

2 дәріс

Реагенттердерді қоспағанда минералдарды пульпаның сұйық фазасымен әрекеттесуі

Дәрістің жоспары

2.1 Флотациялық пульпаның қатты фазасы.

2.2 Пульпаның сұйық фазасы.

2.3 Минерал бөлшектерінің сумен және ерітінділермен әрекеттесуі.

2.1 Флотациялық пульпаның қатты фазасы

Ұнтақталған кеннен тұратын қатты фаза кристалдың жеке қырының заттық және энергетикалық тегістіліксізбен, табиғи кристалдарының ие болатын көп қосылыстарымен және тор ақаулармен қасиеттелетін бөлшектердің кристалдық құрылысымен сипатталады. Қатты фазаның негізгі қасиеті – оның дисперлігі және минерал бетінің сумен, пульпадағы реагенттермен әрекеттесуі.

Кристалдар геометриялық пішіні және параметрларымен, химиялық байланыстың табиғатымен, кристалдар түзілгенде бөлінетін кристал торының энергиясымен сипатталады.

Флотацияға қолданатын көптеген минералдар шарты бойынша бірге біріктіліп «шаламеталды» немесе шалаөткізгіштер деп аталатын кристалдар тобын құрайды.

Металдың және электронның артықшылығымен шалаөткізгіштер «*n*»-типті (электронды) өткізгіштілігіне ие болады, ал анионның артықшылығымен немесе металдың жеткіліксіздігімен шалаөткізгіштер *p*-типті (тесікті) өткізгіштілігіне ие болады.

Сульфидты минералдарының катионды түйіндерінде бос электрондарының болуы анионды жинағыштарының адсорбциясына кедергі келтіреді. Акцепторлы болатын оттегінің қатынасымен сульфидтардың кристалдық торының анионды түйіндерінен бос және валентті электрондар жұтылады. Олардың өткізгіштілігі электрондықтан тесіктікке ауысады, бұл анионды жинағыштарының жабысуына әсер тигізеді. Минерал-сұйық шекарасындағы тотығу-тотықсыздану реакцияларды қолданып және электронды өткізгіштілігін өзгертетін сәйкес реагенттерді пульпаға қосып флотациялық процесімен басқаруға болады.

Кристалдар үшін байланыс тек қана ионды немесе ковалентті болмайды деп есептеуге болады. Осыған байланысты металдың электронды атомынан бейметалдың электртерісті атомына валентті электрондарының жартылай ауысуы мүмкін. Атомдар, нәтижесінде, атомның эффективті заряды деп аталатын бөлшекті зарядтарға ие болады. Эффективті зарядтарға ие болған M_KX_L кристалдарды келесі формуламен көрсетуге болады $M^{\Sigma+}X^{\Sigma K-}$.

Ионды тормен салыстырғанда, екі көршілес атомдарының арасындағы байланыстарға ковалентті сипаттама беретін электрондық қабаттарының бүркесуі, жаңа болып табылады. Ауыр металдарының сульфидтерінде көбінесе ковалентті байланыс түзіледі. Нақты байланыстар болып күшті химиялық байланыстар (иондық және полюсті коваленттік) жатады, олардың арасында ауыспалы

байланыстармен көп молекулалар. Қосылыстардағы иондық байланысының үлесін атомдарының электртерістік мөлшерінің негізінде Полинг формуласы бойынша есептеуге болады. Иондық байланысының үлесі есептеу бойынша құрайды: SnO_2 – 48%, MnO_2 – 44%, ZnS – 22,1%, PbS – 19,7%, FeS – 14,8%.

Минералдағы иондық байланысының үлесі неғұрлым жоғары болса, соғұрлым сумен ол жақсы әрекеттеседі, яғни минерал бетінің гидрофилизация дәрежесі жоғары болады.

Қатты фазаның бетіндегі өтетін негізгі процестер:

- қатты заттың беттігіндегі иондарының гидротациясы;
- суландыратын сулы қабықшасының түзілуі;
- қос электрикалық қабатының түзілуі;
- беттік қабаттағы иондарының толық гидратациясы, олардың диффузиясы және сулы ортаның көлемінде еруі;
- ортамен иондық алмасу;
- сулы ортада еріген иондарының және молекуларының адсорбциясы және хемосорбциясы;
- сулы ортада еріген иондарымен және молекуларымен гетерогенды химиялық реакциялар;
- сулы ортадан мицеллаларының және микробөлшектерінің адгезиясы;
- басқа қатты бөлшектермен коагуляция немесе флокуляция.

Екі себеппен фазаның бөлу шекарасында қос электрикалық қабат пайда болады:

- иондық жұптары бар ерітіндіден бір белгілі иондарының диэлектрик бетіндегі адсорбциясымен;
- кейбір иондарының және ионизацияның потенциалының артықшылығына тәуелді ерітіндіге оң және терістік белгілелімен иондарының алмасу арқылы қатты денелердің атомдарының, молекуларының ионизациясы.

Металл-ерітінді шекарасындағы қос электрикалық қабаттың түзілуі металмен ерітіндінің арасындағы потенциал айырмашылығының мөлшерімен және белгісімен пайда болатыны А.И. Фрумкин дәлелдеген. Осындай электродтардың (нөлдік зарядымен) потенциалының нормалды сутек потенциалына қатынасы нөлдік зарядтың потенциалы деп аталынады. Ол осындай электродтың гальваникалық тізбегінің және нормалды сутек электродының ЭҚК (электрикалық қосғалыс күштеріне) тең.

Металл суға немесе осы металдың иондары бар ерітіндіге батырылғанда қос электрикалық қабат түзіледі және потенциалы өзгереді (секіріп). Ерітінде мыс еріп оң зарядталған иондарың ерітінге жібереді де өзі терістік зарядталады. Ішкі терістік зарядталған қабаттаманың электрикалық тартылуымен ерітіндіге мыс катиондары терең диффузияланбайды, иондардың шекарадан үздіксіз өту нәтижесінде динамикалық тепе-тендік пайда болады.

Иондардың алмасу адсорбциясын қарастырғанда қос электрикалық қабаттағы өзгерістерді ескеру қажет. Гетерополюсті органикалық заттарды

еріткенде газ-сұйық немесе қатты дене-сұйық фазалар шекарасында белгілі зарядымен иондар жиналады.

Минералды бөлшектер беттерімен сулы ортадан коллоидты және жұқа дисперсті бөлшектерінің адгезиясы флотациялық үрдістерге әсерін қатты тигізеді. Минералды бөлшектерінің беттеріндегі шламды қабаттардың депрессиялық әсері қазіргі уақытта белгілі. Ауа көбіктерінің бетіндегі коллоидты бөлшектерінің зарядталмаған қабықшасының активтілік әсері зерттелінген.

Жұқа минералды бөлшектерінің коагуляциясы. Бөлшектерінің коагуляциясы қатты фазасы жартылай болса да жұқа минералды бөлшектерінен тұратын флотациялық жүйелері үшін маңызды болып келеді. Ол энергиялық барьерді және гидратты қабаттың айыру қысымын жеңгеннен кейін пайда болады. Қалған жұқа сұйық қабықша арқылы бөлшектерінің ауа көбіктерімен байланысуы элементарлы әктің негізін құрайды (А.Н. Фрумкин бойынша).

Флотациялау кезінде тиімді селекциясы үшін коагуляцияланған агрегаттарды жартысынан көбін диспергациялау қажет. Негізінде механикалық диспергациясы қолданылады, кейбір жағдайда физико-химиялық әдістерін қолдану қажет.

Реагенттерді және дисперлеген ауаны қоспағанша флотациялық пульпа күрделі гетерогенды жүйені құрайды, олардың негізгі компоненттары:

а) диффузиялық құрылысты қос электрикалық қабаттымен, иондар, молекулалар және коллоидты бөлшектер адсорбияланған беттік қабықшасымен, гетерогенды реакцияларының өнімдерімен және хемосорбцияланған иондарымен көп компонентті беттігімен қатты бөлшектер;

б) жеке фаза деп қарастырылуға болатын күрделі құрылысымен суланатын гидратты қабықша;

в) минералды беттерінің және газдардың еру арқылы құрамын өзгертетін күрделі сулы орта;

г) әртүрлі жылдамдықпен өтетін пульпада еріген заттар;

д) ионды комплекстарымен молекулаларының түзілуі.

2.2 Пульпаның сұйық фазасы

Флотацияға қолданатын судың құрамы еріген тұздардың мөлшерімен (50 мг/л – не 500мг/л дейін және одан жоғары) және олардың табиғатынан (кальций, магний, натрий, темір, хлор, сульфаттар т.б.) кең ауқымда өзгереді.

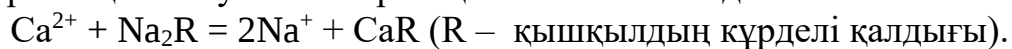
Судың құрамын сипаттау үшін жалпы кермектіктің анықтауын қолданады. Судың кермектігі оның құрамындағы кальций және магний мөлшерімен анықталады. Осы тұздардың мөлшері аз болғанда суды жұмсақ деп атайды (Ca^{2+} 80 мг төмен немесе 1 литр суға 50 мг Mg^{2+}), ал тұздардың мөлшері көп болғанда - су кермекті.

Бір литр суда еріген СаО және MgO миллиграмм-эквиваленттің мөлшерімен судың кермектігі сипатталады. Судың 1 мг-экв кермектігі 20,04 мг/л СаО немесе 12,6 мг/л MgO-на сәйкес.

Судың кермектігі екі түрге бөлінеді: карбонатты және карбонатсыз. кальций немесе магний бикарбонаттары Карбонатты кермектік кальций немесе магний бикарбонаттары болуымен түзіледі, ал карбонатсыз кермектік-хлоридтар, сульфаттар, фосфаттар, силикаттар және кальцийдың немесе магнийдың басқа қосылыстарының болуымен.

Флотацияның көрсеткіштерін жақсарту үшін жиі табиғат суларын тазартады. Карбонатты кермектікті ізбесті қосып жұмсартады, ал карбонатсызды – содамен.

Катионитарды қолданып судағы Ca^{2+} және Mg^{2+} иондарын жоюға болады. Суда ерімейтін, өз катиондарың алмастыруға (мысалы, Na^+ катионын Ca^{2+} және Mg^{2+} катиондарына) қабілеттері бар күрделі заттарды катионитар деп атайды. Катионитардың қабатынаң кермекті су ағып өткенде катиондарының алмасуы келесі реакция бойынша өтеді



Содамен карбонатсыз магний жойылмайды, магнезиалды кермекті жұмсарту үшін ізбесті немесе сілтіңі қосу қажет. Егер суда бос көмір қышқылы болса, ол суды жұмсартуға кететін ізбестің немесе сілтінің мөлшерін көбейтеді.

Суды жұмсартатын жағдайларды анықтау үшін оның талдау көрсеткіштерін білу қажет. Ізбестің шығыны магнезиалды және карбонатты кермектікпен, ал карбонатсыз кермектікпен соданың шығыны анықталады.

Байыту фабрикаға келетін судағы CaO , MgO , SO_4^{2-} , Cl^- анықталуы жеткілікті болады, осы көрсеткіштер арқылы судың кермектігін және соданың немесе ізбестің шығынын анықтауға болады.

Суда қалқып жүрген коллоидты және ірі дисперсты бөлшектердің мөлшерімен және дисперліктілігімен оны айырады.. Басқа қосылыстардан көре судың құрамында жиі кальцийдың гидрокарбонаты, аз мөлшерде кремнеземнің қосылыстары, органикалық заттар, газдар (оттегі – 10 мг/л, көмір қышқылды газы – 0,8 мг/л) болады.

Су тек қана құрамымен күрделі болмайды, сондай ақ оны құрайтын молекулаларының құрылысымен. Төрт полюсті электрикалық зарядтарының (екі оңды H^+ және екі терістік - O^{2-} екі электронды заряды) су молекуласында ($1,38\text{\AA}$ радиусымен) болуы тераэдрикалыққа жақын болып электрикалық аланның таралуын келтіреді. Зарядтар орталығының ауткуы су молекуласының үлкен 1,84Д теңді дипольды моментын анықтайды.

Су полярлы сұйыққа жатады. Судың жоғары дтэлектрикалық тұрақтылығы еріген заттардың оатомдарының арасындағы электрикалық әрекеттесуін әлсіздендіріп судың диссоциалық қасиеттерің неғұрлым күшейтеді. Судың құрылымы оның молекулаларының арасындағы сутек байланысымен сипатталады. Судың сутек байланысы вандерваальсты байланысының беріктігінен неғұрлым үлкен және су үшін ол 4,5 ккаль/моль тең.

Сонымен қатар, судың құрылысы, оның молекулаларының уақыттық тепе-теңдік жайынан өзіндік диффузиямен пайда болатын тербелестен және олардың секіру тәріздес арқылы аусуынан тұратың, жылулық қозғалысымен

анықталады. Әрбір момент сайын судың молекулалары қысқа уақытты кристаликалық тордың бөліктерін түзеді ($25^{\circ}\text{C} - 10^{-8}\text{сек}$).

Судың физикалық және физика–химиялық қасиеттері флотациялық әрекеттесуілігіне манызды. Су жартылай диссоцияланып сутек H^+ және гидроксил OH^- иондарына ыдырайды.

Температура жоғарылаған сайын судың иондық көбейтіндісі өседі, $10^{\circ}\text{C} - 0,36 \cdot 10^{-14}$, $20^{\circ}\text{C} - 0,85 \cdot 10^{-14}$, $50^{\circ}\text{C} - 5,65 \cdot 10^{-14}$ құрайды. Су молекулаларын өзіне қарай тартып протон өте тұрақты, басқа иондар сияқты гидратталатын гидроксонды ионның H_3O^+ түзеді. Суда өтетін химиялық процестер көбінесе сутек ионның концентрациясымен анықталады, осы себептен сҚ (сутек көрсеткіші) пульпаның иондық құрамының жалпылама көрсеткіші болады. Ауамен тепе-тендікте болатын ($\text{CO}_2 - 0,04\%$ құрайды) дистилденген су үшін $\text{сҚ} = 5,58$. ауадағы CO_2 концентрациясы неғұрлым төмен болса, соғұрлым таза судың сутек көрсеткіші (сҚ) жоғары болады.

Басқа әлсіз қышқылдарымен олардың ангидридтары сияқты суда ериген көмір қышқылда газ сулы ортаның сҚ өзгертеді. Көмір қышқыл ерітіндісінің компоненттері 2.2.1 кестеде көрсетілген.

2.2.1 кесте - Әр түрлі сҚ мәнінде көмір қышқыл ерітіндісінің компоненттер арасындағы қатынастары

№	Компоненттер	сҚ			
		5	7	9	11
1	CO_2	96,62	22,22	0,27	-
2	HCO_3^-	3,38	74,74	94,62	15,46
3	CO_3^{2-}	-	0,04	5,11	84,54

Пуаз немесе сати-пуазымен ($0,01\text{П}$) өлшеліретін тұтқырлықтың мәні судағы қатты заттардың қозғалысына өте манызды. Қысым көтерілген сайын судың тұтқырлығы өседі және температура жоғарлаған сайын төмендейді. Атмосфераның қысымында және 10°C температурасында судың тұтқырлығы $1,31 \text{ сП}$ тең, $20^{\circ}\text{C} - 1,01 \text{ сП}$, ал 100°C болғанда – $0,283 \text{ сП}$ тең.

2.3 Минерал бөлшектерінің сумен және ерітінділермен әрекеттесуі

Фазалардың шекаралық бетінде пайда болатын беттік күштері олардың табиғатына, күйіне және арлық фазаларының салыстырмалы қозғалысына және электрофорездің, термофорездің, диффузиялық форездің әсеріне тәуелді.

Сулы ортамен минералдық беттерінің әрекеттесу процестерінен флотация үшін ең маңызды болатындар келесі:

- Ван-дер-Ваальс күштерімен пайда болатын суда еріген қосылыстарының физикалық адсорбциясы және иондық адсорбциясымен адгезия;
- минералдың шекара қабатымен сулы ортаның арасындағы иондық алмасу;
- минерал беттіріндегі элементтерімен адсорбцияланған заттардың күшті химиялық байланысымен сипатталатын хемосорбция;
- минерал беттіріндегі гетерогенды химиялық реакциялар.

Үлкен жылдамдықпен өтетін физикалық адсорбция адсорбцияланған заттардың молекуласының және минералды беттік арсындағы әлсіз байланысымен, кристалдың беті және сулы фазасы бойынша адсорбцияланған қосылыстарының қозғалусымен сипатталады. Адсорбциялық төмен жылуы және көп молекулалық қабаттың пайда болу мүмкіншілігімен физикалық адсорбциясы сипатталады.

Минерал бетінде молекуланың біраз болуы уақытымен адсорбциялық жылуын байланыстыратын теңдеуді Я.И Френкель ұсынды

$$t = t_0 \cdot e^{Q/RT}, \quad (2.2.1)$$

мұндағы t_0 – молекулалық массасының квадратына тәуелді болатын адсорбент бетіндегі молекулаларының немесе атомдарының тербелеу кезеңі;

Q – адсорбциялық жылу;

T – абсолютті температура.

Адсорбциялық жылу 3,5 – 4 ккаль/моль болғанда Де-Бурдың есептеуі бойынша адсорбцияланған молекуланың минерал бетінде болу уақыты $4 \cdot 10^{-11}$ – $1,10 \cdot 10^{-10}$ секундқа тең. Бағытталу және индукциялық тартысу немесе дисперсиялық эффектсі анықтаушы мәніне ие болады.

Минералдың шекаралық қабатымен сулы ортаның арасындағы иондық алмасуы ерітінділердегі иондарымен қос электрикалық қабаттың иондарының стехиометрикалық орын басуымен сипатталады: біріншілей – қос қабаттың ішкі қабатында, екіншілей – сыртқы қабатында.

Диффузиялық қабатқа кіру қабілеттері төмендеуіне сәйкес катиондарды келесі қатар ретінде орналастыруға болады: $Fe^{3+} > H^{+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+}$. Иондық адсорбция және алмасу беттің электрикалық күйін және электрикалық потенциалын өзгертеді.

Бірнеше күшті химиялық байланыстардың түрінен бір байланыс пайда болуымен өлшемді жылдамдықпен өтетін хемосорбция сипатталады. Осы жағдайда құрылған қосылыстардың байланысының табиғатына тәуелді бет потенциалы өзгеру мүмкін.

Адсорбцияланған заттардың түзілетін қосылыстардың еріткіштік көбейтіндісінен төмен болса да хемосорбция өту мүмкін. Хемосорбцияның жылулығы негізінде жоғары болады (10 ккаль/моль-дан жоғары). Кристалдық торының кемшіліктері болуы, біріншіден бос электрондарымен тесіктерінің беттікте түзілуі хемосорбцияның пайда болуына әсер етеді.

Гетерогенды химиялық реакция минералдың көлеміне тарайтын хемосорбциясының процесін көрсетеді. Оның жеке кезендері – фазаның бөлу бетіне әрекеттесетін заттардың диффузиясы; бірінші қабатының хемосорбциясы және келесі қабаттарының химиялық әрекеттесуі; әртүрлі жылдамдықпен өтетін реакциялардың өнімдерінің десорбциясы және көлемге олардың диффузиясы. Неғұрлым баяу оның фазасы барлық реакциярдың жылдамдығын анықтаушы.

Барлық осы беттік процестер келесі физикалық және физика-химиялық зардаптарға келтіреді: минералдық бетінің гидратациясы; молекулалық қалыңдықпен сулы және қос электрикалық қабаттарының түзілуімен беттің сулануы; сулы ерітіндідегі иондарының гидратациясы; минералдық бетінің тотығуы;

фазаларды бөлу шекарасындағы коллоидты бөлшектерінің адгезиясы; жұқа бөлшектерінің коагуляциясы.

Минералдық бетінің гидратациясың су молекулаларының минералдың бетіндегі сорбциясы ретінде қарастырылуға болады. Сұйықтың шекаралық қабатын тек қана көп молекулалық қалыңдықпен ($10^{-6} - 10^{-5}$ см) қабат деп қарастыруға болмайды, бірақта құрылымы және қасиеттері (тұтқырлық, тығыздық т.б.) секіру тәріздес өзгерілген ерешелікті шекара фаза ретінде болуы Б.В. Дерягинның зерттеуімен дәлелденген. Осы қабаттың тұрақтылығы оның жұқару және жыртылу кинетикасын анықтайтын флотация үшін өте маңызды.

Термодинамика бойынша жүйенің беттік бос энергиясының төмендеу жағдайында қатты дененің бетінен сумен газды ығыстыру өзіндік өтетін процесі болуы мүмкін. Сулануды сандық арқылы сипаттайтын бұл бір әдіс. Басқа әдістің мақсаты сулану жылылығың эксперименталды немесе теориялық арқылы анықтау. 1 см^2 беттігінде сулану жұмысын келесі формула бойынша анықтайды

$$W = \sigma_{\text{к-г}} - \sigma_{\text{к-с}}$$

Егер $\sigma_{\text{к-г}} - (\sigma_{\text{к-с}} + \sigma_{\text{с-г}}) > 0$ болса термодинамикалық бойынша қатты дененің бетінең сумен газды ығыстыруға болады.

Теңсіздіктің үш шамасынан $\sigma_{\text{с-г}}$ мөлшерін эксперименталды түрде анықтауға болады. Бір сұйықтың онымен араласпайтын сұйықпен жартылай суланатын беттері үшін Нейманның қатынастығын ескеріп сулануды бағалайтын жаналама әдістерн қолданады. Жартылай сұйықпен суланатын қатты беттегі сұйықтың және газдың тепе-теңдігі келесі теңдеумен анықталады

$$\sigma_{\text{к-г}} - \sigma_{\text{к-с}} = \sigma_{\text{с-г}} \cdot \cos \theta$$

Осы теңдеуден Лапласпың екінші теңдеуі пайда болады

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{к-г}} - \sigma_{\text{к-с}}}{\sigma_{\text{с-г}}}.$$

Шеттік сулану бұрышының өлшеуі минералдық бетінің күйін және флотацияның өту мүмкіншілігін сипаттауға болатынын П.А Ребиндер әріптестерімен көрсеткен.

Суда еріген иондарының су молекуласымен әрекеттесу нәтижесі болып иондардың гидратациясы қарастырылады. Ол ерітіндідегі иондарының күйін анықтайды және соған қарасты ерітінділердің қасиеттерін де.

Минералдарының суда еруі минералдың бетіндегі иондарының гидратациясымен байланысқан процестке жатады. Минералдардың және олардың қосылыстарының ион түрінде, ионды агрегаттардың еруі минералды ассоциацияларының сулы фазасының құрамың өзгертеді және флотацияға үлкен әсерін тигізеді.

Флотациялық үрдістің бір негізгі факторы болып есептелетін «шарасыз» иондарының флотациялық жүйеге әсері. Минералдық беттерінде катиондар аз мөлшері концентрациясымен ($1,6-3,4 \text{ мг·экв/л}$) адсорбцияланып оксигидрильды жинағыштарға оның активтілігін жоғарлатады. Судың кермектігі $3 - 4 \text{ мг·экв/л}$ жоғары болғанда оксигидрильды жинағыштардың мицелла түзу қабілеттері күшейеді.