

Е.Ю. СВЕТКИНА, канд. хим. наук
(Украина, Днепропетровск, Национальный горный университет)

МЕХАНИЗМ ФЛОТАЦИИ МИНЕРАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ВИБРАЦИОННОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Основная цель процесса рудоподготовки – раскрытие минералов при минимальной вновь образованной поверхности. Таким образом, процесс раскрытия минералов является не вспомогательным, а первой стадией общей схемы обогащения. В связи с этим решение задачи максимального раскрытия полезных минералов при их минимальном переизмельчении, может быть найдено путем разработки методов селективного измельчения, в процессе которого поверхность разлома проходит преимущественно между гранями кристаллов минералов, слагающих данную руду.

Для эксперимента был выбран галенит (PbS) – минерал, склонный к переизмельчению. Проведение экспериментов заключалось в предварительной виброударной активации руды перед процессом обогащения путем проведения измельчения в лабораторной вертикальной вибрационной мельнице и последующей флотацией. Для проведения опытов был взят галенит, активированный при виброударном воздействии (измельченный в МВВ при технологических параметрах $\Delta=25$ мм и $D=130,3$) в сухом виде и строго классифицированный в следующих пределах: -150+100, -100+74, -74+40 и -40+15 мкм. Последний класс был приготовлен путем отделения класса —15 мкм отмывкой. Для проведения опытов была составлена смесь, содержащая по 25% каждого класса. Концентрация бутилового ксантогената калия составляла 12 мг/л, соевого масла подавалось 50 г/т, рН = 8. Пена снималась фракционно; после сушки каждая фракция была разделена на классы +74 и -74 мкм на ситах. Класс -74 мкм подвергался дисперсионному анализу фотометрическим методом, который дает хорошо воспроизводимые результаты. Класс +74 мкм разделялся на более узкие классы на соответствующих ситах.

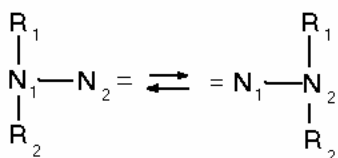
В работе [1] были приведены результаты опытов по определению скорости флотации галенита отдельных классов при их индивидуальной и совместной флотации, а также распределение отдельных классов в каждом, фракционно снятом, продукте. Анализ этих данных показывает, что класс -40+15 мкм имеет повышенную скорость флотации по сравнению с классом -150+100 мкм. Остальные классы имеют промежуточное значение скорости флотации. Большой выход в первые минуты в пену класса -40...+15 мкм указывает на то, что этот класс более флотационно активен. Вероятно, повышенную флотируемость мелкого класса определяют два фактора: увеличение адсорбционной активности частиц с уменьшением размера, а также то, что более крупные частицы являются более тяжелыми и при прочих равных условиях легче отрываются от пузырьков воздуха. Кроме этого,

Флотація

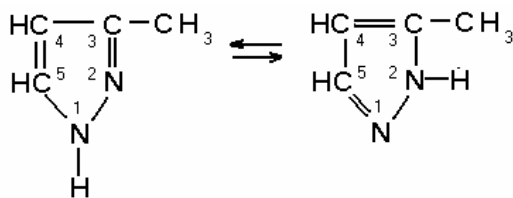
в хвостах остается некоторое количество классов $-40...+15$ и $-150...+100$ мкм. Появление в хвостах флотации класса $-40...+15$ мкм может быть объяснено распределением частиц по химическим связям по времени флотации. При этом активированный галенит в хвостах характеризуется большим межплоскостным расстоянием и большей величиной ионной составляющей связи. Появление в хвостах частиц галенита крупностью $-150...+100$ мкм, вероятно, объясняется наличием у них большой отрывающей силы и недостаточной плотностью покрытия поверхности собирателем.

Для выяснения механизма флотации галенида после виброударной активации нами аналогично были проведены опыты, в которых добавляли азотсодержащий реагент-собиратель. В качестве такого реагента применяли 3(5)метилпиразол по нескольким причинам:

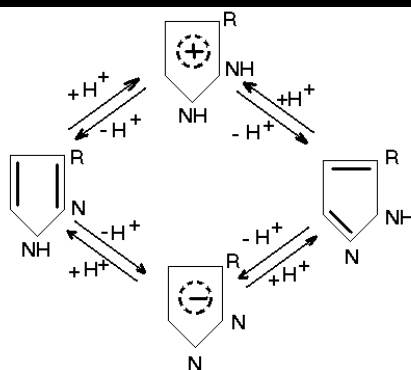
- во-первых, мы искали такую гетероцилическую систему, которая содержала бы азогруппировку ($-N_1=N_2-$) или два рядовых атома ($=N_1-N_2=$), как известно, обладающих высокой способностью к комплексообразованию;
- во-вторых, гетероцикл должен был бы обладать "двойственным" характером, чтобы не вводить дополнительно депрессоры, а тормозить побочные процессы, за счет комплексообразования с собирателем;
- в-третьих, гетероцикл должен был бы обладать таутометрией, чтобы независимо от стерического подхода к сенсibiliзированным участкам собирателя мог легко к нему "приспосабливаться".



Перечисленными свойствами обладает 3(5) метилпиразол:



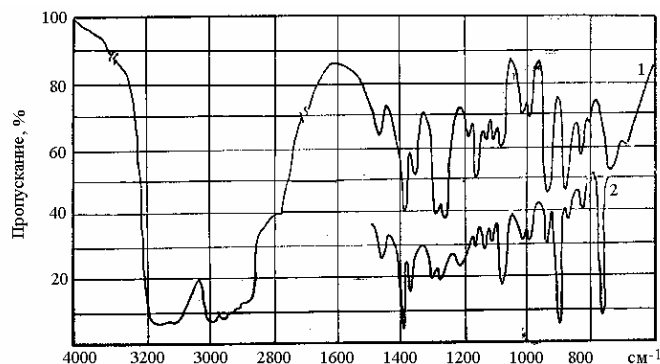
Двойственность пиразола выражается в том, что он может образовывать в растворах как катионы, так и анионы пиразолиния.



Таким образом, 3(5) метилпиразол может вступать в реакции в виде сопряженной кислоты, либо сопряженного основания или в виде нейтральной молекулы.

По ходу процесса флотации мы проводили спектроскопические исследования. Анализ ИК-спектров 3(5) метилпиразола и флотационной пульпы с активированным и неактивированным минералом показывает (рисунок), что поглощение в области $1400-1600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям гетероцикла, спектр не активированного минерала совпадает со спектром пиразола, а для комплексов с виброактивированным галенитом несколько сдвинут в коротковолновую область. Такое смещение полос поглощения свидетельствует, что образование комплекса идет через неподеленную пару электронов у атома N_2 – пиразола, поэтому валентные колебания N не изменяются, или во всякой случае, не чувствуется связь с анионом.

Сдвиг полос поглощения в спектрах комплексных соединений по сравнению со спектром 3(5) метилпиразола и не активированным минералом $1388 \rightarrow 1415$; $1483 \rightarrow 1495$; $1550 \rightarrow 1575$ объясняют образованием комплекса донорно-акцепторного σ -типа. Подтверждением вышесказанного является наличие высокочастотного сдвига в области проявления деформационных колебаний гетероцикла $945 \rightarrow 950$; 960 ; 970 , что можно объяснить трансконформацией комплекса [2]. Приведенные данные подтвердили существование комплексных соединений на основе 3(5) метилпиразола и активированного в ММВ галенита.



ИК-спектры:

- 1 – Пиразол и не активированный галенит;
- 2 – комплекс пиразола активированного галенита

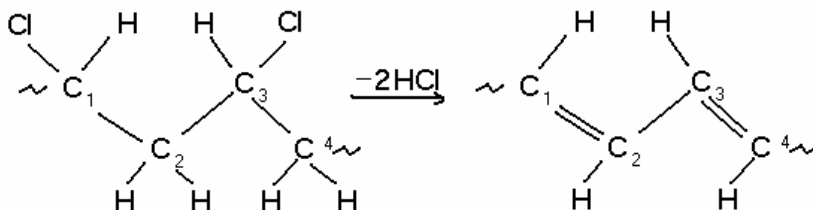
Флотация

Поэтому в качестве рабочей гипотезы, была выдвинута идея образования кластеров на поверхности макромолекулярной цепи собирателя с активированным галенитом и комплексными соединениями 3(5) метилпиразола. Образование новой фазы – лавинный процесс. Кластеры в этих процессах возникают в качестве короткоживущих промежуточных веществ внутри фазы собирателя. Известно, что повышение выделения полезного компонента резко возрастает в системах с сопряженными связями (полиеновые структуры), т.е. когда для описания электронов в системах уместна "металлическая модель". В кластерных комплексах подобная делокализация электронов вызывает каталитические процессы.

С этих позиций "двойственность" комплексов может затормозить процесс флотации, а с другой стороны, такое рассмотрение наводит на мысль, что процесс флотации – процесс дискретный, шаг которого равен двум молям углерода.

Поэтому предполагается, что первичный акт при использовании активированного минерала начинается одновременно от участка цепи, состоящего из четырех атомов углерода собирателя.

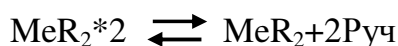
Из такого понимания проблемы следует, что активированный галенит должен перекрывать сразу микроучасток цепи, состоящий из четырех углеродных атомов.



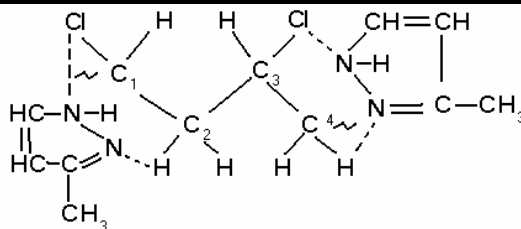
Природными аналогами такой модели являются металлоферменты, содержащие в молекуле 4,12 и более атомов металла, что создает так называемую "координационную клетку" – ограниченную область, в пределах которой реакции или не развиваются, или ограничиваются ею, не имея выхода в среду системы.

Топографию кластера – "ПВХ: комплекс" можно до некоторой степени объяснить конформационными моделями.

Поскольку природа связи 3(5) метилпиразола с координирующим металлом гетерогенна – образованная агрегация термодинамически неустойчива, из этого вытекает, что под действием температуры или других внешних факторов, комплекс находится в равновесии

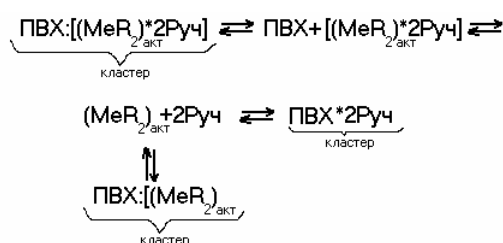


Кинетически свободные 2 моля – 3(5) метилпиразола вступают во взаимодействие с сенсibilизированным участком собирателя, образуя кластер, охватывающий четыре углеродных атома.



Выгодная геометрия этого кластера (типы кресло, ванна), состоящего из 6 атомов придает ему энергетическую устойчивость, перекрывает участки выделения углеводорода с меньшим содержанием углеродной цепи, чем собственно, резко снижается возможность образования диеновой структуры и приостанавливается процесс каталитического элиминирования.

Общая картина "тела" кластера может быть выражена равновесием:

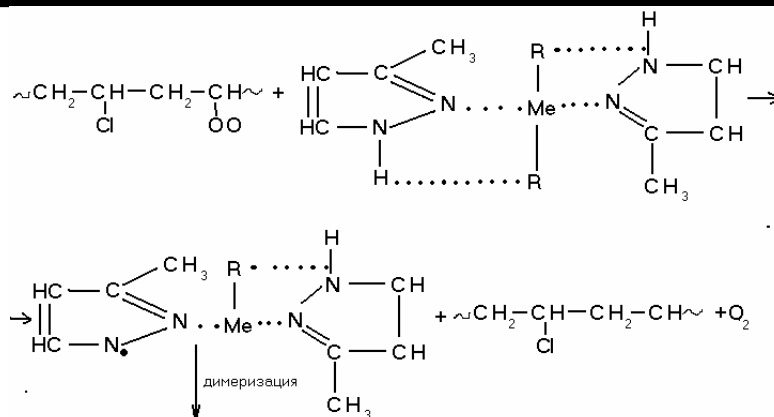


Поскольку строение кластеров не стехиометрично, то из этого вытекает их "дальнодействие" и вторая сторона – энергетическая целесообразность. В зависимости от молекулярной массы комплексного соединения и его количества, содержание пиразола колеблется от 1 моля на 160 – до 1 моля на 800 элементарных звеньев. Если учесть, что некоторые собиратели содержат $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль карбонильных группировок, $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль-/моль двойных связей на концах макромолекулы и 8-14 – разветвлений на 1000 звеньев, то становится очевидным, что границы, окружающие "тело" кластера, чрезвычайно размыты, а его строение, по-видимому, слоистое, обусловленное структурой оболочки (матрицей).

Другая сторона этого вопроса заключается в том, что кластер состава $\text{ПВХ}:[(\text{MeR}_2)_{2\text{акт}}^*2\text{Pуч}]$ может перекрывать пути образования диеновых группировок за счет хелатизации по приведенной выше схеме без предварительного развала координационного соединения.

В этом случае активированный галенит образует в кластере, за счет образования активных центров в виде радикалов при измельчении в МВВ, "первый слой" оболочки или зону "ближнедействия", которая препятствует окислению цепи ПВХ и элиминированию углеводорода по радикальному механизму.

Таким образом, косвенным путем может быть доказано, что при вибронегружении образуются радикалы.



Исходя из этих соображений, следует использовать в качестве центрального атома координационного соединения активированные путем вибронегружения минералы, зарекомендовавшие себя как надежные ингибиторы свободно-радикального механизма деструкции, а в качестве лигандов они содержат в своей структуре соединения, способные вступать во взаимодействие с сенсibilизированными участками цепи полимера, образуя устойчивые шестичленные кластеры или области делокализации электронов.

Таким образом, впервые показан новый механизм флотации, основанный на виброударной активации исходных продуктов, в результате которой обеспечивается протекание твердофазных и гетерогенных реакций по двум направлениям: радикально-цепному и ионно-молекулярному, что приводит к селективности процесса.

Список литературы

1. **Светкина Е.Ю.** Механизм селективной флокуляции виброактивированных руд и минералов // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2009. – Вип. 36(77)-37(78). – С. 130-137.
2. **Светкина Е.Ю.** Выделение благородных и редкоземельных металлов из руд вибронагружением и экстракцией // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2002. – Вип. 14(55). – С. 12-18.

© Светкина Е.Ю., 2011

*Надійшла до редколегії 4.05.2011 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. В.П. Франчуком*