке с 218 вес. частями 20%-ного раствора едкого натра. В набухшую в щелочи и тщательно растертую КМЦ небольшими порциями в течение 10 *мин* добавляли 108 вес. частей натриевой соли, меченной углеродом C^{14} монохлоруксусной кислоты. Затем массу переносили в плотно закрытый реакционный сосуд, который выдерживали в термостате при 20°С в течение 4 *ч*. Полученный меченый образец КМЦ, представляющий собой гелеобразную массу, многократно отмывали 96%-ным спиртом от радиоактивных низкомолекулярных продуктов. Спирт отделяли декантацией. Затем образец растирали в ступке в 96%-ном спирте, после чего суспензию переносили на полотняный фильтр, где многократно промывали 80%-ным этиловым спиртом до практически полного исчезновения радиоактивных продуктов в фильтрате. После промывки меченую КМЦ высушивали на воздухе, и ее водные растворы, полученные с добавлением эквивалентных количеств едкого натра, использовали в опытах. Количество закрепленного меченого полимера определяли непосредственно на минералах с помощью жидкостных сцинтилляционных счетчиков внутреннего наполнения по известной методике [6].

Методика опытов следующая. К суспензии минерала (при Т : Ж = 1 : 8) добавляли меченую КМЦ (1500 *г/т*). После перемешивания в течение 10 *мин* минерал отделяли и использовали для определения сорбированной на нем КМЦ. К полученному после первого опыта раствору добавляли вторую навеску минерала в количестве, обеспечивающем получение суспензии с Т : Ж = 1 : 8. После перемешивания в течение 10 *мин* вторую навеску минерала отделяли и использовали для определения сорбированной на ней КМЦ, а в декантат вводили третью навеску минерала при Т : Ж = 1 : 8 и т. д.

Сорбция КМЦ, $г/см^2 \cdot 10^{-9}$

Номер опыта	Тальк	Тальк	«Пирротин» *	«Пирротин»	Халькопирит
	pH = 5,7	pH = 8,5	pH = 5,7	pH = 8,5	pH = 5,7
1	2	3	4	5	6
1	98,8	62,1	103,2	70,3	97,2
2	162,7	85,8	183,7	92,2	195,0
3	170,0	85,2	195,0	90,4	193,3
4	198,5	85,2	187,0	91,5	184,2
5	37,5	85,2	173,0	90,7	193,1

* «Пирротин» содержал 60—70% пирротина, 15—20% пентландита и 3—6% халькопирита. С учетом больших размеров молекул полимеров при расчетах использованы значения удельных поверхностей, замеренных методом протекания газа при малых давлениях (в режиме Кнудсена).

1	2	3	4	5	6
6	5,64	85,2	184,1	91,3	187,5
7	6,96	61,7	185,3	92,3	175,7
8	6,31	46,7	63,2	93,0	43,1
9	3,98	34,3	37,3	94,1	10,3
10	9,62	20,3	7,95	87,3	6,5
11	6,96	20,3	8,42	54,0	7,4
12	4,63	8,79	9,31	42,0	5,3
13	5,97	9,33	6,80	34,1	—
14	6,96	4,94	7,25	20,2	—
15	8,29	4,67	—	—	—

Как следует из приведенных данных, почти все фракции КМЦ, загружаемой в пульпу, способны сорбироваться на поверхности минералов. Таким образом, сорбция только незначительной части загруженной КМЦ обусловлена влиянием электростатических сил отталкивания, вызванных закреплением полимера на минерале и, как известно [4, 5], повышающих значения отрицательного ζ-потенциала. Кроме того, приведенные данные свидетельствуют о наличии в полимере фракций с различной способностью закрепления на минералах. Действительно, после того как в опыте 1 часть КМЦ сорбировалась на минерале и концентрация полимера в растворе, используемом в опыте 2, уменьшилась, сорбция полимера в опыте 2 не только не уменьшилась, но даже возросла. Несмотря на снижение концентрации КМЦ в растворе, идущем на опыт 3, сорбция полимера возросла и в этом опыте и т. д.

Как известно, в первую очередь на поверхности сорбируются более высокомолекулярные продукты и, соответственно, мицеллы и ассоциаты молекул. При закреплении на поверхности мицелл и ассоциатов должна происходить меньшая «удельная нейтрализация» карбоксильных групп КМЦ за счет их химического взаимодействия с катионами поверхности минерала. В силу этого, а также стерических факторов, адсорбция более высокомолекулярных продуктов должна привести к получению более высокого отрицательного заряда минерала и, соответственно, самоограничение сорбции должно наступать при меньшем ее значении. В таком случае в первом опыте основная часть сорбированного материала была представлена, по-видимому, наиболее высокомолекулярной фракцией КМЦ. Удаление этой фракции из раствора приводило к возрастанию адсорбции более низкомолекулярных продуктов, так как снижалось действие факторов, вызывающих самоограничение адсорбции. Удаление второй фракции в третьем опыте приводило к аналогичному положению, и так до тех пор, пока не начинало резко сказываться падение концентрации КМЦ в растворе.

По-видимому, для сульфидных минералов большая по сравнению с тальком сорбция КМЦ объясняется переходом в водную фазу ионов меди и железа, как известно [4], «сшивающих» молекулы КМЦ и, соответственно, понижающих заряд последних.

Таким образом, при применении карбоксиметилцеллюлозы в процессах обогащения электростатические силы оказывают существенное влияние на закрепление этого полимера на минералах, что приводит к самоограничению сорбции. Такое явление, по-видимому, характерно и для других ионогенных водорастворимых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванеев И. И., Горловский С. И., Зашихин Н. В. Способ флотационного обогащения медно-никелевых руд. Бюлл. изобр., 1957, № 12, № 110039.
2. Ванеев И. И. и др. О применении высокомолекулярных соединений при флотации несульфидных минералов. Тр. V научно-технич. сессии ин-та Механобр. 1967, т. 1.
3. Горловский С. И. О теории и практике применения полимеров при обогащении руд цветных металлов. Обогащение руд, 1961, № 5.
4. Горловский С. И. Изыскание высокомолекулярных органических депрессоров и изучение особенностей их действия как флотационных реагентов. Автореф. канд. дисс. Механобр, 1964.
5. Ванеев И. И. Разработка условий повышения качества сульфидных медно-никелевых руд с применением органических депрессоров. Автореф. канд. дисс. Механобр, 1963.
6. Михайлова Н. С., Хайнман В. Я., Янис Н. А. Применение жидкостных сцинтилляционных счетчиков при исследовании взаимодействия реагентов с минералами. Тр. ин-та Механобр. 1961, вып. 128.