Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени Горного института, том XV—XVI, 1949

III. Металлургия и обогащение

О характере флотационного взаимодействия олеиновой кислоты и вольфрамита

Доц. Д. С. Емельянов

Одним из основных вопросов теории флотации является вопрос о характере взаимодействия реагента-коллектора с поверхностью флотируемого минерала.

Согласно представлениям сторонников так называемой химической теории флотации, флотационный реагент-коллектор в случае флотации полярных (окисленных) минералов реагирует с поверхностью минерала непосредственно, а в случае флотации сульфидов коллектор реагирует с продуктами полного окисления (2) или полуокисления (1) поверхности минералов.

С этой точки зрения, как нам кажется, значительный интерес должны представлять исследования вопроса о взаимодействии коллектора с поверхностью таких стойких минералов, какими являются вольфрамиты.

Ниже приводятся некоторые наблюдения, сделанные при проведении опытов флотации гюбнерита и вольфрамита в присутствии олеиновой кислоты и олеата натрия. М. Рей (3) нашел, что при флотации малахита олеатом натрия действительным коллектором является не олеат, а олеиновая кислота. При этом он основывается на гидролизе олеата в растворе на кислоту и щелочь. Так как кислота извлекается (связывается) минералом, то все новые и новые порции мыла подвергаются гидролизу и раствор становится более щелочным. Это представление М. Рей подтверждается следующими наблюдениями.

К раствору олеата натрия он добавлял порошок малахита, в результате чего концентрация ионов водорода в растворе повышалась в одном случае от pH = 8,8 до pH = 9,0 и в другом от pH = 9,4 до 9,7. При этом, если тот же образец малахита прибавлялся к раствору натрия, то pH понижался от 8,2 до 7,6. Следовательно, как утверждает автор, возрастание pH в растворе не может быть приписано щелочной составляющей употребленного малахита. Этот вывод находится в согласии с наблюдениями Таггарта (4, 5) и его соавторов, которые нашли, что при флотации ксантатами щелочной ион остается в растворе.

В нашей работе при флотации гюбнерита и вольфрамита олеатом натрия после агитации раствора олеата натрия с минералом pH не повышается, а понижается. Однако из этого еще нельзя сделать противоположного вывода, что минерал извлекает из раствора недиссоциированные молекулы мыла.

Более вероятным нам кажется представление, согласно котором с поверхностью минерала в первоначальной стадии реагирует ацильны ион — $C_n H_{2n-1}$ — COO, который одинаков и для мыла и для кислоты. С это точки зрения постановка вопроса о том, что извлекается минералом и

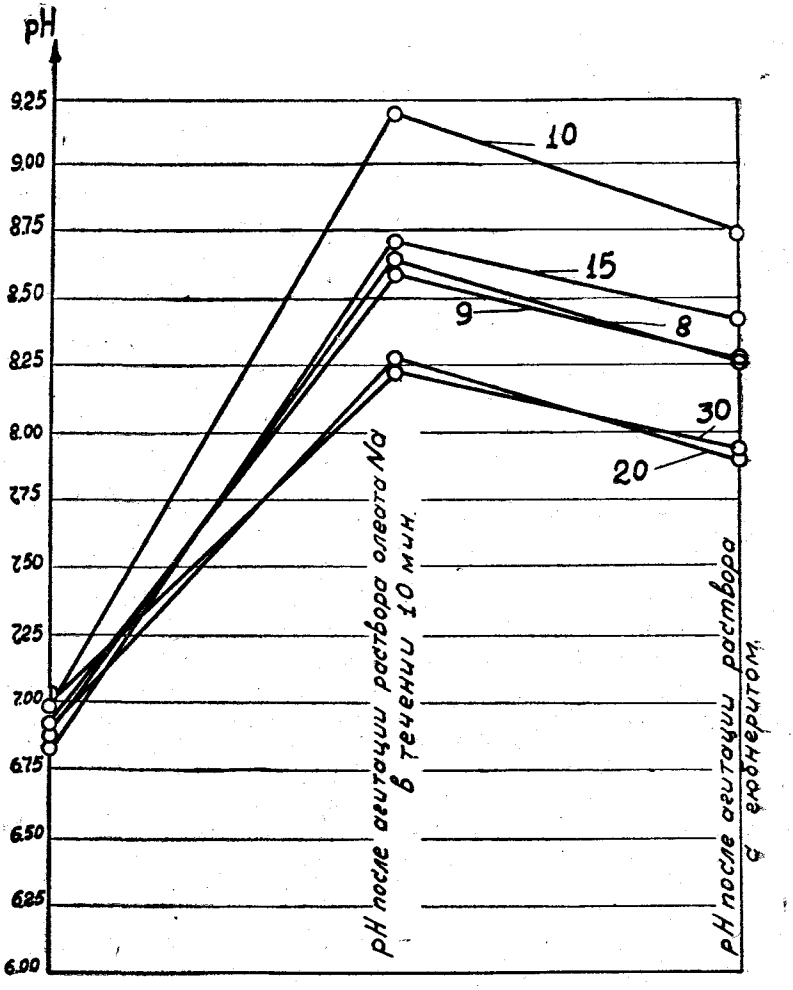


Рис. 1. Изменение pH от продолжительности агитации гюбнерита в растворе Na — олеата (цифры на кривых указывают продолжительность агитации гюбнерита в растворе Na — олеата в минутах).

раствора — мыло или кислота, не совсем правильна. Однако, если рассматр вать дальнейшие стадии процесса флотации окисленного минерала жирны кислотами или их мылами, то автор данной статьи придерживается м ния, что вокруг мономолекулярного слоя металлического мыла $Mn(C_nH_{2n-1}COO)_2$ на поверхности минерала создается пленка недиссоции ванной жирной кислоты.

Таким образом из раствора минералом, повидимому, извлекается как ацильный ион жирной кислоты или ее мыла, так и недиссоциированная жирная кислота.

Подтверждением того, что при флотации гюбнерита и вольфрамита в растворе олеата натрия pH понижается, а не повышается, служит большое количество опытов, проведенных нами с гюбнеритом и вольфрамитом.

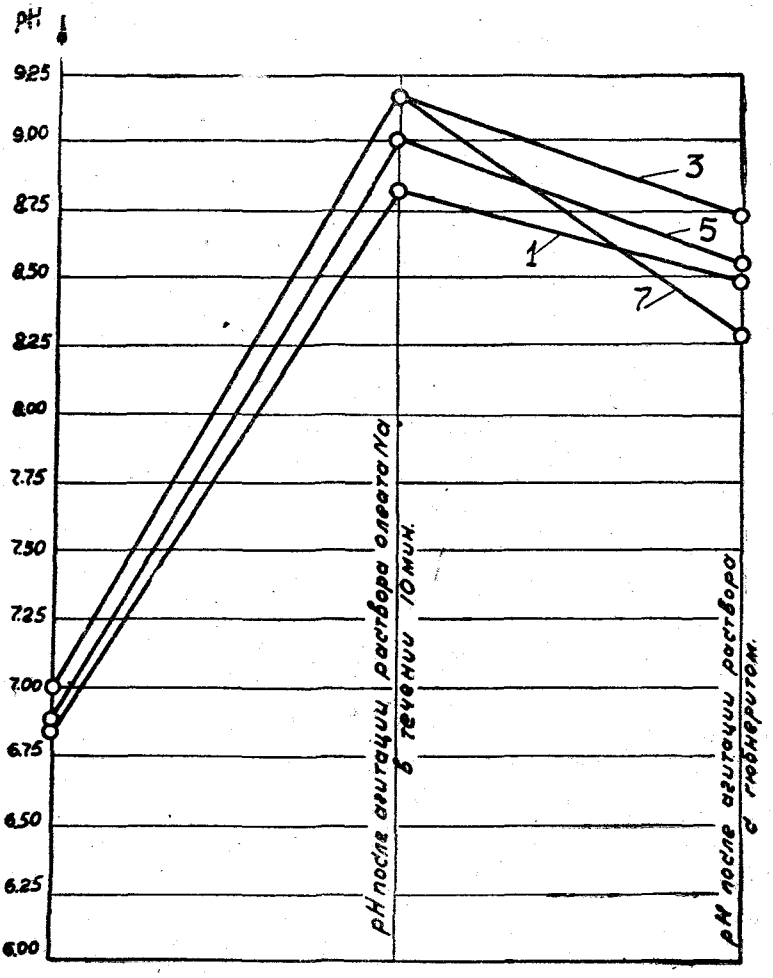


Рис. 2. Изменение pH от продолжительности агитации гюбнерита в растворе Na — олеата (цифры на кривых указывают продолжительность агитации гюбнерита в растворе Na — олеата в минутах).

Опыты проводились в стеклянном стакане, в котором производилась агитация целлулоидной мешалкой от машины МС. Отношение Т : Ж = 1 : 4.

Олеат натрия давался в виде водного раствора. Замеры pH производились с помощью потенциометра системы „ЦНИЛКИП". pH воды всегда замерялась после 10-минутной агитации.

Расход олеата натрия — 5,6 кг на тонну минерала.

Результаты изменений pH в зависимости от различного времени агитации раствора олеата натрия с гюбнеритом — 100 меш показаны на рисун-

ках 1 и 2. То же самое для белухинского вольфрамита —100 меш показан на рисунках 3 и 4.

Рисунки 1, 2, 3 и 4 убедительно показывают, что в результате поглощения гюбнеритом коллектора щелочность раствора олеата натрия во всех случаях понижается.

Этот вывод кажется странным, если вспомнить, что щелочные мыла высших жирных кислот в водных растворах всегда подвергаются гидролитическому расщеплению, в результате чего растворы мыл всегда дают щелочную реакцию.

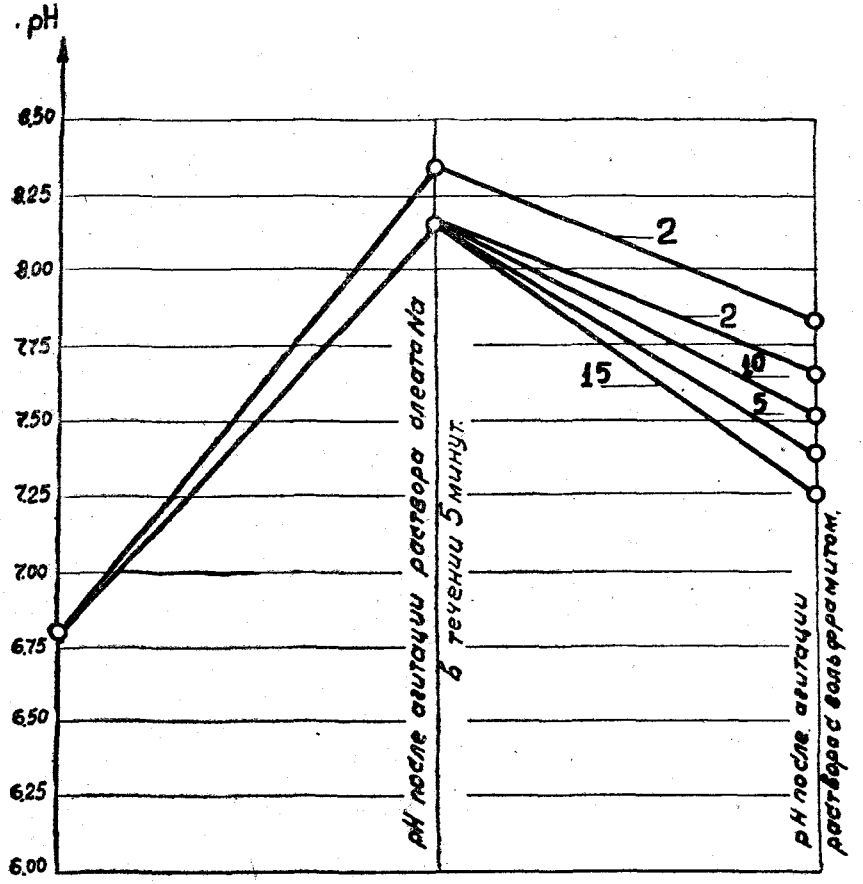


Рис. 3. Изменение pH от продолжительности агитации вольфрамита в растворе Na — олеата (цифры на кривых указывают продолжительность агитации вольфрамита в растворе Na — олеата в минутах).

Реакцию, происходящую в водном растворе Na — олеата до введения туда минерала, можно представить в следующем виде:

$$C_n H_{2n-1} COONa + HOH \rightleftarrows C_n H_{2n-1} COOH + Na\,OH$$

Вследствие гидролиза (уравнение 1) щелочность раствора повышается, что и наблюдалось во всех случаях (см. восходящую часть кривых рис. 1—4).

При погружении же в водный раствор Na — олеата минерального порошка вольфрамита или гюбнерита щелочной ион Na, повидимому, находится в равновесии не с гидроксилом, а с WO_4.

Для гюбнерита это можно суммарно представить следующим уравнением:

$$MnWO_4 + 2C_nH_{2n-1}COONa + HOH \rightarrow Mn(C_nH_{2n-1}COO)_2 + Na_2WO_4 + H_2O \quad (2)$$

или для вольфрамита:

$$FeWO_4 + 2C_nH_{2n-1}COONa + HOH \rightarrow Fe(C_nH_{2n-1}COO)_2 + Na_2WO_4 + H_2O \quad (3)$$

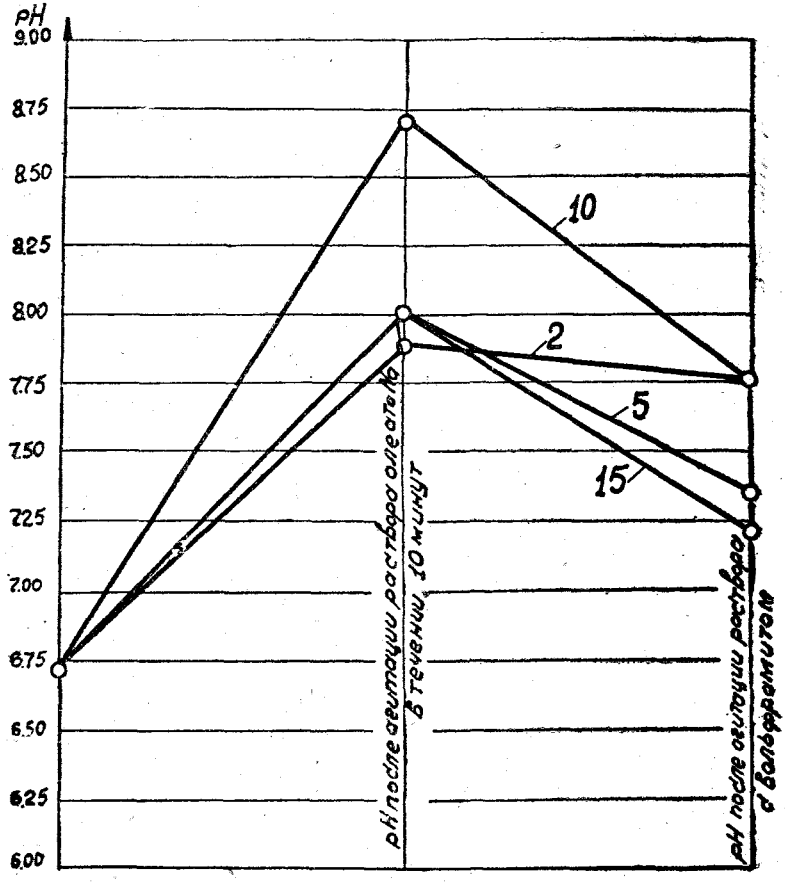


Рис. 4. Изменение pH от продолжительности агитации вольфрамита в растворе Na — олеата (цифры на кривых указывают продолжительность агитации вольфрамита в растворе Na — олеата в минутах).

Таким образом, в результате связывания все новых и новых порций жирной кислоты с поверхностью минерала, в растворе не происходит накопления NaOH согласно уравнению (1), а, вероятно, накопляется вольфрамат натрия Na_2WO_4. Больше того, вследствие уменьшения олеиновой кислоты в растворе и реакций, происходящих по уравнениям (2) и (3), pH раствора понижается.

Вышеизложенное позволяет сделать вывод, что при флотации вольфрамита и гюбнерита в растворе олеата натрия pH раствора понижается

вследствие образования на поверхности минерала труднорастворимых соединений жирной кислоты. Из раствора, таким образом, поверхностью минерала извлекается ацильный ион жирной кислоты в результате обменной реакции между кислотой или ее мылом и поверхностью минерала.

Этот результат является подтверждением химической точки зрения на природу адсорбции. Однако образование на поверхности минерала мономолекулярного слоя олеиновой кислоты не обеспечивает удовлетворительной флотации вольфрамита. Переход вольфрамита в пену значительно облегчается флоккуляцией частичек минерала между собой. Роль флоккуляции особенно велика при флотации чистых минералов в присутствии олеиновой кислоты или её натриевого мыла.

Нами были поставлены опыты флотации отдельных классов гюбнерита: —80 + 100 меш и —100 меш. Эти классы были взяты нарочито, так как они резко отличаются в характеристике размеров зерен; в то время как в классе —80 + 100 меш материал является более крупным и однородным по размерам зерен (в пределах от 175 до 147 микрон), в классе —100 меш содержатся частички размером от 147 до 1—2 микрон. В последнем классе более 85% частичек менее 50 микрон.

Результаты флотации классов гюбнерита —80 + 100 меш и —100 меш приведены в табл. 1.

Таблица

Флотация гюбнерита крупностью —80 + 100 меш и —100 меш

Класс меш	Продукты	Выход, %		Суммарный расход реагентов кг/т	
		по фракциям	суммарный	олеиновая кислота	олеат натрия
—80 + 100	1	—	—	0,133	0,018
	2	46,95	46,95	0,266	0,036
	3	42,59	89,54	0,400	0,054
	4	9,36	98,90	0,533	0,072
	Остаток	1,10	100,0	—	—
—100	1	2,96	2,95	0,133	0,018
	2	39,42	42,38	0,265	0,36
	3	22,85	65,23	0,400	0,054
	4	28,54	93,77	0,533	0,072
	5	5,00	98,77	0,666	0,090
	Остаток	1,20	100,00	—	—

Из табл. 1 видно, что практически крупные и мелкие частицы флотируются одинаково успешно. Однако скорость флотации крупных частиц несколько выше, чем мелких. Для достижения одинаковых результатов флотации крупного и мелкого классов при флотации последнего требуется больший расход реагентов.

Основная причина разницы, видимо, объясняется различием в процессе флоккуляции частиц разного размера в присутствии олеиновой кислоты.

Роль флоккуляции при флотации гюбнерита олеиновой кислоты. Таблица 1 может служить подтверждением вышеизложенного мнения, что при флотации чистого минерала большую роль играет флоккуляция.

Сравнивая приведенные в таблице 1 результаты, мы видим, что в случае флотации крупных частиц (—80 + 100 меш) при первой дозе реагента

флотации не наблюдается, а при второй дозе происходит резкое улучшение флотации. Это, по нашему мнению, могло иметь место по одной из двух причин: или благодаря наступлению изоэлектрического состояния, вызвавшего усиленную флоккуляцию частиц, или благодаря образованию полимолекулярного слоя олеиновой кислоты на поверхности минералов, что также вызвало флоккуляцию. В последнем случае флоккуляция, вероятно, происходит по той же причине, что и коалесценция эмульгированных веществ, т. е. по причине понижения свободной поверхностной энергии вследствие образования более крупных агрегатов, обладающих меньшей поверхностью по сравнению с мелкими частицами.

Автор склонен считать, что в данном случае флоккуляция происходит вследствие образования полимолекулярного слоя олеиновой кислоты. Это предположение может быть подтверждено следующим расчетом, показывающим, что потребное для удовлетворительной флотации количество олеиновой кислоты значительно превосходит количество, необходимое для образования мономолекулярного слоя.

Принимая, что частицы минерала имеют шарообразную (или кубическую) форму со средним диаметром зерен (или ребром куба) d, общую поверхность минерального порошка найдем по следующей формуле:

$$S_{об} = 4\pi r^2 \cdot n = \pi d^2 \cdot n, \tag{4}$$

где n — число частиц минерала, которое равно

$$n = \frac{Q}{q} = \frac{6Q}{\pi d^3 \cdot \delta}, \tag{5}$$

где Q — общий вес минерального порошка;

q — вес одной частицы минерала;

δ — удельный вес минерала.

Подставляя значение из уравнения (5), уравнение (4) можно написать так

$$S_{об} = \frac{\pi d^2 \cdot 6 \cdot Q}{\pi d^3 \cdot \delta} = \frac{6Q}{d \cdot \delta}$$

или, подставляя значение удельного веса гюбнерита, найдем

$$S_{об} = \frac{6 \cdot Q}{d \cdot 7{,}3} = 0{,}822\, Q \cdot d^{-1}. \tag{6}$$

Пользуясь формулой (6), найдем свободную поверхность для одного грамма минерального порошка. Средний размер зерна равен

$$d = \frac{0{,}175 + 0{,}147}{2} = 0{,}161 \text{ мм}$$

(0, 175 и 0,147 мм — пределы, соответствующие −80 + 100 меш).

$$S_{об} = 0{\cdot}822\, Q \cdot d^{-1} = \frac{0{,}822 \cdot 1 \cdot 10}{0{,}161} = 51 \text{ см}^2.$$

Принимая свободную поверхность порошка в 1, 2 раза больше теоретически подсчитанной, расход олеиновой кислоты на образование мономолекулярного слоя найдем по формуле:

$$P = \frac{1{,}2 \cdot S_{об} M \cdot 1000}{S_r \cdot 6 \cdot 10^{23}}, \tag{7}$$

где $S_{об}$ — общая свободная поверхность порошка;

M — молекулярный вес олеиновой кислоты;

S_r — площадь сечения молекулы олеиновой кислоты; $6 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро.

Поперечное сечение молекулы олеиновой кислоты на основании р
бот Лангмюра, Адамса и Гаркинса (7) можно принять равным $25 \cdot 10^{-16}$ см
тогда

$$P = \frac{1 \cdot 2 \cdot S_{об} M \cdot 1000}{S_r \cdot 6 \cdot 10^{23}} = \frac{1{,}2 \cdot 51 \cdot 282 \cdot 1000}{25 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{23}} = \frac{1{,}2 \cdot 51 \cdot 282}{150 \cdot 10^4} = 0{,}0115 \text{ кг/т},$$

т. е. для образования мономолекулярного слоя олеиновой кислоты на п
верхности минерала необходимо только 0,0115 кг или 11,5 г/т.

На самом деле для удовлетворительной флотации гюбнерита нео
ходимо затратить олеиновой кислоты значительно больше (от 0,3 кг
и выше).

Исследования ряда авторов показали, что при флотации карбонато
необходимое количество олеиновой кислоты колеблется в пределах
0,3 до 1,2 кг/т. Таким образом, опыты флотации чистых минералов ол
иновой кислотой позволяют утверждать, что для удовлетворительной фл
тации необходимые количества жирной кислоты значительно превосход
количества, необходимые для образования мономолекулярного слоя ре
гента на поверхности минералов. Это может быть объяснено или образ
ванием полимолекулярных пленок на минералах, или необходимость
создания насыщенного раствора применяемого коллектора.

Ганзен (6) большие расходы жирных кислот при флотации окисле
ных руд объясняет необходимостью создания устойчивого равновеси
между металлическим мылом в растворе и на поверхности минерала. О
утверждает, что большая часть введенной жирной кислоты расходуетс
на получение надлежащей концентрации металлической соли применяемо
кислоты в воде. Это положение подтверждается тем фактом, что до н
чала флотации всегда необходимо ввести некоторое количество олеиново
кислоты.

Однако эти представления Ганзена трудно согласуются с несомне
ным фактом, что прибавление новых порций жирной кислоты уже за пр
делами насыщения раствора значительно ускоряет флотацию.

Этот факт легче объяснить, если допустить возможность образовани
полимолекулярного слоя кислоты на поверхности минералов.

Таггарт в статье о флотации неметаллических ископаемых (8) пише
что даже слабая ионизация высших жирных кислот достаточна для тог
чтобы между жирной кислотой и поверхностью минерала наступила реа
ция, в результате которой образуется водно-нерастворимое соединени
способствующее последующему покрытию маслом измененной поверхност
минерала.

Этот процесс омасливания, по нашему мнению, можно представит
следующим образом.

Вначале между ионизированной частью олеиновой кислоты и частичн
растворенным на поверхности минералом происходит обменная реакци
по уравнению:

$$MnWO_4 + 2\ (C_{17}H_{33}\ COO)^- + 2H^+ = Mn\,(C_{17}H_{33}\,COO)_2 + 2H^+ + WO_4^{--} \quad (8)$$

$$2H^+ + WO_4^{--} + H_2O = H_2WO_4 \cdot H_2O \quad (9)$$

В случае же присутствия в растворе олеата натрия или некоторо
количества других щелочных веществ, реакция (8), вероятно, будет пр
ходить по следующему уравнению:

$$Mn\,WO_4 + 2\,(C_{17}H_{33}\,COO)^- + 2Na^+ \rightarrow Mn\,(C_{17}H_{33}\,COO)_2 + Na_2\,WO_4$$

Таким образом, при химической реакции молекула олеиновой кислоты связывается с металлическим ионом минерала (Mn или Fe) так, что длинный углеводородный аполярный конец молекулы направлен в водную среду, что способствует прилипанию этих частиц к пузырькам воздуха. Процесс всплывания частиц на поверхность пульпы будет значительно облегчаться, если вокруг гидрофобной (масляной) поверхности минералов, благодаря вышеуказанной ориентации молекул, будет создана более „толстая" пленка из олеиновой кислоты. Эта пленка вызовет слипание (флоккуляцию) частиц в более крупные агрегаты, что облегчит их всплывание в пену. Это хорошо подтверждается сделанным автором наблюдением, что флотация с одним олеатом натрия проходит менее успешно, чем с одной олеиновой кислотой или со смесью олеата и кислоты, так как в случае флотации одним олеатом натрия в пульпе имеется очень небольшое количество неионизированной олеиновой кислоты, образующейся вследствие гидролиза.

Выводы. 1. Установлено, что при флотации вольфрамита и гюбнерита в растворе олеата натрия pH пульпы не повышается, а понижается.

Высказано предположение, что в результате связывания все новых и новых порций жирной кислоты с поверхностью минерала в одном растворе олеата натрия происходит накопление не $NaOH$, а Na_2WO_4, чем и объясняется понижение pH.

2. Высказано предположение, согласно которому поверхностью минерала извлекаются из раствора ацильный ион жирной кислоты в результате обменной реакции между кислотой или ее мылом и поверхностью минерала. Вокруг мономолекулярного слоя металлического мыла, образовавшегося в результате химической реакции на поверхности минерала, образуется полимолекулярная пленка недиссоциированной олеиновой кислоты, что вызывает флоккуляцию вольфрамита или гюбнерита.

3. При флотации чистых минералов — вольфрамита и гюбнерита — флоккуляция является весьма существенной причиной успешности флотации.

Флотация гюбнерита олеатом натрия проходит менее успешно в сравнении с флотацией олеиновой кислотой, что следует объяснить различной флоккулирующей способностью указанных реагентов.

Литература

1. Проф. Д А. Шведов. Гипотеза о причинах легкой флотируемости сульфидных минералов и трудной флотируемости окисленных. „Горно-обогатительный журнал", № 6, 1936.
2. A. Taggart, del Giudice and O. Ziehl. The case for the chemical theory of flotation, Trans A. I, M. M, E. 112, 348, 1935.
3. Морис Рей. „Eng. and Min Journ.", May 1935, № 5.
4. Таггарт, Тейлер и Нолл. Химические реакции во флотационном процессе. Сборник под ред. В. И. Трушлевич, „Основные положения флотационного процесса", т. II.
5. Таггарт, дель Джудиче и Циль. В защиту химической теории флотации. Сборник „Новые исследования в области теории флотации", 1937.
6. Ганзен. Флотация карбонатов жирными кислотами при действии растворимых солей (В книге Годэна „Основы флотации", 1937).
7. А. Годэн. Основы флотации, 1932.
8. Артур Ф. Таггарт. Application to Nonmetallics. Eng. and Min. Journ. Febr. 1936.