

1 дәріс

Флотация реагенттердің тағайындауы және олардың классификациясы

Дәрістің жоспары

- 1.1 Флотореагенттердің жалпы сипаттамасы.
- 1.2 Пульпаның сұйық фазадағы флотореагенттердің күйі.
- 1.3 Фазалардың бет аралығындағы реагенттердің адсорбциясы.

1.1 Флотореагенттердің жалпы сипаттамасы

Минералдардың, реагенттердің физикалық-химиялық қасиеттеріне тәуелді ғылыми арқылы дәлелденген флотациялық реагенттердің классификациясы флотацияның нәтижесін болжауға мүмкіндік береді.

Флотациялық қасиеттеріне негізделген флотореагенттердің классификациясы қазіргі уақытта қолданылады. Бұл классификацияның артықшылығы: флотацияда жиі қолданатын реагенттерді тағайындау қасиеттеріне сәйкес негізгі топтарға бөлуге болады.

В.М. Рябой молекулалық орбитальдар әдістерін қолданып кейбір сульфидты минералдардың (сфалерит, халькопирит, пирит, галенит, гематит) реагенттерімен әрекеттесу гипотетикалық моделін құрастырып олардың құрылымын комплекс түрінде көрсеткен.

Егер реагент компоненттерінің молекулалық орбитальдардың (МО) энергиясы және пішіні минералды құрастыратын катиондарының және аниондарының молекулалық орбитальдарына жақын болса сонда беттік қосылыстар неғұрлым берік.

В.М. Рябой мен химиялық байланыстардың түрін қолданып ұсынылған флотациялық реагенттердің коваленттік және координациялық байланыстардың табиғаты.

Екі атомды орбитальдар бүркесіп жалпы молекулалық орбитальды құрағанда, екі атомға бірдей өлшемде коваленттік және координациялық байланыстар пайда болады. Бұл орбиталь, атомдық орбиталь сияқты, екі қарама қарсы бағыттағы спиндегі электронмен толтырылады.

Есептеу нәтижесінде, екі атомдық орбитальды құрамдағанда екі молекулалық орбитальдар пайда болады: біреуі төмен энергиясымен, ол байланыстырушы орбиталь деп аталынады және екі атомдық ядроларының бір біріне тартылуын анықтайды, ал басқасы жоғары энергиямен босатушы орбиталь деп аталады, ядролардың бір бірін итеруіне келтіреді. Молекулаларда негізгі күйінде екі электронмен тек қана байланыстырушы орбиталь толады.

Химиялық байланыс пайда болғанда атомдық орбитальдар бүркеседі де байланыстырушы орбитальға аусқанда деформация пайда болады, ол гибридизация деп аталынады. Гибридтік орбитальдің шүлдігі (өсі) бойынша электрондық бұлтының тығыздығы p - орбитальдан жоғары болады, осы себептен атомдық орбитальдарымен бүркесуі толық.

Егер s - орбитальмен пайда болған байланыстың беріктігі бір деп алынса, онда координациялық саны екіге тең қосылыстар үшін сызықты бұрыш таралуымен sp гибридизация және байланыстың беріктік қатынасы (ББК) 1,932 тең пайда болу мүмкін. Координациялық саны (КС) = 3 тең болғанда жазықтық бұрыш таралуымен sp^2 гибридизация пайда болады, ББК = 1,991, (бұрыш 120°), КС = 4 тең болғанда тетраэдриалық бұрыш таралуымен sp^3 гибридизация пайда болады, ББК = 2,00.

Метаннан басқа sp^3 гибридты орбитальдар басқа да қаныққан көмірсутектерде кездеседі және CCl_4 , SiF_4 , NH_4^+ . Ацетиленды көмірсутектерде sp гибридті орбитальдар, ал олефиндерде sp^2 – орбитальдар.

Координациялық байланыстар өс симметриясына тәуелді σ -, π - және дативті π - байланыстар түрінде болу мүмкін. Металл- лигандты байланыс тұрақтылығын жоғарлату үшін π -байланысының болуы негізгі фактор болып есептелінеді, комплекстын симметриясына тәуелді s -, p - лигандтарының s - немесе p -орбитальдары бір бірімен жабылғанда және металдын d -орбитальмен σ -байланыс пайда болады.

Олар байланыс шүлдігінен (өснен) цилиндриялық симметриясымен және атомдардың арасындағы электрондық бұлттарының жиналуымен сипатталады. Тек қана p -немесе d - орбиталдары бүркескенде π -байланыстар пайда болады. Оларды молекуланың шүлдігінен (өснен) өтетін жазыққа қатынас симметрия, байланыстың sp^2 гибридизациясы сипаттайды.

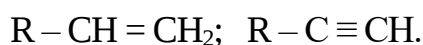
Лигандтардың (O_2^- , O_2^{2-} , F^- , NH_2) донорлы атомның $p\pi$ -электрондары бос p_π немесе d_π - орбиталдарына жартылай аусқанда π -байланыстар пайда болады. Металл атомның d_π электрондары бос p_π немесе d_π - орбиталдарына жартылай ауысқанда дативты π -байланыстар пайда болады. Лигандтарға жататын қосылыстар CO , NO^- , CN^- , NO (p_π – орбитальдар), R_2S , R_3P , PE_3 (d_π – орбитальдар), металдар - Co , Ni , Si т.б.

π - байланыспен салыстырғанда σ -байланыс неғұрлым берік, қарапайым σ -байланыстан дативті π - байланыс неғұрлым берік болу мүмкін. Қосылыстарда бірнеше түрлі байланыстар бірдей пайда болса, онда ол неғұрлым берік болады.

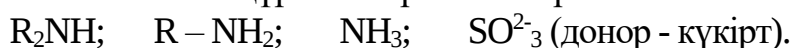
Координациялық байланысымен беттік қосылыстар пайда болу процесс ретінде В.И: Рябой флотациялық реагенттерінің механизмі туралы гипотезаны ұсынды. Осы гипотезаның негізінде флотациялық реагенттерді минералдармен әрекеттесу нәтижесі деп ұсынылды, осы себептен минералдар үш топқа, ал флотациялық реагенттер – төрт топқа бөлінеді.

Флотациялық реагенттерінің классификациясы

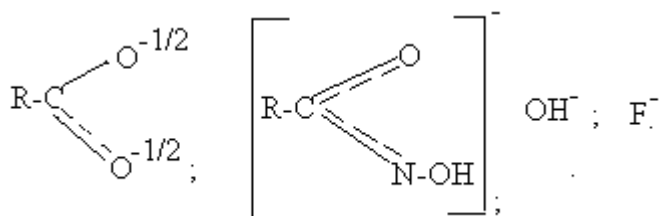
1 Донор-акцепторлы және дативты π – байланыс құрайтын қанықпаған, ацетиленды, алкилароматикалық қосылыстар:



2 Тек қана σ -байланыс құрайтын реагенттер:



3 σ - және π – байланыстарды құрайтын реагенттер (екінші периодтың теріс зарядталған донорлы атомдары бар молекулалар):



4 σ -, π – және дативты π – байланыс құрайтын реагенттер:
 R_2S ; RS^- ; $RO - CSSR_1$; $RO - CS - NHR_1$; NO_2 ; CN^- ; $P_2S_4^{4-}$.

Минералдардың классификациясы Катиондардың және аниондардың электрондық құрылысына тәуелді минералдар үш топқа бөлінеді

I А-типті минералдар. Бұл типке жататын құрамында металл катиондары инерты газдардың 1 s^2 немесе ns^2np^6 (n – бас кванты сан, $n = 2 - 6$) орбиталь конфигурациясымен және ауыспалы металдарының катиондары, сыртқы электрон қабатында q электрондары бар ($0 < q \leq 5d$), минерал құрамында анион ретінде фтор, оттегі иондар кездеседі.

II В- типті минералдар. Бұл типке жататын сульфидтер, олардың анионын құрайтын күкірт. Осындай минералдардың катион ретінде үш типті элементтер болуы мүмкін:

1) толтырылған d – орбиталмен элементтер $(n-1)d^{10}$ ($n = 4; 5; 6$): Si^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , As^{5+} , Sb^{5+} , Bi^{5+} .

2) $(n-1)d^q$ орбиталмен ауыспалы элементтер, сыртқы электрон қабатында бірнеше d - электрондарға ие катиондарымен, бірінші ауыспалы қатар үшін $5 \leq q \leq 10$ ($n = 4; 5; 6$): Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Si^{2+} , $Mo^{(2 \div 4)}$, $Ru^{(2 \div 4)}$, Pd^{2+} .

3) элементтер, инертті электрондық жұпқа және $(n-1)d^{10}ns^2$ ($n = 4; 5; 6$) орбиталдарға ие катиондарымен: Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .

В-типті минералдар d -типті сыртқы атомдық орбитаға ие, олар $Me=S$ беріктігіне әсер ететін күкірттің вакантты орбиталмен әрекеттесіп қосымша дативті π – байланыс құрайды. В-типті минералдар S- және О-донорлы реагенттермен әрекеттеседі.

Дативті π - байланыстар пайда болу мүмкіншілігімен және бүркесу орбитальдарының энергиясына сәйкес S-донорларының байланысы О-донорларымен салыстырғанда неғұрлым берік.

III типті минералдар А және В типті минералдарының аралығындағы, бұл минералдардың құрамында оттегі бар: негізгі карбонаттар $Si_2[CO_3](OH)_2$, $PbSO_4$, $ZnCO_3$ т.б.

О-донорларымен салыстырғанда S-донорлы реагенттер В- типті минералдарының металдарымен неғұрлым берік қосылыстар құрайды.

В- типті минералдарына жабысқанда тек төртінші топты реагенттер неғұрлым берік беттік қосылыстар құрайды.

Төртінші топты реагенттерінің 1-3 топтағы реагенттермен салыстырғанда дативті π - байланыс құру қаблеті негізгі айырмашылығы болып есептелінеді. Осы себептен құрамында күкірті бар реагенттер сульфидтерге тандаулы ретінде әсер тигізеді.

Кеннің құрамына және қойған мақсатқа тәуелді бір қосылыс әр түрлі тағайындауына ие болу мүмкін. Мысалы, тотыққан кендерінің флотациясына

күкірті натрий сульфидизатор ретінде қолданылады, ал сульфидты кендерінің флотациясына – басқыш (депрессор) ретінде қолданылады, сұйық шыны бос жыныстардың басқышы, ал шламдардың пептизаторы болып қолданылады. Осы себептен бір реагент әр түрлі топтарға жату мүмкін.

Флотациялық реагенттер жинағыштарға, көбікқұрастырушыларға және модификаторларға бөлінеді. Активаторлар, басқыштар (депрессорлар), флокулянттар және орта реттеушілер, яғни оның сутек көрсеткішінің (сҚ) өзгертетін реагенттер модификаторлар тобына жатады. Флокулянттар бос жыныстарды депрестерлеуге (басуға), шламды бөлшектерінің флокуляциясына және қоюлату үрдісіне қолданылады.

Су шекарасында минерал бетімен әрекеттесіп, соның нәтижесінде ауа көпіршігіне жабысуын тездететін реагенттерді жинағыш деп атайды.

Жинағыш реагенттер ретінде кейбір органикалық химиялық заттар қолданылады.

Көбіктендіргіш флотореагенттер ретінде гетерополярлы органикалық заттар қолданылады. Молекуланың аполярлы радикалы ауаға бағытталады да, ал полярлі тобы суға бағытталады.

Модификаторлар – минерал беттерінің сулану қабілетін өзгертетін және жинағыштардың таңдаулы жабысуына әсер ететін органикалық немесе аноорганикалық заттар.

Тағайындалуына сәйкес модификаторлар келесі топтарға бөлінеді:

а) басқыш реагенттер (депрессорлар) – минерал беттерін суландыруын арттырып жинағыштардың жабысуына кедергі жасайтын аноорганикалық химиялық заттар;

б) активтендіргіш реагенттер – жинағыш реагенттермен нашар әрекеттесетін минерал бетін өңдеу үшін қолданатын аноорганикалық химиялық заттар;

в) ортаны реттегіш реагенттер – пульпаның сутек көрсеткішін (сҚ) өзгертетін сілтілер, қышқылдар, әлсіз қышқылдармен күшті сілтілердің және күшті қышқылдарымен әлсіз сілтілерінің тұздары;

г) флокулянттар – ұнтақ түйіршіктерді біріктіріп ірілету үшін қолданатын жоғары молекулалы органикалық қосылыстар.

1.2 Пульпаның сұйық фазадағы флотореагенттерінің күйі

Поликомпонентты және полидисперсты қатты фазадан және күрделі құрамды сулы ортадан тұратын флотациялық пульпаға флотореагенттерді енгізу сұйық фазада және фаза аралық беттікте көп тәріздес үрдістердің пайда болуына келтіреді. Аз мөлшерлі концентрациясымен жұмыс ерітінді ретінде реттеушілерді реагенттерді пульпаға енгізеді. Тек қана жеке реттеушілерді, мысалы иониттерді дәнді ретінде, ал ізбесті суспензия (ізбес сүт) түрінде пульпаға қосады.

Флотациялық пульпаның сұйық фазасымен реттеуші реагенттердің әрекеттесу үрдістері келесі:

- қосылған реттеушілердің еруі және диссоциациясы;
- жаңа қосылыстардың, соның ішіндегі тұнба пайда болатын, коллоидты және жуан дисперлы бөлшектерден өсетін ұрықтардан қиын еритін

қосылыстардын пайда болуын келтіретін рудалы пульпаның сұйық фазасынын иондық және молекулалық құрамымен, басқа топқа жататын реагенттермен химиялық реакциялар;

- қатты фазаның бетіндегі және ерітінділердегі иондарынын алмасу сорбциясы;

- молекулалық комплекстердің бетіндегі молекуларының және иондарының сорбциясымен байланысқан басқа топтағы қиын еритін реагенттерінің мицелла құрауына әсері.

Рудалы суспензияның сулы фазасында еріген қосылыстарымен, соның ішіндегі көп реакцияға қатысатын басқа топқа жататын реагенттермен (жинағыштар және көбік құрастырушылармен) флотореагенттердің және олардың гидролизімен диссоциацияның өнімдерінің реакциялары жоғарғы қарастырылған үрдістердің ішінен ең маңыздысы.

Кейбір минералдарды және олардың топтарын активтендіруге немесе депресперлеуге әкелетін көп тәріздес үрдістерінің физикалық салдары флотациялық үрдісінің жүруіне маңызды әсерін тигізеді.

Ерітінді компоненттерінің күйін және құрамын өзгеруіне келтіретін сұйық фазадағы модификаторлар әсерімен өтетін химиялық реакцияларға жататындар:

- флотацияның тиімділігін және селективтілігін төмендететін иондарды флотацияға әсерін тигізбейтін иондарға алмасу арқылы жою;

- сұйық фазада еріген қосылыстардың иондық құрамын және ион-молекулалық қатынастығын өзгерту;

- тұрақты еритін комплексты қосылыстарды құру.

Пульпаға иониттарды қосу содан кейін оларды алып тастау арқылы бірінші типті реакциялар жүзеге асады. Натрий немесе сутек иондарын көп валентты катиониттарға алмастыратын жиі натр-катиониттар, кейбір жағдайда Н-катиониттар қолданылады. Осымен жинағыштарға және қатты фазаның бетігіне әсерін тигізетін көп валентты катиондарынан пульпаның сұйық фазасын босатады.

Сульфидты кендерінің флотациясы кезінде пульпаның ионды құрамын реттеу үшін соңғы кезде иондық алмасу реакцияларды қолданады.

Кендерді дайындау үрдісінде және сульфидты минералдарының флотациясы кезінде тотығатын және табиғи тотыққан мыс минералдарының еру нәтижесінде сулы ортада мыс иондары пайда болуымен полиметалды сульфидты кендерінің флотациясының селективтілігі бұзылуы байланысты.

Сфалерит, пирит және басқа минералдарының бетіне мыстың сорбция нәтижесінде мыс ионның аз мөлшерлі концентрациясының әсері арқылы сульфгидрильды жинағыштармен өтетін флотацияның селективтілігі бұзылады.

Сілтілердің, қышқылдардың, әлсіз қышқыл тұздардың әсерімен сұйық фазада екінші типті реакциялар өтеді. H^+ және OH^- иондарының концентрациясын өзгертіп қышқылдармен сілтілер пульпаның сұйық фазасына жоғарғы дәрежеде әсерін тигізеді. Сұйық фазаның күрделі ион-молекулалық құрамымен модификаторларының басқа типті реакциялары –

бұл қиын еритін қосылыстар пайда болуымен байланысты қосылу немесе алмасу реакциялар. Негізгі ионды, ковалентті немесе координациялық байланыстарының біреуі қосылу реакциясы өткенде пайда болады. Барлық осы реакцияларда маңызды болып есептелінетін:

- әрекеттесетін элементтердің жақындауна әсер ететін диффузия;
- адсорбция;
- химиялық байланыстың пайда болуы;
- құрылған қосылыстарының десорбциясы.

Пайда болатын қосылыстардың тұрақтылығы осы этаптардың қатынастылығымен анықталады.

Көп сызбалар бойынша сұйық фазаның күрделі иондық құрамымен пульпаға енгізетін көп тәрізді құрамдарымен модификаторлар және олардың диссоциациясының өнімдері әрекеттеседі.

Сұйық фазада мицелланың пайда болуына қиын еритін жинағыштар және олардың реакциясының қиын еритін өнімдері, ортаның сутек көрсеткіші, реагент ретінде қолданатын беттік - активті заттар әсер етеді.

Ерімейтін қосылыстар пайда болу үрдісімен салыстырғанда еритін және тұрақты комплексты қосылыстардың пайда болуы аз кездессе де флотациялық жүйелерге маңызды.

Иондардың әрекеттесу үрдісі қос электрикалық қабатының, ионның және атомның электрондық қабат құрылысының, потенциал шамасының және жүйенің басқа электрикалық сипаттамасының өзгеруімен өтеді.

Реттеуші реагенттерді пульпаға енгізгеннен кейін сұйық фазада барлық осы үрдістер екі эффект пайда болуына келтіреді:

- сулы ортаның ион-молекулалық-коллоидты құрамы маңызды түрде өзгереді;
- кристаллизация, мицелла, комплексты қосылыстар және электрикалық құбылыстар пайда болуымен байланысты сұйық фазаның физико-химиялық және физикалық қасиеттері өзгереді.

1.3 Фазалардың бет аралығындағы реагенттердің адсорбциясы

Флотациялық үрдістеріне қатысатын фазаларының әрекеттесуінің негізгі түрлері – бұл адсорбция және гетерогендік реакциялар. Флотореагенттердің иондары және молекулалары қасиеттеріне қарай, не минерал-су шекаралығында минерал бетімен әрекеттеседі, не су-ауа шекаралығында жиналады. Химиялық бөлшектердің фазалар шекаралығында жиналуы адсорбция деп аталынады. Адсорбция екі түрге бөлінеді: химиялық және физикалық.

Физикалық адсорбцияда реагенттердің молекулалары минерал бетімен молекулалар аралық тарту күші әсерімен әрекеттеседі. Молекулалардың минерал бетімен байланыс күші химиялық байланыспен салыстырғанда көп төмен болады. Молекулалық адсорбцияның айқын түрінде көбіктендіргіш молекулаларының су және ауа шекаралығындағы жиналуы жатады.

Реагенттердің адсорбцияланған шамасы (Γ) Гиббс тендеуімен анықталады

$$\Gamma = -\left(\frac{C}{RT}\right) \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1.3.1)$$

мұндағы C – ерітіндідегі заттың концентрациясы;
 R – газ тұрақтысы;
 T – абсолют температура;
 $d\sigma/dC$ – бет активтілігі деп аталатын бет энергиясының концентрацияға бөліндісінің туындысы.

Химиялық адсорбция процесінде реагент иондары минерал бетімен электрондар алмасу арқылы әрекеттеседі де, шекаралық бетте химиялық қосылыс пайда болады. Бұл күшті байланысты адсорбция түріне жатады. Химиялық адсорбцияны (хемосорбцияны) екіншілей немесе қайтымсыз деп атайды, себебі адсорбцияланған зат адсорбенттің иондарымен немесе атомдарымен химиялық қосылыстары ретінде десорбцияланады.

Химиялық реакциялармен салыстырғанда химиялық адсорбцияның ерекшелігі

- адсорбция химиялық қосылыс түзілуімен жүреді, бірақ адсорбтенген молекула жартылай өзінің жеке қасиеттерін сақтауы мүмкін;
- моноқабатты пленка түзу ерекшелігінде реакция стехиометриялық қатынаспен жүруі шартты емес;
- хемосорбция адсорбаттың нолдік концентрациясын бекітуден басталады, химиялық реакцияда жаңа фаза ерігіштік көбейтіндіні арттыратын әрекеттесуші компоненттердің концентрациясында түзіледі.

Хемосорбцияда химиялық реакциядағы химиялық байланыстар қатысады: иондық – электростатикалық табиғатқа ие, коваленттік – бөлу шекарадан электрондардың өтуімен сипатталатын және адсорбенттің атомында жұптаспаған электрондар болғанда пайда болатын, яғни қаныққан байланыстарда, адсорбенттен адсорбатқа электрондар аусқанда пайда болатын координациялық байланыс.

Хемосорбция үш түрге бөлінеді: алмасу, активтелген және потенциал анықтауші.

Адсорбат сұйық ортада нашар ерігенде физикалық адсорбция процесі жақсы өтеді. Адсорбция процесі өзінен - өзі жүретін процесс. Бұл жай адсорбция нәтижесінде белгілі жүйенің бос энергиясының азаятынын көрсетеді. Флотореагенттер шекаралық беттерде неғұрлымтерең әрекеттенсе жүйенің бос энергиясы соғұрлым мол азаяды. Осы тұрғыдан қарасақ химиялық адсорбция минерал-су шекаралығында, ал физикалық адсорбция су-ауа шекаралығында жүйе бос энергиясын көп төмендетеді.