

УДК 622.7

**О СОБИРАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРУЕМЫХ
АССОЦИАТОВ “КСАНТОГЕНАТ ИОН – ДИКСАНТОГЕНИД”**

С. А. Кондратьев, Е. А. Бурдакова, И. А. Коновалов

*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: kondr@misd.nsc.ru,
Красный проспект, 54, 630091, Новосибирск, Россия*

Рассмотрена собирательная способность производных форм этилового и бутилового ксантогенатов, образованных нестехиометрическим взаимодействием их с окислителем. Дано визуальное доказательство наличия в растворе тонких микрокапель, стабилизированных отрицательным зарядом. Определены размер и ζ -потенциал микрокапель, а также скорость растекания эмульсии по поверхности воды. Установлено, что указанная скорость превышает скорость растекания продуктов, полученных при нестехиометрическом взаимодействии ксантогената с солями тяжелых металлов. Показано, что продукты взаимодействия ксантогенатов с окислителем в момент прорыва водной прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, могут десорбироваться с минеральной поверхности и переходить на границу раздела “газ – жидкость” (ДС-формы). Растекание ДС-форм реагента по границе раздела оказывает силовое воздействие на жидкость в прослойке и приводит к ее удалению. Дана численная оценка сил, действующих на жидкость в прослойке со стороны ДС-форм этилового и бутилового ксантогенатов. Установлена зависимость объемного расхода жидкости, вытекающей из прослойки, от поверхностного давления активных на границе раздела “газ – жидкость” форм реагента. Найдены численные значения поверхностного давления эмульсии “диксантогенид – ксантогенат” в зависимости от исходной концентрации ксантогената. Показано, что собирательная способность реагента зависит от поверхностного натяжения раствора его ДС-форм и определяется структурой углеводородного фрагмента собирателя.

Флотация, флотационная активность реагента, эмульсия диксантогенида, поверхностное давление, прослойка жидкости, физическая форма сорбции, селективность

Формы сорбции реагента: обзор. Первая теория, описывающая взаимодействие ксантогената с минеральной поверхностью, предполагала ионный обмен между ионом ксантогената и анионом серы, входящим в кристаллическую решетку галенита [1]. По теории, получившей название “химической”, продукты окисления минеральной поверхности (сульфат или тиосульфат свинца) замещаются ксантогенатом свинца по реакциям ионного обмена. Предполагалось, что соединение PbX_2 придает гидрофобное состояние минералу.

В связи с опубликованием серии работ с доказательством необходимости кислорода для флотации сульфидов ксантогенатами [2, 3] широкое распространение получила электрохимическая теория взаимодействия ксантогената с сульфидным минералом. Согласно этой теории, на минеральной поверхности протекают два процесса: анодный и катодный. В результате анодной реакции формируется ксантогенат свинца



или происходит окисление ксантогенат ионов в диксантогенид:



Катодный процесс представляет собой восстановление кислорода в гидроксил-ион:



С признанием электрохимической природы взаимодействия реагента с сульфидом исследователи стали использовать диаграммы состояния $E_h - pH$ в сочетании с вольтамперметрией для объяснения своих экспериментальных результатов.

С начала 1970-х гг. важнейшей задачей становится экспериментальное выявление продуктов, придающих гидрофобное состояние минералу, т. е. определение доминирующей реакции (1) или (2). Согласно спектроскопическим методам, предпочтение отдавалось образованию ксантогената свинца по реакции (1) [4, 5]. В то же время электрохимические методы исследования взаимодействия ксантогената с сульфидом в сочетании с одновременным определением условий прилипания пузырька к галениту показали необходимость выполнения реакции (2) [6–8].

В работе [6] изучались условия прилипания пузырька к галениту в растворе этилового ксантогената с концентрацией 10^{-3} М. В результате поляризации электрода отмечен слабый контакт пузырька азота с минералом при подъеме потенциала до -0.1 В. Со временем происходило укрепление контакта, который сохранялся несколько часов. После падения потенциала электрода контакт нарушался. Введение кислорода или анодная поляризация приводили к повышению электрохимического потенциала галенита и появлению смешанной ксантогенат–диксантогенид пленки. Наличие ксантогената свинца и пленки, представленной ксантогенат-ионами и диксантогенидом, обеспечило прочный контакт объектов взаимодействия. Авторы не дают характеристику структуре сорбционного слоя, но отмечают, что образуется дисперсия диксантогенида в слое раствора, прилегающем к электроду.

Аналогичные результаты получены в работе [7], где изучалось влияние ксантогената на прилипание пузырьков газа к электроду в растворах, содержащих кислород, воздух и азот. Одновременно определялся бесточный потенциал электрода, выполненного из галенита. Найдены области потенциалов и pH, при которых наблюдается контакт пузырька с минералом. Показано, что на диаграмме состояния системы Pb–S–H₂O–газ область прочного закрепления пузырька на галените совпадает с областью нахождения ксантогената металла, ион ксантогената и диксантогенида [7].

В [8] установлено, что на поверхности электрода из галенита имеются три формы сорбции реагента: специфически адсорбированный ион, не придающий минеральной поверхности гидрофобных свойств; химически закрепившийся ион, придающий поверхности электрода слабые гидрофобные свойства; физически сорбированный диксантогенид, сильно гидрофобизирующий минеральную поверхность. Показано, что если на поверхности электрода из галенита находится только ксантогенат свинца, то условия прилипания пузырька к нему не выполняются. Пузырьки азота прилипали к электроду только при потенциалах выше потенциала анодного тока, когда потенциал минерала в растворе ксантогената поднимался выше потенциала образования диксантогенида (> 0.2 В). В этом случае минеральная поверхность приобретала свойства, способствующие образованию флотационного контакта.

В работе [4] на основе экспериментов пришли к выводу, что диксантогенид не может образоваться на галените в растворе этилового ксантогената, содержащего кислород. Остаточный потенциал галенитового электрода значительно ниже, чем потенциал, требуемый для образования диксантогенида. Исследованием ИК-спектров соединений раствора и адсорбированных форм метилового, гексилового и додецилового ксантогенатов не выявлено наличие диксантогенида.

Термодинамические расчеты флотационной системы PbS–КЕХ с учетом баланса массы продуктов, находящихся в жидкой и твердой фазах, проведены в [9] с помощью E_h –pH диаграмм, построенных для системы “галенит–этиловый ксантогенат”. Показана возможность образования диксантогенида при соответствующей концентрации (10^{-4} моль/л) реагента и потенциале пульпы. Аналогично в [5] экспериментально показано, что на поверхности галенита находится около 1 % диксантогенида.

Если для флотации галенита отмечается необходимость присутствия в сорбционном слое ксантогената металла и диксантогенида, то в отношении пирита общепринята гипотеза, согласно которой только диксантогенид определяет его флотуемость [4]. Весь адсорбированный минеральной поверхностью ксантогенат окисляется до диксантогенида, который является единственным продуктом, ответственным за флотацию пирита. Гипотеза принята на основании анализа ИК- и УФ-спектров и исследований остаточного потенциала. Например, в [10] показано, что остаточный потенциал пирита совпадает с окислительно-восстановительным потенциалом ксантогенат–диксантогенид.

В [5] выполнены *in-situ* ИК–Фурье-спектроскопические исследования поверхностных соединений на пирите, образованных при взаимодействии его с этиловым ксантогенатом в области pH 9.2. Одновременно со съемкой спектра проводился контроль потенциала минеральных частиц. Результаты исследования показали, что на поверхности пирита присутствует только диксантогенид.

В [11] показано, что предположение о флотации пирита одним диксантогенидом не может объяснить, во-первых, флотуемость пирита при потенциалах, значительно меньших потенциала образования диксантогенида, и, во-вторых, изменение поверхностного заряда при адсорбции ксантогената, а также показано, что помимо диксантогенида на минеральной поверхности в области pH 2–5 может находиться ксантогенат железа. Увеличение pH приводит к замещению группы ксантогената гидроксильной группой и формированию основного ксантогената железа (pH 4–10). Соединение $Fe(OH)_2EX$ не является сильным гидрофобизатором и его закрепление на минеральной поверхности не приводит к заметному повышению гидрофобности пирита. Авторы полагают, что места закрепления основного ксантогената железа могут служить местами формирования последующих адсорбционных слоев, представленных ксантогенат ионами и молекулами диксантогенида. В зависимости от окислительно-восстановительного потенциала пульпы дано распределение форм ксантогената. Установлено, что первоначально образовавшийся диксантогенид полностью сорбирован минеральной поверхностью. Его закрепление происходит на гидрофобизированных участках поверхности. При более высоких значениях потенциала часть его в форме эмульсии находится в жидкости.

В [12] указано, что стадию флотации предваряет стадия электрокаталитического окисления собирателя кислородом на поверхности минералов полупроводников. Назначение этого процесса — формирование “собирательных смесей” заданного состава на минеральной поверхности. Действие частично окисленного ксантогената подобно действию смеси анионного и аполярного собирателей.

Значительная часть работ посвящена вопросу усиления флотуемости сульфидов при добавлении ионов цветных металлов. В [13] экспериментально доказана возможность активации флотации пирита ксантогенатом в присутствии катионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} . Активация флотации объяснена образованием ксантогената металла и каталитическим эффектом ионов металла на образование диксантогенида. В то же время наличие сульфидов цинка в пульпе приводило к депрессии флотации пирита.

В работе [14] показано, что ионы Pb^{2+} значительно улучшают флотуруемость галенита и сфалерита этиловым ксантогенатом. Улучшение флотуемости галенита наблюдается в узкой области рН от 8 до 9.5. Согласно экспериментальным данным, на минерале формируется монослой – $Pb - EX$ и многослойное покрытие, представленное физически закрепившимся $Pb(EX)_2$.

В [15] выполнен анализ спектров сульфида свинца после сорбции его поверхностью этилового ксантогената свинца и спектра после сорбции этилового ксантогената калия. На основе сопоставительного анализа данных ИК-спектроскопии предположено, что адсорбируемым веществом в системе “сульфид свинца – раствор ксантогената” является ксантогенат свинца в молекулярной форме. Из этого следует, что покрытие поверхности будет определяться растворимостью минерала PbS и формированием осадка ксантогената свинца. Предполагается, что ксантогенаты металла в молекулярной форме гидрофобизируют минеральную поверхность и тем самым обеспечивают контакт минеральной частицы с пузырьком. По какому механизму происходит закрепление солей ксантогеновой кислоты на минерале — не уточняется.

Обзор работ по активации флотации ионами тяжелых металлов приведен в [16]. Показано, что при высокой концентрации собирателя ионы тяжелых металлов повышают извлечение полезного компонента. При более низкой концентрации собирателя в нейтральной области рН извлечение снижается. Эффект усиления флотуемости сульфидов при добавлении ионов цветных металлов указывает, что помимо продуктов реакций (1) и (2) имеются и другие формы сорбции реагента, способствующие формированию флотационного комплекса.

В работе [17] дано другое видение назначения солей ксантогената в сорбционном слое минерала. Показано, что формы реагента, представленные продуктами нестехиометрического взаимодействия ксантогенатов с солями тяжелых металлов, выделяются в виде микрочастиц на гидрофобизированной ксантогенатом минеральной поверхности. Указанные соединения обладают активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. В момент прорыва прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, они могут переходить на границу раздела, увлекая прилегающие слои жидкости в свое движение, т.е. десорбируются с минеральной поверхности (ДС-формы). Основная сила, действующая в прослойке на жидкость, обусловлена локальной неоднородностью поверхностного натяжения, возникшей в момент прорыва. Собирательная способность указанных ДС-форм ксантогената определена как мера их воздействия на объем жидкости в прослойке. На основе этого определения дана численная оценка сил, действующих на жидкость в прослойке со стороны легко десорбируемых форм этилового и бутилового ксантогенатов. Показано, что собирательная способность реагента зависит от поверхностного натяжения раствора его ДС-форм и определяется структурой углеводородного фрагмента собирателя. Собирательная способность флотационного реагента проявляется не только при гидрофобизации минерала, но и при снятии кинетического ограничения формированию флотационного контакта. В соответствии с предложенным механизмом становится возможным объяснить собирательную способность молекулярного ксантогената свинца [15].

Предложенный механизм работы объясняет депрессию флотации минералов в нейтральной области рН при активации их тяжелыми металлами [16]. В слабокислой области рН при нестехиометрическом взаимодействии образуются ассоциаты ксантогената металла и анионов ксантогената с высокой собирательной способностью. Они осаждаются на слабо гидрофобизированную поверхность и при прорыве прослойки выполняют функцию снятия кинетических ограничений образованию флотационного контакта. В районе нейтральных значений рН формируются основные ксантогенаты металла $Cu(OH)(EX)$, обладающие сравнительно слабой собирательной способностью, что приводит к подавлению флотации. В щелочной области рН первоначально происходит выделение из раствора нерастворимых гидроксидов металлов. За-

тем формируются ассоциаты “ксантогенат металла – анион ксантогената” и $\text{Cu}(\text{OH})(\text{EX})$. В работе [16] в выводах приводятся правила активации флотации ионами тяжелых металлов. Одно из этих правил рекомендует подавать собиратель в камеру флотационной машины, а активатор в контактный чан. Тем самым из пульпы предварительно выделяются гидроксиды металла, а в камере флотационной машины формируются ассоциаты, способные снять кинетическое ограничение образованию флотационного контакта.

При увеличении концентрации ксантогената и доминировании ассоциатов “ксантогенат металла – анион ксантогената” депрессия флотации не наблюдается. В [17] отмечен факт повышения скорости растекания продуктов взаимодействия солей тяжелых металлов с ксантогенатом при избытке последнего. Экспериментально показано, что продукты нестехиометрического взаимодействия ксантогенатов с солями тяжелых металлов обладают способностью удалять жидкость с минеральной поверхности. Увеличение концентрации солей металла приводило к подавлению эффекта удаления жидкости.

Аналитический обзор работ показывает, что монослой химически закрепившегося ксантогената слабо гидрофобизирует поверхность, в результате флотация протекает неактивно. Формы сорбции реагента, определяющие его флотационную активность, не ограничиваются продуктами реакций (1) и (2). Ксантогенат металла в молекулярной форме может оказать эффект удаления жидкости из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа [17]. Извлечение минерала возрастает в присутствии в сорбционном слое диксантогенида или ксантогенатов металла. Следует отметить, что диксантогенид или осадки ксантогената металла закрепляются только на гидрофобизированной химически закрепившимся реагентом поверхности.

В [18] указывается на содержание в пульпе большого числа производных форм ксантогената: ксантогенат ион, моноиокарбонат ион, ксантогеновая кислота, диксантогенид, дисульфид углерода. Считается маловероятным, что гидрофобизация минеральной поверхности обязана только одному механизму адсорбции. В [19] отмечают, что, несмотря на большое число исследований по взаимодействию сульфидных минералов с ксантогенатами, остается неясным, какой продукт ответственен за гидрофобизацию минерала.

С этих позиций представляется интересным продолжить исследование собирательных свойств производных форм ксантогенатов, широко применяемых при флотации сульфидных руд.

Основная задача данной работы — выявление наличия собирательных свойств у физически сорбированных ассоциатов “анион ксантогената – диксантогенид”. С этой целью выполнены:

— экспериментальная проверка активности по отношению к границе раздела “газ – жидкость” продуктов нестехиометрического взаимодействия этилового и бутилового ксантогенатов с окислителем и определены скорости растекания указанных продуктов по поверхности воды;

— оценка поверхностного давления продуктов нестехиометрического окисления этилового и бутилового ксантогенатов в зависимости от исходной концентрации ксантогенатов и численная оценка сил, оказываемых на жидкость в прослойке легко десорбируемыми продуктами окисления.

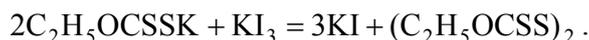
Материалы и оборудование. Скорость растекания по поверхности воды производных форм ксантогенатов находилась с помощью установки, описанной в [17]. В качестве предполагаемых поверхностно-активных веществ использовались продукты окисления этилового и бутилового ксантогенатов (ГОСТ 7927-75) нестехиометрическим количеством трииодида калия KI_3 (калий йодид ГОСТ 4232-74 и йод ГОСТ 4159-79). Растворы готовились в мольном соотношении йодида калия и ксантогената 1 : 10; 1 : 50; 1 : 100. Концентрация ксантогената составляла: $2.65 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Размеры микрокапель эмульсии, полученной при нестехиометрическом взаимодействии растворов ксантогенатов и йодида калия, и их ζ -потенциалы определялись на приборе Zetasiser Nano-ZS (Malvern). Растворы готовились в тех же концентрациях и мольных отношениях, что и для нахождения скорости их растекания по поверхности воды.

Определение поверхностного натяжения продуктов нестехиометрического взаимодействия бутилового ксантогената с окислителем выполнялось на тензиометре LAUDA MPT C. Замеры осуществлялись при тех же концентрациях и мольных отношениях, которые использовались при определении скорости растекания по поверхности воды. Поверхностное давление рассчитывалось как разность поверхностного натяжения воды и эмульсии продуктов окисления.

Возможность осушения минерала ДС-формами реагента после локального прорыва прослойки проверялась на установке, конструкция которой представлена в [17]. Момент прорыва прослойки воды, растекание производных форм ксантогенатов и расширение “сухого” пятна записывались в видеофайл.

Экспериментальная часть. Первоначально проводился поиск активных по отношению к границе раздела “газ–жидкость” ДС-форм ксантогенатов. Для этого находилась скорость растекания по поверхности воды продуктов взаимодействия йода с этиловым и бутиловым ксантогенатами. Выполнялось химическое окисление ксантогената йодом, мольное соотношение йодида калия и ксантогената 1 : 10; 1 : 50; 1 : 100. Реакция ксантогената с водным раствором йодида калия имеет вид



Учитывая не эквимолярное соотношение исходных продуктов, в растворе будут находиться микрокапли диксантогената и ионы ксантогената, часть из которых адсорбируется на микрокаплях. Таким образом формируется эмульсия микрокапель диксантогената, стабилизированная анионами ксантогената. Раствор эмульсии на кончике иглы переносился в кювету с дистиллированной водой. Скорость растекания по поверхности воды пленки эмульсии определялась по скорости движения ее фронта. Перед каждым экспериментом кювета промывалась раствором соды и заполнялась дистиллированной водой.

На рис. 1а, б приведены зависимости скорости движения фронта пленки ДС-форм реагента от времени. Пленка сформирована продуктами, полученными от взаимодействия этилового и бутилового ксантогенатов с йодом. Сравнение скоростей растекания продуктов, полученных при смешении йода с этиловым и бутиловым ксантогенатами, показывает, что продукты реакции последнего имеют большую скорость растекания по поверхности воды. Уменьшение концентрации реагента значительно снижает скорость растекания эмульсии по поверхности воды (рис. 1в, г).

Далее выполнены эксперименты по поиску формы нахождения продуктов нестехиометрического взаимодействия ксантогенатов с окислителем. Определялись размеры микрокапель “ксантогенат–диксантогенат”. Крупность микрокапель в зависимости от концентрации ксантогената приведена в табл. 1 и 2. Следует отметить уменьшение их размеров и увеличение величины ζ -потенциала с увеличением концентрации от 0.001 до 0.05 моль/л (табл. 2). При больших концентрациях наблюдается обратная зависимость (табл. 1). Изменение размеров капель в зависимости от концентраций окислителя и ксантогената показано на рис. 2.

Проверено влияние времени старения растворов на крупность микрокапель эмульсии. По истечении 1 ч крупность микрокапель увеличилась в среднем 2–2.5 раза.

Значение поверхностного натяжения продуктов нестехиометрического взаимодействия бутилового ксантогената с окислителем представлены в табл. 3.

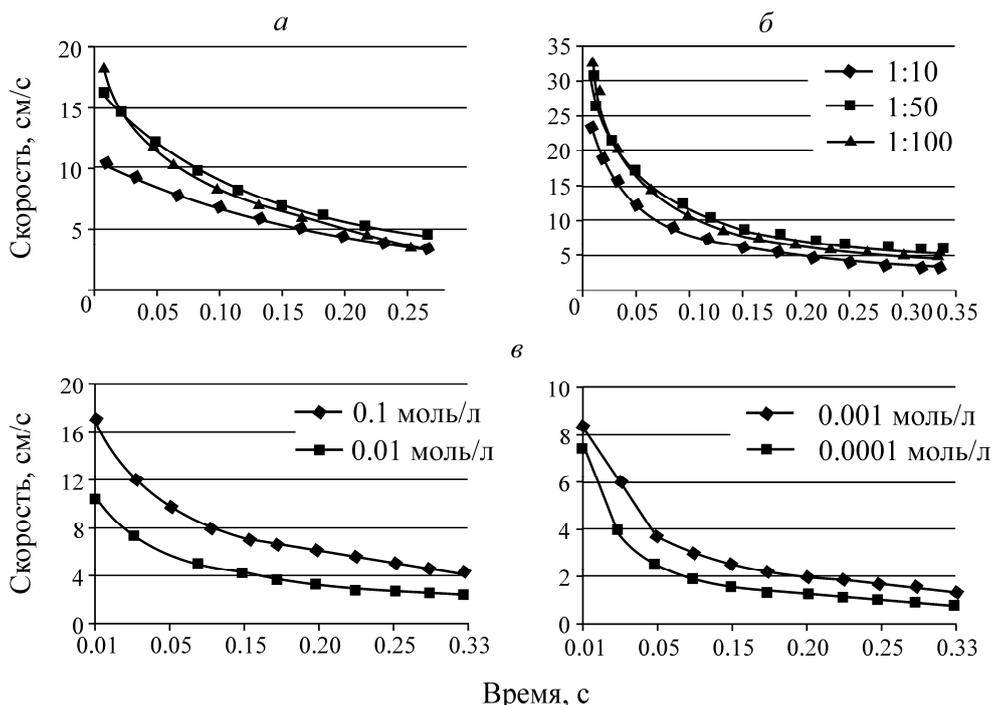


Рис. 1. Скорость растекания продуктов взаимодействия йодида калия: *а* — с этиловым; *б* — бутиловым ксантогенатом в зависимости от времени (концентрация ксантогената $2.65 \cdot 10^{-1}$ моль/л); *в* — с бутиловым ксантогенатом на поверхности воды в зависимости от времени и концентраций ксантогената (мольное соотношение йодида калия и ксантогената 1 : 50)

ТАБЛИЦА 1. Крупность микрокапель диксантогенита и величина их ζ -потенциала в зависимости от мольного соотношения окислителя и ксантогенатов

Концентрация Кх, моль/л	Мольное соотношение I_2 : Кх	Этиловый (C_2H_5 -)		Бутиловый (C_4H_9 -)		Амиловый (C_5H_{11})	
		Крупность нм	Z-потенциал, мВ	Крупность, нм	Z-потенциал, мВ	Крупность, нм	Z-потенциал, мВ
0.2	1 : 10	270.2	-62.4	97.86	-55.7	96.23	-46.1
1.0	1 : 50	1406	-41.2	1582	-33.3	1850	-34.2
2.0	1 : 100	1610	-5.97	1613	+1.49	1967	-27.1

ТАБЛИЦА 2. Крупность микрокапель диксантогенита и величина их ζ -потенциала в зависимости от концентрации реагента

Концентрация, моль/л		Мольное соотношение	Среднее значение	
I_2	BuX		крупности, нм	ζ -потенциала, мВ
0.01	0.05	1 : 5	95.39	-103
0.002	0.01	1 : 5	121.5	-65.7
0.001	0.005	1 : 5	157.9	-57.6
0.0002	0.001	1 : 5	165.5	-24.8
0.01	0.05	1 : 10	91.29	-88.8
0.002	0.01	1 : 10	147.3	-64.7
0.001	0.005	1 : 10	169.5	-46.5
0.0002	0.001	1 : 10	243.6	-42.0

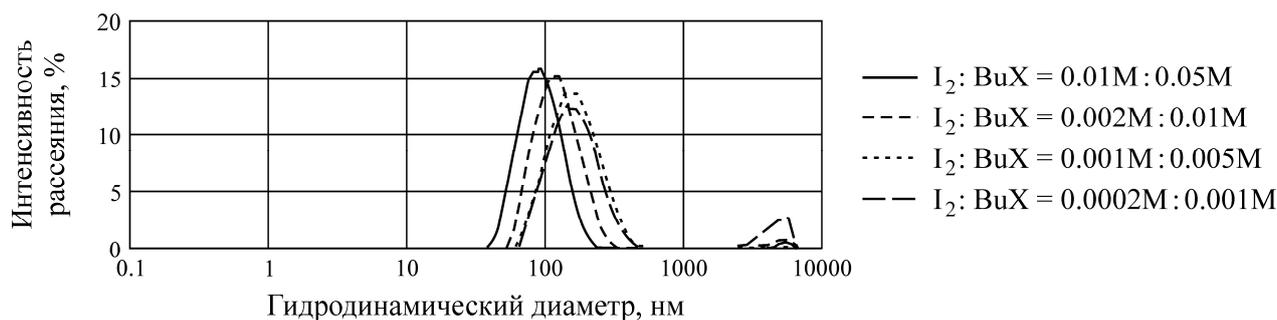


Рис. 2. Зависимость изменения гидродинамического размера микрокапель диксантогената от концентрации *n*-бутилового ксантогената калия (BuX) и его окислителя (I_2) (мольное соотношение постоянное 1 : 5)

ТАБЛИЦА 3. Поверхностное натяжение эмульсии продуктов взаимодействия бутилового и этилового ксантогенатов с KI_3

Концентрация ксантогената C , моль/л	Поверхностное натяжение σ , мН/м	pH
Мольное соотношение 1 : 50, избыток ксантогената		
$1 \cdot 10^{-3}$	72.2	7.16
$5 \cdot 10^{-3}$	71.9	7.66
$1 \cdot 10^{-2}$	71.9	8.05
$5 \cdot 10^{-2}$	70.7	8.56
$1 \cdot 10^{-1}$	69.8	8.85
$5 \cdot 10^{-1}$	62.6	8.8
Мольное соотношение 1 : 10, избыток бутилового ксантогената		
$5 \cdot 10^{-1}$	67.9	8.73
Мольное соотношение 1 : 100, избыток бутилового ксантогената		
$5 \cdot 10^{-1}$	61.9	8.81
Мольное соотношение 1 : 100, избыток этилового ксантогената		
$5 \cdot 10^{-1}$	70.4	9.3

Проведена экспериментальная проверка работы предложенного механизма действия ДС-форм ксантогенатов на примере продуктов взаимодействия бутилового ксантогената и йодида калия. Предварительно поверхность минерала очищалась от окислов, после чего образец на 5–10 мин помещался в аэрируемую воду. Затем минерал переносился в раствор продуктов взаимодействия бутилового ксантогената и йодида калия. Концентрация бутилового ксантогената выбрана равной $0.5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Раствор готовился в молярном соотношении 1 : 50, время нахождения минерала в растворе составляло 2–5 мин. Далее раствор вытеснялся из кюветы дистиллированной водой, контакт минерала с поверхностью воды при этом исключался.

Отвод воды из кюветы сопровождался падением ее уровня. Уровень воды в кювете понижался до момента прорыва слоя жидкости на поверхности минерала, после чего отвод воды прекращался. Прорыв прослойки воды, растекание производных форм ксантогенатов и расширение “сухого” пятна на минерале записывались в видеофайл. Значение pH воды в кювете изменялось от слабокислой до щелочной (pH 9). Эксперименты проводились с галенитом (Pb 77.92; S 12.59; Si 0.609; Mg 0.694; Ca 0.418 %).

В момент локального прорыва прослойки воды на минерале ДС-формы реагента попадали на границу раздела “газ–жидкость” (рис. 3а). Растекание активных форм реагента и увлечение ими в свое движение прилегающих слоев воды привело к увеличению площади “сухого” пятна, образовавшегося на минерале в момент прорыва прослойки (рис. 3б–г) (белые крапинки на поверхности воды — тальк).

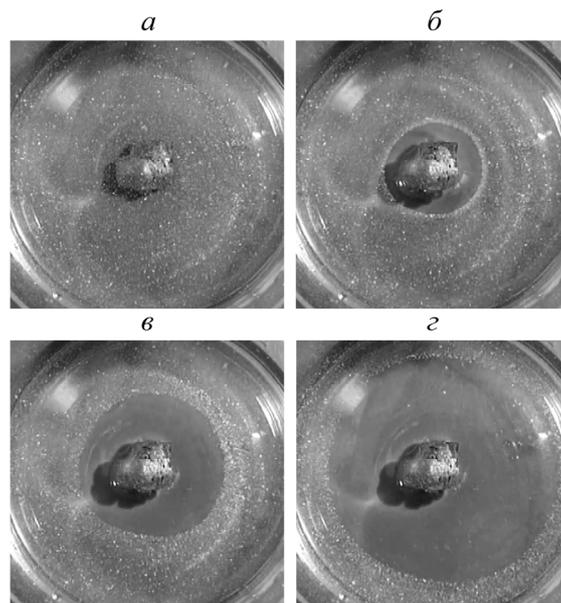


Рис. 3. Стоп-кадры: *а* — прорыв прослойки воды над поверхностью минерала; *б–г* — растекание ДС-форм ксантогената и осушение минерала через 0.1; 0.5 и 2 с соответственно

Определена сила ДС-форм бутилового ксантогената, действующая на жидкость в прослойке. Силу ДС-форм реагента определили как меру воздействия растекающейся пленки активных форм ксантогенатов на прилегающие слои жидкости. Для численной оценки силы использовано решение задачи истечения жидкости из прослойки при возникновении градиента поверхностного натяжения [17]. Расчеты проводились для следующих значений параметров: $\mu = 1.052 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\rho = 10^3$ кг/м³; $q = 10.0$ м/с²; $D_S = 10^{-8}$ м²/с; $\sigma_w = 72.3 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Значение поверхностного давления ДС-форм, полученных при окислении йодидом калия бутилового ксантогената (мольное соотношение 1 : 100), принято равным 10.3 мН/м (табл. 3). Согласно расчетам, в момент времени $1 \cdot 10^{-5}$ с от момента начала растекания пленки сила ее воздействия на прилегающие слои жидкости составила $1.72 \cdot 10^{-5}$ Н, расход жидкости — $5.37 \cdot 10^{-14}$ м³/с.

Для этилового ксантогената поверхностное давление ДС-форм принято 1.9 мН/м (см. табл. 3). В тот же момент времени ($1 \cdot 10^{-5}$ с от начала растекания пленки) сила, действующая со стороны пленки на прилегающие слои жидкости, составила $3.30 \cdot 10^{-6}$ Н, расход жидкости — $1.63 \cdot 10^{-14}$ м³/с.

Обсуждение результатов. Скорость растекания производных форм, образовавшихся при взаимодействии йода с бутиловым (рис. 1б) ксантогенатом, превышает скорость растекания производных форм этилового (рис. 1а) ксантогената. Следовательно, его активные по отношению к границе раздела “газ–жидкость” ДС-формы могут оказать большее влияние на скорость удаления жидкости из прослойки, что находится в соответствии с практикой флотации. Известно, что бутиловый ксантогенат обладает большей собирательной способностью по сравнению с этиловым. Скорость растекания эмульсии незначительно увеличивается при меньшем мольном соотношении йодид калия: ксантогенат (рис. 1а, б). Возможно, этот эффект связан с меньшим поверхностным натяжением эмульсии при уменьшении мольного соотношения йодид калия: ксантогенат (см. табл. 3). Снижение концентрации реагента во всех случаях значительно уменьшало скорость растекания его по поверхности воды (рис. 1в, г). Концентрации, при которых происходило заметное растекание реагента, превосходили на 3–4 порядка концентрации реагента, применяемые в практике флотации. Микрокапли “диксантогенид–ксантогенат” формируются на минеральной поверхности при соответствующем потенциале минеральной частицы

в соответствии с уравнением (2), а не осаждается из раствора, как в случае применения карбоновых кислот или аминов. По этой причине в момент прорыва прослойки возможно формирование высокого градиента поверхностного натяжения. Например, при концентрации реагента на минерале $2.65 \cdot 10^{-1}$ моль/л формируется давление растекания 10.3 мН/м, а начальная скорость растекания такой смеси 30–35 см/с. Возможно, этим обстоятельством объясняется высокая селективность ксантогенатов.

Распределение крупности микрокапель по размерам приводится на рис. 2 и в табл. 1 и 2. Размеры микрокапель уменьшаются при повышении концентрации ксантогената в растворе. Одновременно повышается их ζ -потенциал (табл. 2). Изменение мольного соотношения йодид калия: ксантогенат не столь заметно влияет на размер микрокапель эмульсии и величину их ζ -потенциалов. Влияние длительности периода старения раствора на крупность микрокапель для концентрированного раствора бутилового ксантогената 0.01 моль/л незначительно повлияло на их размер.

Экспериментальная проверка работы предложенного ранее механизма действия ДС-форм показала возможность удаления жидкости с поверхности галенита продуктами взаимодействия бутилового ксантогената с йодидом калия (см. рис. 3). Установлено, что укрупнение микрокапель диксантогенида на минеральной поверхности приводило к снижению скорости растекания ДС-форм реагента по поверхности воды. Вероятно, этот эффект связан с низкой поверхностной активностью диксантогенида по отношению к границе раздела “газ–жидкость”.

Можно предположить, что только тонко диспергированный диксантогенид в форме ассоциатов $x(C_2H_5OCSS)_2 \cdot y(C_2H_5OCSS^-)$, закрепившихся или образовавшихся на минеральной поверхности, имеет высокую скорость растекания (см. рис. 1) и обладает высокими собирательными свойствами. Такие микрокапли диксантогенида могут формироваться и находиться, согласно [16], на гидрофобизированной основным ксантогенатом металла поверхности минерала до прорыва прослойки. Указанные ассоциаты аналогичны ассоциатам, образованным молекулами и анионами карбоновых кислот или молекулами и катионами аминов.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при нестехиометрическом взаимодействии ксантогенатов и йодида калия образуются поверхностно-активные по отношению к границе раздела “газ–жидкость” микрокапли диксантогенида, стабилизированные анионами ксантогената. В условиях эксперимента их размер изменялся в пределах $91 \div 243$ нм, а ζ -потенциал в пределах $-42 \div -103$ мВ. Эмульсия достаточно устойчива во времени.

Экспериментально показано, что продукты нестехиометрического взаимодействия ксантогенатов с окислителем обладают высокой скоростью растекания по поверхности воды и могут оказать эффект удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия: минеральную частицу и пузырек газа.

Собирательная способность ДС-форм ксантогенатов определена как мера их воздействия на объем жидкости в прослойке. Силовое воздействие ДС-форм бутилового ксантогената на прослойку воды в момент времени $1 \cdot 10^{-5}$ с от момента начала движения фронта пленки составило $1.72 \cdot 10^{-5}$ Н, расход жидкости — $5.37 \cdot 10^{-14}$ м³/с.

Экспериментальная проверка работы предложенного механизма действия ДС-форм показала возможность удаления жидкости с поверхности галенита продуктами взаимодействия бутилового ксантогената с йодидом калия. Высокой скоростью растекания обладает только тонко диспергированный диксантогенид. Укрупнение его микрокапель приводило к снижению скорости растекания их по поверхности воды в момент прорыва прослойки и снижению эффекта физически сорбированного реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Taggart A. F., del Guidice G. R. M., Ziehl O. A.** The case for the chemical theory of flotation, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions, 1934, Vol. 112. — P. 348–381.
2. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш.** О влиянии электрохимического потенциала на распределение ксантогената на поверхности сульфидов // ДАН СССР. — 1958. — Т. 118. — № 3. — С. 546–548.
3. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш.** К вопросу о количественной оценке закрепления ксантогената в зависимости от поверхностных свойств сульфидных минералов // ДАН СССР. — 1959. — Т. 128. — № 4. — С. 777–780.
4. **Finkelstein N. P., Poling G. W.** The role of dithiolates in flotation of sulfide minerals, Mineral Science Engineering, 1977, Vol. 9. — P. 177–197.
5. **Lippinen J. O., Basilio C. I., Yoon R. H.** In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential, Int. J. of Mineral Processing, 1989, Vol. 26. — P. 259–274.
6. **Tolun R., Kitchener J. A.** Electrochemical study of the galena-xanthate-oxygen flotation system, Transactions of Inst. of Mining and Metallurgy, London, 1964, Vol. 73. — P. 313–322.
7. **Toperi D., Tolun R.** Electrochemical study and thermodynamic equilibria of the galena-oxygen-xanthate flotation system, Transactions of Instn. Mining and Metallurgy (Sect. C: Mineral Process. Extract. Metall.), 1969, Vol. 78. — P. C191–C197.
8. **Woods R.** The oxidation of ethyl xanthogenate on platinum, gold, copper and galena electrodes: Relation to the mechanism of mineral flotation, Journal of Physical Chemistry, 1971, Vol. 75, No. 3. — P. 354–362.
9. **Pritzker M. D., Yoon R. H.** Thermodynamic calculations on sulfide flotation systems: I. Galena-ethyl xanthate system in the absence of metastable species, Int. J. of Mineral Processing, 1984, Vol. 12. — P. 95–125.
10. **Majima H., Takeda M.** Electrochemical studies of the xanthate – dixanthogen system on pyrite, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions, 1968, Vol. 241. — P. 431–436.
11. **Wang X.-H., Forssberg K. S. E.** Mechanisms of pyrite flotation with xanthates, Int. Journal of Mineral Processing, 1991, Vol. 33. — P. 275–290.
12. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М.: Наука, 1993. — 206 с.
13. **Zhang Q., Xu Z., Bozkurt V., Finch J. A.** Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite, Int. Journal of Mineral Processing, 1997, Vol. 52. — P. 187–201.
14. **Vučinić D. R., Lazić P. M., Rosić A. A.** Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, Vol. 279. — P. 96–104.
15. **Nowak P.** Xanthate adsorption at PbS surfaces: molecular model and thermodynamic description, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 1993, Vol. 76. — P. 65–72.
16. **Wang X., Forssberg E., Bolin N. J.** The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals- a review. Part II: A surface precipitation model, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1989, Vol. 4. — P. 167–199.
17. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А.** Оценка собирательной способности легко десорбируемых с минеральной поверхности форм ксантогенатов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 164–173.
18. **Bulatovic Srdjan M.** Handbook of flotation reagents chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
19. **Finkelstein N. P., Allison S. A.** Natural and induced hydrophobicity in sulphide mineral systems, Aiche Symposium series, 1976, Vol. 71, No. 150. — P. 165–175.