

3 дәріс

Жинағыштар және олардың флотация кезінде әрекеттесу механизмі

Дәрістің жоспары

3.1 Жинағыштардың классификациясы және молекулаларының құрамы.

3.2 Жинағыштардың минерал беттерімен әрекеттесуі.

3.3 Белгілі қасиеттерімен жинағыштарды таңдау.

3.1 Жинағыштардың классификациясы және молекулаларының құрамы

Ауа көбіктеріне минералдардың жабысуын қасиеттерін жоғарлататын флотациялық жинағыш – реагенттерді қолданады. Оларға екі типті органикалық қосылыстар жатады: полюсті (иондық) және полюссыз (ионсыз).

Полюсті жинағыштарды полюсті топтар және көмірсутек радикалдары R құрайды. Ионды жинағыштар полюсті топтарының түрлеріне сәйкес анионды, катионды және комплекстүзушілерге бөлінеді. Анионды жинағыштарға ROCSSMe жалпы формулаға ие ксантогенаттар (мұндағы Me - K^+ ; Na^+ , Ca^{2+} және т.б), дитиофосфаттар $(\text{RO}_2)\text{PSSMe}$, майлы қышқылдар RCOOH , алкилсульфаттар ROSO_3Me және полюсті топтар ретінде аниондарға ие басқа қосылыстарда жатады.

Анионды жинағыштар полюсті бөліктерінің құрамындарына және құрылыстарына сәйкес екі түрге бөлінеді – сульфгидрилды (полюсті бөліктің құрамына жинағыштың анионымен минералдың бетің байланыстырытын екі валентті күкірт кіреді) және оксигидрилды (жинағыштың анионымен минералдың беті оттегі арқылы байланысады). Сульфгидрилды жинағыштарының полюссыз бөлігі 2-6 көміртек атомынан, ал оксигидрилды – 12-18 көміртек атомынан тұрады.

Аминдар RNH_3 катионды жинағыштарға жатады, комплекстүзушілерге – гидроксамды қышқылдар ИМ-50 және аспарал-Ф. Катионды жинағыштар полюсті бөліктерінің құрамындарына және құрылыстарына сәйкес екі түрге бөлінеді – біріншілей алифатикалық аминдер және олардың тұздары (полюсті тобы аммиактың негізінде) және аммонийдың төрт орнын басқан тұздары (полюсті тобы аммонийдың негізінде). Катионды жинағыштарының полюссыз бөлігі 12-18 көміртек атомынан тұрады.

Күшті қышқылдарымен күшті негіздің тұздары – ксантогенаттар суда жақсы ериді және толық диссоцияланады. Дитиофосфаттар, алкилсульфаттар, алкиларилсульфонаттар сілтілі және қышқыл ортада толық ериді.

Флотацияда қолданатын майлы қышқылдарының натрий тұздары сілтілі ортада толық ериді, бірақ та жеңіл гидролизданады (активтілік константасы $K_a \approx 10^{-5}$). Бос қышқылдар суда жаман ериді (еріткіштігі 10 – 20 мг/л) және әлсіз диссоцияланады. Жоғарғы аминдер сулы қышқыл ортада жақсы ериді, сілтілі ортада аз ериді. Жоғарғы спирттер – полюсті диссоцияланбайтын қосылыстар, суда ерімейді.

Гетерополярлы жинағыштардың еріткіштігі көмірсутек радикалының ұзындығына тәуелді. Радикалдың көмірсутек тізбегі неғұрлым ұзын болса,

соғұрлым қосылыстардың суда еріткіштігі төмен, ал көмірсутекті ерітінділерде олардың еріткіштігі жоғары.

Ионсыз жинағыштар көмірсутектерден тұрады. Жоғарғы спирттер полюсты болса да, бірақ бейтарапты, суда диссоцияланбайды және минералды бетте тұздарды түзбейді сондықтан оларды ионсыз жинағыштардың қатарына қосуға болады.

Минералдық бет табиғи гидрофобты болғанда (молибден, көмір, күкірт) немесе негізгі жинағыштың әсерін күшейту үшін ионсыз жинағыштарды қолданады.

Ван-дер-Ваальс күштерінің тартылуымен көмірсутектің бейтарап молекулалары бір-бірінің қасында орналасады. Мысалы, метанның молекуласындағы зарядтың орташа бағыты симметриялық болғандықтан қосынды диполь моменті нөлге тең. Электрондар қозғалыста болғандықтан бір уақытта олардың тарау бағыттары өзгеріп аз мөлшерлі диполь моменті пайда болады.

Осындай диполь моменті жанындағы (көрші) метан молекуласындағы электрондарының таралуына әсер етеді. Дипольдің теріс полюсі электрондарды итеруге тырмысады, ал оң полюсі - өзіне тартады, сонымен көрші молекуларында қарама-қарсы бағытталған диполь пайда болады.

Қаныққан көмірсутектердің молекулаларында атомдардың арасында коваленті байланыстар түзіледі, олар бір типті немесе аз электрайырмашылығы бар екі атомдарды байланыстырады.

Молекула сонымен қатар оның бет қабатыда үлкен болған сайын, соғұрлым молекулаларының аралық байланыстары күшейеді де молекулаларының бет қабаттары арасында әрекеттесу пайда болады.

Егер молекула полюсті болса, сонда бір полюсті молекуланың оң зарядты бөлігі басқа молекуланың терістік бөлігімен таралып диполь-дипольді әрекеттесуі пайда болады. Диполь-дипольді әрекеттесу нәтижесінде полюсті молекулаларың бір-біріне тартылуы күшті болады, осындай молекулалық массасына ие болатын полюссыз топтарымен салыстырғанда.

Дипольдік әрекеттесудің бір түрі – сутектік байланыс: екі электртерісті атомдарының арасында көпір ретінде сутек атомы болады, біреумен коваленттік байланыспен, ал екіншісімен электрстатикалық тарту күштерімен байланыста.

Спирттар, аминдер, майлы қышқылдар молекулаларының арасында сутектік байланыстары бар қосылыстарға жатады, ал альдегидтердің, хлоралкандардың молекулаларының арасында диполь-дипольді әрекеттесу, көмірсутектер вандерваальстік күштерімен байланысқан.

Н-бутанолмен (бутил спирті) және *н*-пропионды қышқылымен салыстырғанда диэтил эфирі, *н*-пропилхлориді және *н*-бутаналь төмен қайнау температурасына ие, оны молекулаларының арасындағы әрекеттесу түрінің айырмашылығымен түсіндіруге болады. *Н*-пропилхлоридте және *н*-бутаналь молекуласында дипольдік әрекеттесу, ал бутанол, *н*-пропионды қышқылының және бутиламинның молекулалары өз молекулаларымен сутектік байланыс түзу арқылы әрекеттеседі.

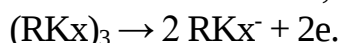
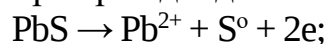
3.2 Жинағыштардың минерал беттерімен әрекеттесуі

Сульфидты минералдарының флотациясына жиі қолданатын жинағыштар – бұл ксантогенаттар.

Еріткіштік қобейтіндісін ескеріп және термодинамикалық есептеу арқылы сульфидрильды жинағыштардың металдық бетпен және тотықпаған сульфидтермен әрекеттеспейтінін түсіндіруге болады. Минералдық бетінің және ксантогенаттың диксантогенатқа дейін тотығуы флотациялық пульпада бірізгіде өтеді де металдың ксантогенаты түзіледі. Химиялық және физикалық адсорбциясының нәтижесінде ксантогенат минералдық бетке жабысады.

Сульфидты минералдың бетіне ксантогенат бірінен кейін бірі орналасқан үш қабаттан тұратын қабатша ретінде жабысады. Ксантогенаттың анионымен кристалдық торының катионы арасындағы әрекеттесу нәтижесінде пайда болған бірінші қабат минералдың бетімен хемосорбциялық арқылы байланыста. Бұл қабат С.Б. Леоновпен «сульфидоксантогенат» деп аталынған және спиртпен сілтісізденбейді. Спиртпен жуылатын диксантогенид ксантогенаттың металымен қатар минералдың бетіне адсорбцияланады.

Сульфидты минералды флотациялау үшін жинағыш ретінде диксантогенидты қолданғанда бұл жағдайда оттектің тотықтырғыш қасиетін диксантогенидпен элементі күкірт орындайды:



Ксантогенаттармен салыстырғанда дитиофосфаттар неғұрлым әлсіз жинағыштар, дитиофосфаттың иондарының тотығуы қиын өтеді, тік тізбекті қосылыстармен салыстырғанда тарамдалған тізбектерімен қосылыстар баяу тотығады. Ауыр металдарының иондарымен дитиофосфаттар неғұрлым жақсы еритін қосылыстар түзеді.

Сульфидрильді жинағыштарының тотығу-тотықсыздану потенциалымен және сульфидрильді жинағыштарын гидрофобизациялауға оның қабілеті арасында корреляциялық байланысы Б.А. Степановпен және И.А. Каковский анықтады: жинағыш күшті болған сайын, ол қандай гомологты қатарға немесе әртүрлі кластардың қосылысына жататына тәуелсізді жеңіл тотығады.

Дитиофосфаттардың дисульфид молекуларының бос радикалдарының және ксантогенаттың арасындағы химиялық байланыстың беріктігі орталық атомның маңындағы электрондық қабаттың тығыздығымен анықталады: дитиофосфатта фосфор атомы, ал ксантогенатта көміртек атомы - орталық атомдар.

Пульпадаға сульфид натрийін қосқанда пайда болатын сульфид иондарымен ауыр металдарының сульфидтері ауаның оттегі болмағанда диксантогенидпен де тотығады. Нәтижесінде ксантогенат, элементі күкірт түзіледі және пульпаның сутек көрсеткіші төмендейді.

Сульфидтердің бетінде жинағыштың физикалық және химиялық жабысқан қабаттары болғанда сульфидтердің флотациясы жақсы өтеді. Сфалериттің бетінде ксантогенаттың химиялық жабысқан қабаты болғанымен диксантогенидтің болмауы оның флотациясын әлсіздендіреді.

Егер минералдың бетінде бірнеше моноқабаттар пайда болса, бірнеше молекулалықты қалыңдықпен қабат үш өлшемді құрыстылдық қабатша болады, кристал торларының шамалары негізгі минералдардың осындай қабатшаларына сәйкес келмейтін қабатшаны құрағандықтан беттік адсорбциялық қабатқа төменді қабат әсер етпейді. Минералдардың бетіне түзілген тұнбалар жоғарғы ерігіштілігімен ұсақ дисперсті аморфты қосылыстар түрінде болуы мүмкін.

Оттегі бар сілтілі ортада сульфидты минералдарды флотациялау кезінде ксантогенат ROCSS^- ионы, $(\text{ROCSS})_2$ диксантогенид және монотионокарбонат ROCOS^- ионы ретінде болады, сонымен қатар MeKx^+ және MeKx_3^- иондары түзілу мүмкін (Kx - ксантоген қышқылының қалдығы).

И.Н. Плаксинмен С.В. Бессонов газдардың, оның ішіндегі оттектің, флотациядағы ролін зерттеді. Адсорбция және ксантогенатпен дитофосфат жинағыштардың 1 кг/т шығың мөлшерін колданған өзінде флотация оттектің ортада болмайды. Авторлардың пікірі бойынша оттегінің әсері сатылы өтеді.

Минерал бетінде оттегі адсорбцияланып оңы бірінші дегидрлейді, содан кейін минерал бетің тотықтырып активті адсорбция пайда болады. Минералдардың активті флотациясы үшін оттектің оптимальды мөлшері әртүрлі болады, мысалы, галенитті толық флотациялау үшін оттектің концентрациясы 1 – 1,5 мг/л болу қажет, ал халькопириттің флотациясына - 10–30 мг/л құрайды. Сульфидты минералдарының тотығу процестері ұнтақтау кезінде басталады.

С.И. Митрофановтың зерттеуі бойынша ұнтақтау кезінде сульфидтер 0,008 мг/см² оттегің жутады. Әсіресе Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ қосылыстары болғанда оттегің жуту процесі интенсивті өтеді. Сульфидты минералдарының оттегімен тотығуы күкірттің тотықсыздандыру қабілетімен сипатталады.

Ылғалдық тотығу процесіне әсер етеді, мысалы, жай жағдайда галениттің бетінде 1 - 1,5 мм қалыңдықпен тотыққан қабықша бірнеше күннен кейін пайда болады, ал суда осындай қабықша 20 минуттан кейін пайда болады. Сульфидтардың тотығу нәтижесінде пайда болатын өнімдерінің құрамы ортаның сҚ (сутек көрсеткіш) тәуелді. Мысалы, пириттің FeS_2 бетінде қышқыл ортада SO_4^{2-} және Fe^{2+} иондар түзіледі, ал сілтілі ортада – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO^{2-} және Fe^{3+} .

Сульфидтердің тотығуының бір белгісі – олардың ерітінді күйге аусуы. Еру беріктігі бойынша минералдарды келесі қатарға түзу болады: пирит > галенит > халькопирит > сфалерит. Кристалдық торының энергиясы жоғары болған сайын минерал баяу ерийді.

Сульфид иондарының келесі реттікпен тотығады



Л.А. Глазуновтың пікірі бойынша, сульфид иондары элементты күкірке дейін тотыққаны флотацияның өтуіне әсер етеді.

3. Белгілі қасиеттерімен жинағыштарды таңдау

Жаңа флотациялық реагенттерді іздеу кванттық-механикалық тұрғыдан қарастырғанда әртүрлі қосылыстардың құрылысындағы коваленттік және координациялық байланыстарына қатысты жүріледі.

Флотациялық реагенттердің қышқылдылығымен негізділігің түсіну үшін «қышқыл» және «негіз» деген анықтамаларды Бренстед - Лоури бойынша протонизацияның және Льюис бойынша элетрофильдықтың көзқарасымен қарастыру керек.

Бренстед - Лоури бойынша қосылыстың протонды беру мүмкіншілігіне қышқылдық тәуелді, ал негіздің күші – протонды байландыру толпындыруына.

Льюистың анықтамасы бойынша, негіз деген – ковалеттік байланыс түзу үшін электрондық жұпты беретін зат, ал қышқыл – электрондық жұпты алып ковалеттік байланысты түзетін зат. Электрон жұбының акцепторы ретінде қышқыл болады, ал негіз – доноры.

Негізгі электрофильді реагенттерге жататындар: протон H^+ , гидроксоний ионы HO^+ , металдың катиондары Me^{2+} , Me^+ , металдың галогенидтері.

Жинағыштың молекуласына электрондық активті орынбасарлардың, яғни реагенттің молекуласының реакциялық орталығындағы электрондық тығыздығың өзгертетін топтарын еңгізу, белгілі минералдарға қатынасты жинағыштардың гидрофобты қасиеттерін күшейтеді немесе әлсіздендіреді.

CSS топдағы орталық атоммен - көміртектепкен салыстырғанда, дитиофосфаттағы орталық атом – фосфор неғұрлым электрондық акцепторлы. Ксантогенаттағы күкірт атомымен салыстырғанда дитиофосфаттың күкірт атомындағы электрондық тығыздығы төмен және ауыр металдарының катиондарымен байланыстың беріктігі әлсіз.

Сульфгидрильды жинағыштарының молекуласындағы күкірт атомның саны көбейген сайын ауспалы металдарының катиондарымен (Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ және т.б.) және инертті электрондық жұпқа ие металдарымен (Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{2+} және т.б.) реагенттің байланысу беріктігі жоғарлайды. Майлы қышқылдарының молекулаларына N-донорлы атомды еңгізу сирек металдарының катионарымен және қалайымен комплекс түзу қабілетіне келтіреді.

Жинағыштардың көмірсутек радикалының ұзындығың ұзарту оның қышқылдығың төмендетеді. Радикалдың α -көміртек атомына электрондық донорлы топтарды еңгізіп жинағыш қабілетін күшейтуге болады, ал электрондық акцепторлы еңгізгенде жинағыштардың селективтілігі жоғарлайды.

Молекуланың ортасына еселі байланысты еңгізгенде цис-транс-изомериясы болуы (мысалы олеин, линолды және линоленды қышқылдар) жинағыш қасиеттерін жоғарлатады және қаныққан молекуламен салыстырғанда минералдың бетіндегі бір молекуланың орналасқан аланның ауданы үлкееді.

Күкіртті және оксигидрильді жинағыштардың пирит, халькопирит, сфалерит және гематит минералдарымен әрекеттесуің қарастырып реагенттің донорлы топтарының молекулалық орбитальдарының энергиясымен пішіні оның катионымен анионынаң құралған минералдың молекулалық орбиталіне жақын болғанда неғұрлым берікті беттік қосылыс түзілетінің дәлелдеуге болады.

Сонымен, жаңа флотореагенттерді таңдау жолдары келесі:

- 1 Радикалдың ұзындығымен тарамдауының өзгеруі.
- 2 Радикалдың α -көміртек атомына электрондық донорлы және электрондық акцепторлы орынбасарларың еңгізу.
- 3 Жинағыштың активті тобындағы оттегінің атомдарын басқа атомдарға (күкірт, азот және т.б.) аустыру.
- 4 Орталық көміртек атомды фосфорға, мышьякқа немесе басқа атомдарының топтарына аустыру.
- 5 Радикалдың еселі байланысынын өзгертуі.
- 6 Реагенттің минералмен ынтықтығың анықтауға молекулалық орбитальдың әдісін қолдану.
- 7 Жинағыштардың үйлесуін, сонымен қатар жинағыш- басқыш- активатор- сҚ үйлесуін қолдану.