

## Флотация растворами катионных ПАВ

Один из главных методов обогащения полезными ископаемыми в горнодобывающей промышленности – флотация. Это процесс, основанный на различной смачиваемости частиц твердой фазы жидкостью (водой) с поверхностно-активными веществами (флотационными реагентами, флотореагентами).

Первым предложенным методом была масляная флотация: измельченную руду перемешивали с минеральным маслом и водой, олеофильные компоненты (сульфидные минералы) смачивались маслом и всплывали на поверхность, а олеофобные (пустые породы) – осаждались на дно.

Наиболее распространена пенная флотация, при которой через пульпу прокачивается газ (воздух), пузырьки газа адсорбируются на частицах руды или пустой породы (в зависимости от типа флотореагента) и выносят их на поверхность. Таким образом, на поверхности пульпы образуется пенный минерализованный слой.

Для избирательного (селективного) извлечения минералов в пульпу добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). По назначению различают три группы флотореагентов:

- собиратели;
- пенообразователи;
- модификаторы.

Собиратели способствуют снижению смачиваемости поверхности минеральных частиц, что приводит к лучшей адсорбции газовых пузырьков. Собиратели бывают анионные, катионные, амфотерные и неионогенные. Модификаторы позволяют усилить/ослабить или исключить адсорбцию собирателей на минералах, благодаря чему уменьшается расход собирателей, а также достигается разделение близких по свойствам минералов. Пенообразователи понижают поверхностное натяжение (ПН) на границе газ-жидкость, чем способствуют образованию устойчивой гидратной оболочки, препятствуют коалесценции и стабилизируют пену.

Катионные ПАВ (первичные и вторичные амины, соли четвертичных аммониевых оснований и аминоэфиры с короткой разветвленной цепью) используются для флотации калийных солей, кварца, силикатов, сульфидов и т.д. Некоторые катионные ПАВ так сильно «прицепляются» к металлу, например, к платине, что исключают возможность измерить поверхностное натяжение методом Дью Нуи или Вильгельми, т.к. кольцо или пластина изготавливаются из платины.

Предполагают, что в уравнениях для расчета поверхностного натяжения краевой угол смачивания кольца/пластины равен нулю:

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos \theta} \quad \text{метод кольца Дью Нуи}$$

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad \text{метод пластины Вильгельми}$$

$F_{\max}$  – максимальная нагрузка на кольцо, определяемая во время поднятия кольца

$F_V$  – вес жидкости под кольцом

$F$  – нагрузка на пластину

$L$  – длина смачиваемой поверхности,

$\theta$  – краевой угол между кольцом и жидкостью (принимается, что  $\theta = 0^\circ$ ;  $\cos \theta = 1$ )

Для катионных ПАВ краевой угол может быть отличным от нуля, поэтому данные уравнения могут дать неверные величины, даже если измерения будут проведены.

При использовании метода Дью Нуи с растворами катионных ПАВ кольцо часто отрывается от поверхности много раньше, чем достигается истинная максимальная нагрузка, в методе пластины силы порой слишком малы для верного отображения. Во время измерения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для таких растворов возникают еще более серьезные проблемы. При низких концентрациях ПАВ может совсем не адсорбироваться на кольцо/пластине; это даст верные результаты. Однако, с увеличением концентрации ПАВ кольцо/пластина покрывается гидрофобным слоем; надеяться на верные значения можно только в том случае, если перед каждым измерением кольцо/пластина будет очищена. При автоматическом измерении с помощью тензиометра K100 система дозирования Dosimat автоматически увеличивает содержание ПАВ в сосуде, при этом остановка процесса и чистка кольца/пластины значительно замедлит эксперимент. Для некоторых катионных ПАВ проще провести измерение ККМ с помощью стандартного метода кольца/пластины.

Так как металлическая пластина имеет некоторые проблемы при измерении растворов катионных ПАВ, то можно заменить пластину. Как показала практика, для этой цели отлично подходит хроматографическая бумага, которая не набухает во время смачивания. И хотя катионные ПАВ тоже адсорбируются на ней, они не гидрофобизируют ее. Смачиваемость в основном определяется порозностью бумаги. Пока краевой угол между жидкостью и бумагой меньше 90°, из уравнения Вашбурна мы знаем, что будет изменяться только скорость смачивания.

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \sigma \cdot c} \quad \text{уравнение Вашбурна}$$

- $\theta$  – краевой угол между раствором ПАВ и хроматографической бумагой
- $m^2/t$  – скорость смачивания
- $\eta$  – вязкость раствора
- $\rho$  – плотность раствора
- $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора
- $c$  – константа, зависящая от порозности хроматографической бумаги

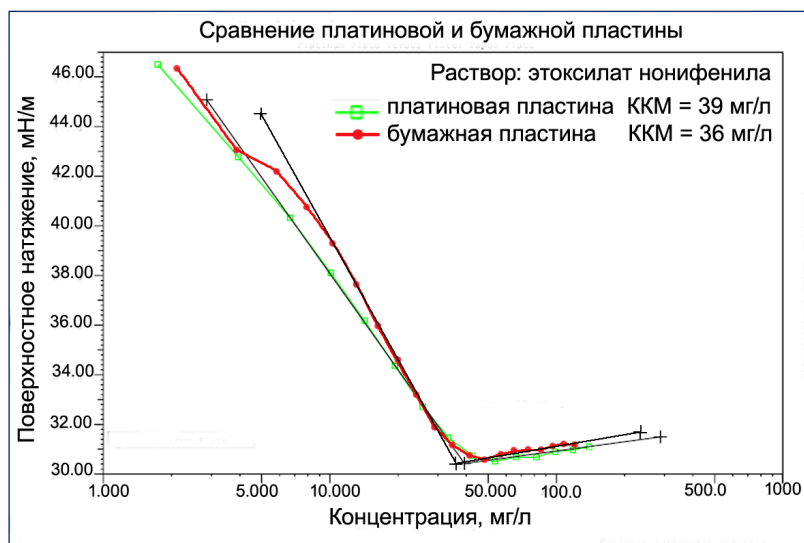
Корректные значения ПН получатся в том случае, если пластина будет полностью смочена. Длина смачивания рассчитывается на основе длины и толщины сухой пластины.

Измерения ККМ проводились с помощью процессорного тензиометра K100 с системой дозирования Dosi-mat. Пластина была сделана из хроматографической бумаги (ШхВ 20х10 мм, толщина 0,19 мм; длина смачивания 40,38 мм) и крепилась с помощью специального держателя. Перед измерением «пластину» полностью смочили водой, после чего показания тензиометра обнулили.

В качестве ПАВ использовали этоксилат нонилфенола (9.5 моль ЕО), додецил, тетрадецил и гексадецил бромиды триметиламмония, а также неизвестный катионный ПАВ; в качестве растворителя была использована дистиллированная вода. Все измерения проводились при комнатной температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Этоксилат нонилфенола – неионогенный ПАВ, его ККМ может быть измерена с помощью стандартных методов кольца/пластины. Как видно из графика, данные, полученные на бумажной и платиновой пластинах, сопоставимы. Аналогичные графики были получены для трех других ПАВ и они показали, что данные вполне сопоставимы (результаты измерения сведены в таблицу).

В отличие от предыдущих четырех ПАВ образец неизвестного катионного ПАВ, присланный на испытания, не давал вразумительных значений ПН с помощью платиновой пластины. Даже при низких концентрациях пластина становилась гидрофобной при контакте с жидкостью. Кажущееся ПН образца было 9 мН/м! Для получения ККМ использовали бумажную пластину.



ПАВ	ККМ (мг/л)		Разница измерений %
	Платиновая пластина	Бумажная пластина	
Этоксилат нонилфенола (9.5 моль ЕО)	39	36	7.7
Бромид додецилтриметиламмония	4948	4948	0.0
Бромид тетрадецилтриметиламмония	1196	1169	2.2
Бромид гексадецилтриметиламмония	331	305	8.4
Неизвестный катионный ПАВ	-	453	-

Использование бумажной пластины Вильгельми позволяет определять поверхностное натяжение и ККМ растворов катионных ПАВ. Результаты сопоставимы с теми, что получаются с помощью платиновой пластины.

При подготовки статьи были использованы материалы фирмы KRÜSS GmbH (Lee Gilman «Measuring surface tension and critical micelle concentration on cationic surfactant solutions», Application Note # 210) и сайта [www.chemport.ru](http://www.chemport.ru).