

УДК 622.765.4

СОБИРАТЕЛЬНАЯ СИЛА И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ФЛОТАЦИОННОГО РЕАГЕНТА

С. А. Кондратьев

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

Показано, что гидрофобность, генерируемая хемосорбируемым реагентом, влияет на селективность флотации, но не всегда определяет извлечение полезного компонента. Работу, выполняемую хемосорбируемым собирателем, предложено оценивать двумя слагаемыми. Во-первых, сокращением свободной поверхностной энергии системы в момент локального прорыва прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком газа. Во-вторых, работой по перемещению периметра контакта трех агрегатных состояний на поверхности минеральных частиц, которая выполняется поверхностными силами, действующими на границе раздела контактирующих сред. Выявлено, что физическая форма сорбции определяет собирательные свойства флотационного реагента и извлечение целевого компонента в концентрат. Сила физически сорбируемого собирателя совершает работу по удалению жидкости из объема между минеральной частицей и пузырьком газа. Дается определение силы физически сорбированного собирателя и доказательство ее необходимости. Она действует на границе раздела “газ–жидкость”, а не “минерал–жидкость” и не является селективно работающей. Установлено, что избирательность работы флотационного реагента зависит от соотношения активности химической и физической форм сорбции.

Флотация, химическая и физическая формы сорбции собирателя, сила и селективность работы собирателя

DOI: 10.15372/FTPRPI20210313

В настоящее время в теории флотации отсутствует понятие силы флотационного реагента-собирателя. Имеющиеся косвенные определения не отражают физическую природу сил, возникающих и действующих в момент образования флотационного комплекса. Собиратель рассматривается как гидрофобизатор минеральной поверхности, а не как источник силы, оказывающей влияние на образование флотационного контакта. В этой связи не могут быть установлены необходимые значения сил, порождаемых в известных условиях собирателем и определяющих образование флотационного агрегата. Не могут быть найдены свойства собирателя, при которых эти силы проявляются. Известно, что собирательная способность реагента зависит от состава и строения его углеводородного фрагмента, например бутиловый ксантогенат сильнее этилового. Понятие силы предполагает установление связи собирательной способности флотационного реагента со структурой и составом его молекулы. В рамках традиционного термодинамического подхода установление такой связи невозможно.

Цель статьи — устранение некоторых пробелов в теории флотации, ее элементарного акта, раскрытие понятия силы химически и физически сорбируемых форм собирателя и их влияние на такие технологические показатели, как извлечение и селективность извлечения целевого компонента.

ХИМИЧЕСКИ СОРБИРУЕМЫЙ СОБИРАТЕЛЬ

Локальный прорыв прослойки жидкости осуществляется за счет сокращения площади границ раздела “минеральная частица–жидкость” и “пузырек газа–жидкость”, обладающих большой поверхностной энергией. Повышение свободной энергии границы раздела “минерал–жидкость” достигается введением в пульпу флотационного реагента. Поверхность пузырьков можно считать изначально супергидрофобной, так как все компоненты поверхностного натяжения воздуха равны нулю. При постоянных давлении и температуре соотношение между изменением свободной энергии ΔG системы (пульпы) и изменением энтропии ΔS выражается в виде $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH — изменение энтальпии; T — абсолютная температура. Для условий химического закрепления собирателя можно принять $\Delta H = \Delta E$, т. е. изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии системы в результате химической гетерогенной реакции. Одновременно увеличится свободная поверхностная энергия на границе раздела “минерал–жидкость” $\Delta G_{SL} = \Delta E - T\Delta S \geq M_s \Delta \sigma_{SL}$, здесь $\Delta \sigma_{SL}$ — увеличение свободной поверхностной энергии на единице площади границы раздела “минерал–жидкость”; M_s — площадь поверхности минеральных частиц.

Введение воздушной среды в систему и образование локального контакта между объектами взаимодействия (частицей и пузырьком) приведет к сокращению части суммарной площади минеральных частиц и пузырьков, обладающих высокой поверхностной энергией. Локальный прорыв прослойки — это прорыв, который осуществляется исключительно за счет уменьшения свободной поверхностной энергии на границах раздела “минерал–жидкость” и “газ–жидкость”.

Уменьшение свободной поверхностной энергии в результате локального прорыва прослойки составит $\Delta G = \Delta M_s (\sigma_{SL} + \sigma_{GL} - \sigma_{GS})$, где ΔM_s — образовавшаяся в момент локального прорыва прослойки площадь поверхности минеральных частиц, которые контактируют с газовой средой; $\Delta M_s \sigma_{SL}$ и $\Delta M_s \sigma_{GL}$ — соответственно уменьшение части свободной поверхностной энергии границ раздела “минерал–жидкость” и “газ–жидкость” в момент локального прорыва прослойки жидкости с образованием локального “сухого” пятна на минерале. Связь радиуса локального “сухого” пятна на минерале, контактного угла с критической толщиной прослойки рассмотрена в [1].

Локальный прорыв прослойки на плохо смачиваемых поверхностях происходит с образованием мениска, имеющего наступающий контактный угол θ_A [2]. Значение контактного угла на гидрофобных поверхностях превышает значение соответствующего угла на гидрофильных минералах. Разность значений θ_A на разделяемых минералах определит разность размеров прослоек критической толщины и, следовательно, селективность прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия [3]. Другой параметр, характеризующий форму мениска, — радиус его шейки. На минеральной поверхности радиус шейки соизмерим с размером нанопузырьков, существующих в условиях флотации на гидрофобных поверхностях. Условием прорыва прослойки является соответствие ее толщины высоте мениска с наступающим контактным углом θ_A , который может образоваться на минеральной поверхности. Выбор не равновесного краевого угла θ_0 , а наступающего контактного угла связан с отрицательным расклинивающим давлением в жидкости между двумя гидрофобными телами. Жидкость стремится втечь в прослойку, что приводит к формированию наступающего контактного угла [2].

Осушение твердого тела при контакте его с жидкостью возможно, если поверхностные натяжения контактирующих тел значительно различаются и силы адгезии невелики ввиду большого значения поверхностного натяжения на границе между жидкостью и смачиваемым телом. Количественная характеристика смачивания определяется косинусом краевого угла

$\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG}$. Чем больше краевой угол (меньше $\cos \theta$), тем хуже смачивание. Для перемещения периметра контакта трех агрегатных состояний и осушения минеральной поверхности под пузырьком необходимо уменьшить разность поверхностных натяжений $\sigma_{SG} - \sigma_{SL}$. Во флотации это достигается повышением σ_{SL} за счет применения реагента гидрофобизатора. Одновременно происходит понижение σ_{SG} до значения близкого к поверхностному натяжению углеводородов. Неравенство $\sigma_{SG} - \sigma_{SL} < 0$ указывает на возможность уменьшения энергии системы, если граница раздела “твердое тело – жидкость” замещается границей раздела “твердое тело – газ” [4]. Для осушения минерала необходимо выполнение неравенства

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} < \sigma_{LG} \cos \theta_R^D, \quad (1)$$

которое реализуется при достижении контактным углом θ значения динамического отступающего угла θ_R^D , являющегося одной из характеристик гидрофобности извлекаемого минерала. Повышение гидрофобизации целевых минералов (рост σ_{SL} и понижение σ_{SG}) одновременно приводит к увеличению θ и уменьшению значения $\cos \theta$. Из этого следует, что одной гидрофобизации минерала реагентом собирателем недостаточно. Самопроизвольного осушения минеральной поверхности в результате не происходит, для этого необходимо уменьшение θ до θ_R^D . Физически переход от θ_A к θ_R^D означает поворот вектора силы, обусловленной поверхностным натяжением на границе раздела “газ – жидкость”, к грани минеральной частицы. Во флотационном процессе на минеральной частице наблюдается гистерезис краевого угла и выполняется условие $\theta_R^D < \theta_0 < \theta_A$. Гетерогенность поверхности, геометрическая и химическая, дополнительно снижают $\theta_R^D \square \theta_0$. Достижение контактным углом θ значения динамического отступающего угла θ_R^D и выполнение неравенства (1) возможно при утончении прослойки до значения, при котором наступающий статический контактный угол достигнет значения отступающего динамического контактного угла. Использование при флотации даже плохо смачиваемых материалов (например, молибденита или угля), физически сорбируемых собирателями объясняется этим обстоятельством. Указанные реагенты не гидрофобизируют поверхность угля, они находятся на ней в форме микрокапель, гемимицелл. Их основное назначение заключается в удалении жидкости из прослойки, уменьшении ее толщины до значения, соответствующего мениску с отступающим динамическим контактным углом, и расширении периметра контакта трех агрегатных состояний до ребер частицы.

Удаление жидкости из прослойки и достижение мениском контактного угла θ_R^D приведет к выполнению условия (1). В этом случае возможно самопроизвольное осушение минеральной поверхности за счет сил, обусловленных химически закрепившейся формой собирателя. Объем жидкости из прослойки будет удаляться результирующей силой, представленной суммой проекций сил поверхностного натяжения на плоскость закрепления периметра контакта трех агрегатных состояний, приложенной к линии контакта и направленной в сторону жидкости. Этот объем ограничен, с одной стороны, поверхностью минеральной частицы, а с другой — поверхностью, которая сопряжена с мениском, имеющим контактный угол $\theta_R^{D\max}$. Движение линии смачивания начинается в момент достижения отступающим контактным углом значения $\theta_R^{D\max}$, являющегося характеристикой поверхности минерала. Изменение формы мениска и соответствующий переход от θ_A к $\theta_R^{D\max}$ — результат изменения толщины прослойки жидкости.

Работа по перемещению периметра контакта трех агрегатных состояний, выполняемая силами поверхностного натяжения при осушении минеральной поверхности, определена в [5]:

$$G = 2\pi r x \sigma_{LV} (\cos \theta_R^1 - \cos \theta_R^2). \quad (2)$$

Здесь r — радиус “сухого” пятна, м; x — параметр, зависящий от пути перемещения периметра контакта, м; σ — поверхностное натяжение жидкости, Н/м; θ_R^1 — отступающий контактный угол начала движения линии смачивания; θ_R^2 — контактный угол окончания движения линии смачивания.

Разность проекций сил, обусловленных поверхностным натяжением на границах раздела трех агрегатных состояний, на плоскость расположения периметра контакта этих сред до внесения собирателя и после его закрепления на указанных границах раздела определит результирующую силу химически сорбируемого реагента в элементарном акте флотации. Перемещение периметра контакта трех агрегатных состояний по минеральной поверхности, выполняемое химически сорбированным собирателем, определит работу указанных сил по осушению грани минерала, обращенной к пузырьку.

Движение линии контакта трех агрегатных состояний r_{TPC} может быть описано методами гидродинамики и молекулярно-кинетической теории. Авторы [6] приходят к выводу о том, что гидродинамическая модель не подходит для оценки расстояния, на которое переместилась линия смачивания. Предложено уравнение, устанавливающее связь между радиусом “сухого” пятна и динамическим краевым углом в рамках молекулярно-кинетической теории:

$$r_{TPC}(t) = 2\nu\lambda \int_0^t \sinh \left\{ \frac{\sigma\lambda^2}{2k_B T} (\cos \theta_R - \cos \theta_0) \right\} d\tau, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, Дж/К; T — абсолютная температура, К. Значения двух величин: ν — частоты молекулярных перемещений, с^{-1} и λ — средней дистанции перемещения, м точно неизвестны. В [7] показано, что значение λ должно быть порядка 1 нм, а $\nu = 10^7 - 10^6 \text{ с}^{-1}$.

На основании (3) и известной зависимости значения отступающего динамического контактного угла от времени определяется расстояние, пройденное линией смачивания и размер “сухого” пятна на минеральной поверхности.

ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРУЕМЫЙ СОБИРАТЕЛЬ

Как установлено, прорыв прослойки и образование локального “сухого” пятна на минерале не означает завершение формирования флотационного контакта. Необходимо расширение “сухого” пятна до ребер минеральной частицы. Достаточная для извлечения минерала гидрофобизация достигается при плотности покрытия его поверхности собирателем, составляющей ~20 % от условного монослоя. Такая плотность покрытия предопределяет химическую гетерогенность поверхности и сравнительно малое значение $\theta_R^{D\max}$. Отсюда следует, что без дополнительного воздействия на прослойку жидкости с целью ее удаления и выполнения неравенства (1) расширение “сухого” пятна с закреплением линии смачивания на ребрах минеральной частицы невозможно.

Задачу удаления жидкости из прослойки после ее локального прорыва выполняет физически закрепившийся в сорбционном слое реагент. Флотация в данном случае не лимитируется малым значением θ_R^D , высокой гидрофобностью, характеризуемой σ_{SL} . Чрезмерный рост σ_{SL} обычно связан с увеличенным расходом собирателя и нарушением избирательности флотации

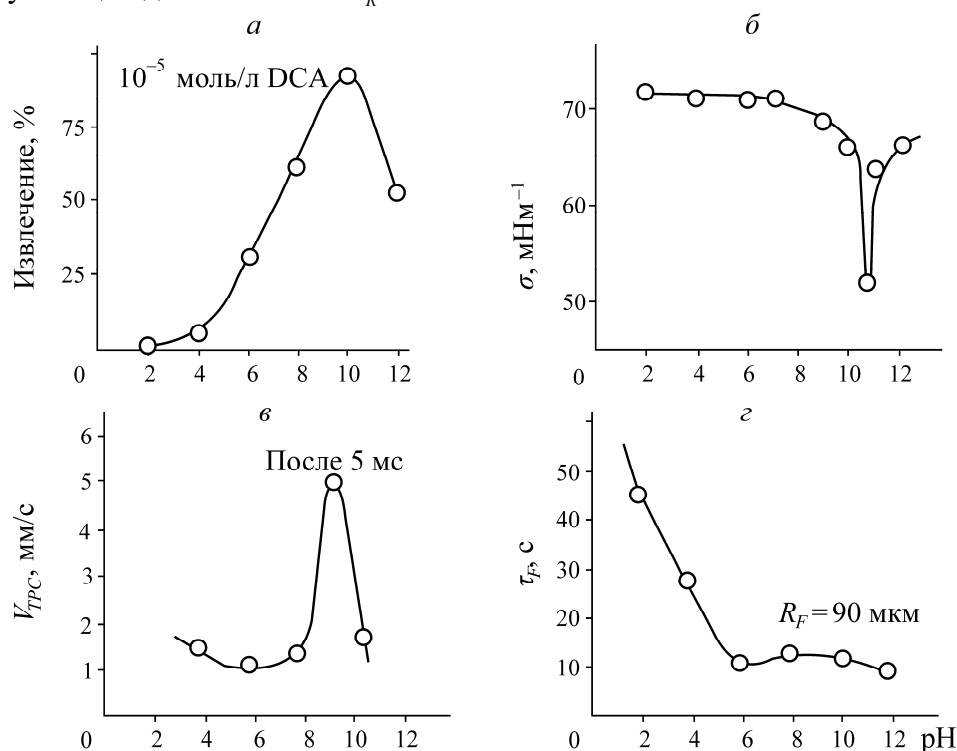
онного процесса. Задача обогатителя заключается в поиске минимально достаточной для закрепления дополнительного физически сорбируемого реагента гидрофобизации минеральной поверхности химически сорбируемым собирателем. Необходимость химически сорбируемого собирателя следует из неравенства (1), которое выполняется при увеличении σ_{SL} и одновременном уменьшении σ_{SG} .

Десорбция с минерала и растекание физически сорбированных форм реагента по границе раздела “газ – жидкость” окажет силовое воздействие на жидкость в прослойке и приведет к ее частичному удалению. Этот частично удаляемый объем жидкости ограничен плоскостями, сопряженными с менисками, имеющими контактные углы θ_A и θ_R^{Dmax} . Основным условием растекания указанных форм собирателя является неравновесность поверхностного натяжения, образовавшаяся в момент прорыва прослойки. Локальная неравновесность поверхностного натяжения достигается концентрацией физически сорбируемых форм реагента на гидрофобизированной минеральной поверхности и использованием воздушных пузырьков с высоким поверхностным натяжением. Необходимость высокого поверхностного натяжения σ_{LG} пузырьков следует из неравенства (1). Другое условие — формирование газовой или жидкорастянутой пленки молекул реагента на границе раздела “газ – жидкость” в момент прорыва. Высокую скорость растекания имеют пленки, в которых энергия когезии полярных молекул реагента или ионно-молекулярных ассоциатов несколько превышает энергию адгезии к молекулам воды.

Кинетическое ограничение снимается при подборе реагентов, способных сформировать на минеральной поверхности физически закрепившиеся формы собирателя с оптимальными физико-химическими свойствами (под кинетическим ограничением следует понимать прослойку жидкости, разделяющую объекты взаимодействия: минеральную частицу и пузырек газа). К таким оптимальным свойствам следует отнести скорость растекания указанных форм сорбции реагента по поверхности воды, поверхностное давление и взаимодействие ионно-молекулярного состава пленки с молекулами воды. В этих условиях растекающийся по границе раздела “газ – жидкость” поверхностный поток десорбированных с минеральной поверхности форм реагента может сформировать объемный поток жидкости, вытекающий из прослойки. Скорость утончения прослойки возрастет, а время перехода $\theta_A \rightarrow \theta_R^D$ сократится. Длительность расширения “сухого” пятна на частице снизится, что приведет к уменьшению продолжительности периода индукции.

Все приведенные рассуждения подтверждаются экспериментально в [8]. Установлена корреляционная связь извлечения полезного компонента (рисунок а) с поверхностным натяжением раствора (рисунок б), скоростью перемещения периметра контакта трех агрегатных состояний по минеральной поверхности (рисунок в) и временем индукции (рисунок г). Падение поверхностного натяжения σ_{LG} в области pH 10 создает условия возникновения локальной неравновесности в момент прорыва прослойки жидкости. Как следствие, увеличивается скорость перемещения линии смачивания, сокращается время индукции и растет извлечение. Аналогичные результаты приводятся в [9]. Обширные экспериментальные сведения доказывают влияние градиента поверхностного натяжения на время индукции и извлечение полезного компонента в концентрат. Низкая флотируемость при отсутствии на поверхности минеральных частиц физической формы сорбции реагента объясняется кинетическим ограничением, возникающим при формировании периметра контакта трех агрегатных состояний требуемой протяженности. При инерционном ударе частицы минерала о поверхность пузырька тонкая прослойка не всегда успевает утончиться до критической толщины [10]. Скорость утончения про-

слойки незначительна как до, так и после локального прорыва с образованием мениска. Она замедляется с уменьшением толщины слоя жидкости. Соответственно снижается скорость уменьшения высоты мениска, образовавшегося в результате прорыва прослойки, и скорость трансформации наступающего статического угла θ_A в отступающий статический контактный угол θ_R^S , а затем и в отступающий динамический θ_R^D .



Извлечение полезного компонента (а); поверхностное натяжение (б); скорость перемещения периметра контакта трех агрегатных состояний по минеральной поверхности (в); время индукции (г) в зависимости от pH пульпы. Концентрация додециламина 10^{-5} моль/л [8]

Момент начала движения по грани частицы периметра контакта трех агрегатных состояний наступает значительно позже или не наступает вовсе. Скорость его перемещения не позволяет за время контактного взаимодействия охватить площадь грани минеральной частицы, обращенной к пузырьку. Осушение грани минеральной частицы после прорыва прослойки возможно только после дополнительного воздействия на периметр контакта трех агрегатных состояний. Физически сорбируемый собиратель выполняет эту функцию в элементарном акте флотации и сокращает время формирования флотационного контакта или время индукции.

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РОЛИ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРУЕМОГО СОБИРАТЕЛЯ

В [11, 12] экспериментально доказана корреляционная связь поверхностного давления в пленке собирателя на поверхности воды с извлечением кварца и флюорита. Аналогичная закономерность отмечается в работах [13–15]. Авторы анализируют обнаруженную корреляцию в рамках термодинамических представлений об элементарном акте флотации и не рассматривают кинетику образования флотационного агрегата. Сокращение времени индукции растекания по поверхности пузырька гексадецилсульфатом доказано выполненным в 1955 г. экспериментом [16]. Установлено влияние поверхностно-активного по отношению к границе раз-

дела “газ – жидкость” собирателя на время индукции и флотируемость галенита. Тем не менее представления о дополнительной гидрофобизации минерала физически закрепившейся формой собирателя остаются доминирующими.

В [12] произведен расчет электростатического взаимодействия флюорита с пузырьками газа. С этой целью оценивали поверхностное давление на границе раздела “газ – жидкость”, сорбцию собирателя на минерале и пузырьках и определяли их заряд. Значение поверхностного давления характеризует сорбцию и заряд пузырьков. Электростатическое взаимодействие объектов, по представлениям авторов, объясняет связь поверхностного давления с образованием флотационного агрегата “частица – пузырек”. Предложенное понимание элементарного акта флотации не согласуется с рядом экспериментальных фактов. В условиях флотации пузырьки адсорбируют длинноцепочечные собиратели, но одновременно в турбулентных потоках пульпы происходит обновление их поверхности. Если условия процесса таковы (колонная флотация), что пузырьки адсорбировали собиратель, как полагают авторы [12], то это приведет к подавлению флотации. Подавление флотируемости минералов длинноцепочечными собирателями, адсорбированными пузырьками газа, доказано не только в [16], но и в других публикациях [17, 18].

Выполненные измерения равновесного поверхностного давления в [12] не отражают реальное поверхностное давление, возникающее в момент образования флотационного контакта. Реальное поверхностное давление зависит от разности плотностей сорбции физически закрепившегося собирателя на минерале и пузырьках, его активности по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Неравновесность, обусловленная наличием собирателя на минеральной поверхности и его отсутствием на пузырьках, характеризует время удаления прослойки жидкости и, следовательно, время индукции. Электростатическое взаимодействие флюорита с пузырьками газа в [12] нельзя считать адекватно отражающим действительные условия процесса флотации.

Экспериментальные измерения работы [12] полезны тем, что, во-первых, показывают потенциальную возможность собирателя сформировать условия неравновесности поверхностного натяжения в момент прорыва прослойки. Во-вторых, ориентировочно оценивают поверхностное давление, возникающее в указанный момент образования флотационного контакта. В [19] предложен механизм, позволяющий объяснить связь поверхностного давления с флотируемостью. Поверхностное давление, измеряемое как разность поверхностного натяжения воды и раствора собирателя, возникает в момент прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Оно отражает неравновесность поверхностного натяжения на границе контакта минерала с поверхностью раздела “газ – жидкость” и появление поверхностного потока собирателя с минерала на указанную границу раздела. Неравновесность поверхностного натяжения определит силу флотационного собирателя, его собирательную способность. Кинетический подход к анализу связи флотируемости с поверхностным давлением изложен в [19].

СОБИРАТЕЛЬНАЯ СИЛА ФЛОТАЦИОННОГО РЕАГЕНТА

Под силой флотационного собирателя исследователи часто подразумевают прочность связи его функциональной группы с катионом кристаллической решетки минерала. Например, в [20] приводится следующее утверждение: “Дитиофосфаты так же, как ксантогенаты, взаимодействуют с катионами тяжелых цветных металлов, образуя труднорастворимые соединения, однако более растворимые, чем ксантогенаты соответствующих металлов. Этим, очевидно, и объясняется то, что дитиофосфаты — более слабые собиратели, чем ксантогенаты. Так как дитиокарбаматы образуют значительно более труднорастворимые соединения с катионами тя-

желых цветных металлов, чем ксантогенаты, они обладают и более сильными собирательными свойствами” [20]. Аналогичная формулировка имеется и в работе [21]. Ряд исследователей силу собирателя определяют его расходом или концентрацией, требуемыми для извлечения полезного минерала. В [16] приводится следующее определение силы собирателя: “Под сильным собирателем подразумевается тот, который эффективен в малых концентрациях, или в случае которого для подавления флотации необходимы сравнительно высокие концентрации подавителей”. В качестве меры силы собирателя принимается масса извлекаемого в пенный продукт полезного компонента [22]. Предложенные определения силы не раскрывают физической природы элементарного акта флотации и роли, выполняемой собирателем.

Результаты экспериментальных работ не подтверждают предложенное понимание силы флотационного собирателя. В [23–25] исследовалась флотационная активность тиольных собирателей. В [23] изучена флотация медно-никелевой руды. Установлена последовательность совокупного извлечения сульфидов меди в концентрат: диэтиловый дитиофосфат > изобутиловый ксантогенат $\approx$ диэтиловый дитиокарбамат. В [24] флотировалась руда, содержащая сульфиды меди, основным компонентом ее был халькозин. Определена следующая последовательность собирательной активности: амиловый ксантогенат > диизопропиловый ксантогенат > диизобутиловый дитиофосфат > диизобутиловый дитиокарбамат.

Аналогичное ранжирование наблюдалось и в [25]. Флотация выполнялась двумя сериями экспериментов, в каждой использовались собиратели с одинаковой длиной углеводородного фрагмента: этиловый и бутиловый. Флотировался галенит крупностью – 150 + 75 и – 75 + 38 мкм. В серии с этиловыми собирателями для обоих классов крупности извлечение галенита увеличивалось в следующем ряду: дитиофосфат > ксантогенат > дитиокарбамат. Извлечение было невысоким и не превышало 67,2 % для более тонкого класса. В серии с бутиловыми собирателями порядок собирательной активности изменился: ксантогенат > дитиофосфат > дитиокарбамат. Значительно возросло извлечение: до 100 % класса – 75 + 38 мкм. Эксперимент наглядно и убедительно показал, что сила собирателя определяется не прочностью закрепления его функциональной группы на минерале, а строением и составом его углеводородного фрагмента.

Установленная в [26] гидрофобность сульфидов меди возрастает в ряду: дитиофосфат > ксантогенат > дитиокарбамат. Авторы определяли гидрофобность сульфидов по общему извлечению минералов меди, т. е. они оценивали собирательную активность исследуемых тиольных реагентов, необоснованно приравнивая ее к гидрофобности.

В выводах [27] отмечается, что дитиокарбаматы и их смеси являются наиболее слабыми собирателями в сравнении с другими тиольными реагентами. Также в выводах [28] утверждается, что “при флотации крупных зерен пирита для всех изученных значений pH дибутилдитиофосфат натрия — более сильный собиратель, чем бутиловый ксантогенат калия”.

Установленная в цитируемых работах последовательность флотационной активности собирателей не совпадает с последовательностью увеличения энергии химической связи этих собирателей с катионом кристаллической решетки минерала: дитиокарбамат > ксантогенат > дитиофосфат [29–32]. Из результатов приведенных работ можно сделать вывод о том, что флотиремость не определяется прочностью закрепления собирателя на минерале. Точнее, прочность закрепления собирателя характеризует его селективность, но не извлечение. Это утверждение согласуется с работами [33] и [3], в которых показано, что извлечение не всегда зависит от гидрофобности, но гидрофобность дает возможность оценить критическую толщину прорыва прослойки жидкости, т. е. селективность прорыва прослойки жидкости.

Вопрос о функциональном назначении диксантогена в элементарном акте флотации также требует разъяснения. Большинство исследователей считает, что повышение показателей флотации при наличии диксантогена обязано увеличению гидрофобности минеральной поверхности. Например, в [21] утверждается, что в случае образования дисульфида его присутствие способствует улучшению флотируемости минерала, увеличивая гидрофобизацию поверхности. По мнению автора [34], хемосорбция ксантогената сама по себе недостаточна для флотации. Либо ксантогенат тяжелого металла (металл-сурфактант), либо диксантоген, генерируемый на границе раздела “минерал – жидкость”, должны адсорбироваться на первом слое хемосорбированного собирателя, увеличивая гидрофобность минерала. Он считает, что состав сорбционного покрытия, физически закрепившегося на хемосорбированном ксантогенате, представлен диксантогеном, образовавшимся на минеральной поверхности, и адсорбированными ассоциатами “анион ксантогената – ксантогенат металла”.

Генерация диксантогена не является обязательным условием начала флотации. Флотация порошка галенита наблюдалась в [35] при потенциалах примерно на 100 мВ ниже, чем обратимый потенциал образования диксантогена, но этот потенциал был выше потенциала, необходимого для формирования ксантогената свинца. Диксантоген, точнее ассоциаты “ксантогенат ион – диксантоген”, а также металл-сурфактант находятся на минеральной частице в форме микрокапель и коллоидных частиц соответственно. Они закрепляются по правилу уравнивания полярностей граничащих сред и не могут гидрофобизировать минерал.

Предложенные формулировки силы собирателя, предположения о функциональном назначении физически закрепившегося собирателя появились вследствие недостаточного понимания физической природы элементарного акта флотации. Термодинамический подход к его изучению исключал исследование кинетики взаимодействия минеральной частицы и пузырька газа в присутствии флотационных реагентов. Учитывалась только предварительная гидрофобизация минеральной поверхности хемосорбируемым собирателем.

Согласно механизму работы физически сорбированного собирателя, под силой подразумевается мера воздействия пленки растекающегося собирателя на жидкость в прослойке [36]. Работа, выполняемая этой силой, определит затраты энергии на удаление жидкости из прослойки, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха, в момент формирования флотационного контакта. Удаляемый физически сорбированным собирателем объем жидкости ограничен плоскостями, сопряженными с менисками, имеющими контактные углы θ_A и $\theta_R^{D_{\max}}$. Время удаления жидкости из прослойки — это время индукции. Время индукции в свою очередь является индикатором образования флотационного агрегата, что экспериментально показано в [8] (см. рисунок 2). Смесь диксантогена с ионами ксантогената одна из наиболее активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость” физически сорбируемых форм тиольных собирателей. Скорость растекания этих ассоциатов по поверхности воды превышает 30 см/с. В этой связи можно утверждать, что функциональное назначение диксантогена не повышение гидрофобности извлекаемого минерала, а снятие кинетического ограничения образованию флотационного контакта.

Механизм работы физически сорбированного собирателя показывает, что диксантоген, а точнее ассоциаты “ксантогенат ион – диксантоген” или “ксантогенат ион – металл-сурфактант”, выполняют функцию удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия в момент их встречи.

Следует различать понятия “флотационная сила” и “сила физически сорбированного собирателя”. Флотационной силой принято считать проекцию сил поверхностного натяжения, приложенных к частице и распределенных по периметру смачивания, на направление, по которому действует результирующая сила, отрывающая частицу от поверхности раздела “газ – жидкость” [37, 38]. Флотационная сила — это реакция флотационного комплекса на отрыв частицы от пузырька, ее значение определится силой отрыва.

Под силой физически сорбированного реагента-собирателя понимается мера воздействия пленки его производных форм на жидкость в прослойке между минералом и пузырьком газа в момент ее прорыва. Значение этой силы определится, во-первых, поверхностно-активными по отношению к границе раздела “газ – жидкость” свойствами физически сорбированных форм собирателя. Во-вторых, градиентом концентрации этих форм на минерале и на пузырьке в момент образования локального прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Таким образом, эта сила зависит от тензометрических на границе раздела “газ – жидкость” свойств реагента и его адсорбции минералом, зависящей от расхода собирателя. Определение силы физически сорбированных форм собирателя позволяет установить связь флотационной активности химического соединения с его структурой и составом молекул, а также с его свойствами. Необходимость физически сорбируемого собирателя следует из неравенства (1), выполнение которого зависит от перехода $\theta_A \rightarrow \theta_R^D$.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОБИРАТЕЛЯ

Значения θ_A и θ_R^D зависят от гидрофобности минеральной поверхности, ее химической и геометрической гетерогенности. Время перехода $\theta_A \rightarrow \theta_R^D$ зависит от градиента поверхностного натяжения физически сорбированных поверхностно-активных веществ на минерале и пузырьке. Градиент поверхностного натяжения разлагается на два сомножителя: $G = \partial\sigma / \partial C \cdot \partial C / \partial x$. Здесь $\partial\sigma / \partial C$ характеризует поверхностную активность длинноцепочечных (оксигидрильных, сульфгидрильных, катионных) собирателей или производных форм тиольного короткоцепочечного реагента-собирателя, а $\partial C / \partial x$ — градиент концентрации (ΔC) в направлении движения пленки указанных форм. Градиент концентрации определится расходом собирателя и разностью плотностей адсорбции его физически закрепившихся форм на минеральной частице и пузырьке воздуха. Следовательно, скорость растекания пропорциональна поверхностной активности производных форм собирателя и разности их концентраций на минерале и пузырьке в момент прорыва прослойки

$$V = k \frac{\partial\sigma}{\partial C} \Delta C. \quad (4)$$

Из полученного соотношения следует: скорость растекания тем выше, чем больше поверхностная активность производных продуктов реагента-собирателя и его сорбция на извлекаемом минерале. Одновременно соотношение показывает, что для увеличения скорости растекания производных продуктов концентрация их на пузырьке должна быть низкой, что подтверждается работами [16 – 18]. Мощность поверхностного потока определится произведением поверхностного давления π на поверхностный поток Q , $P = \pi \cdot Q$. Учитывая, что ширина потока для извлекаемых частиц практически одинакова, Q можно заменить на V , $P = \pi \cdot V$. Здесь мощность поверхностного потока десорбированных с минерала на границу раздела “газ – жидкость” форм собирателя относится к единице ширины потока пленки или к единице длины линии смачивания, окружающей локальное “сухое” пятно.

Механизм работы физически сорбируемого собирателя раскрывает смысл известного правила повышения качества концентрата, заключающегося в применении более слабого собирателя или уменьшении его расхода. За счет выбора соответствующих условий флотации малый расход собирателя (при $\partial\sigma/\partial C = \text{const}$) приведет к гидрофобизации преимущественно полезных минералов. Закрепление ионно-молекулярных ассоциатов (физическая форма сорбции) и локальный прорыв прослойки жидкости произойдет на гидрофобизированных минералах. Малый расход собирателя предполагает не только недостаточную для закрепления физической формы сорбции гидрофобизацию минералов вмещающих пород, но и пониженную гидрофобизацию требуемых минералов, что снизит ΔC и их извлечение. Увеличение расхода собирателя повысит концентрацию ионной формы собирателя и гидрофобность требуемых минералов, а также минералов вмещающих пород. Одновременно возрастет π и ΔC за счет повышения сорбции физически сорбируемых форм (ионно-молекулярных ассоциатов), как следствие, увеличится извлечение всех минералов. В результате — больший выход пенного продукта с низким содержанием целевого компонента.

Слабый собиратель — это собиратель с малой мощностью поверхностного потока пленки его десорбированных с минерала на пузырек форм, т. е. с малым значением $\pi \cdot \partial\sigma / \partial C \cdot \partial C / \partial x$. К таким собирателям можно отнести короткоцепочечные карбоновые кислоты с числом атомов углерода в углеводородном фрагменте менее восьми. Вследствие высокой растворимости короткоцепочечных кислот плотность сорбции ионно-молекулярных форм будет недостаточна для устранения кинетического ограничения образованию флотационного контакта. Значение ΔC недостаточно для удаления прослойки жидкости. Небольшая мощность поверхностного потока, следовательно, слабая собирательная активность будет и у длинноцепочечных кислот. Она обусловлена небольшой скоростью растекания собирателя или ее отсутствием вследствие когезии длинноцепочечных молекул. Содержание полезных минералов в концентрате сравнительно высокое по причине малой мощности поверхностного потока неселективно работающей физической формы сорбции собирателя.

Условием получения качественного пенного продукта является минимально необходимая для закрепления физически сорбируемых форм собирателя гидрофобизация извлекаемых минералов. Расход собирателя, обеспечивающий минимально необходимую несмачиваемость целевого компонента, будет недостаточным для закрепления физической формы сорбции на минералах вмещающих пород вследствие сравнительно высокой гидрофильности. В этом случае высокое извлечение достигается применением собирателя, физическая форма сорбции которого обладает увеличенной мощностью поверхностного потока пленки на границе раздела “газ–жидкость”. Такой способ повышения избирательности извлечения реализуется использованием сочетания собирателей: ионогенного, хемосорбируемого с высоким окислительно-восстановительным потенциалом и неионогенного с высокой поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ–жидкость”. В ряде работ доказывается положительный эффект предложенного способа для одновременного повышения извлечения и содержания полезного компонента в пенном продукте. Сокращение расхода тиольного собирателя в 20 раз и использование дополнительного неионогенного собирателя, применяемого в обогащении коксующихся углей, позволило поднять показатели флотации [39]. Аналогичные результаты получены при флотации шеелита [40]. Использование смеси анионного и неионогенного собирателей с суммарным расходом, меньшим расхода одного анионного собирателя, привело к повышению качества концентрата и извлечению шеелита.

Согласно Абрамову, смысл заявления, что “чем слабее собиратель, тем он селективней”, заключается в “соответствии растворимости собирателя значению его критической концентрации ионов, обеспечивающей образование хемосорбционного покрытия на поверхности флотируемо-

го минерала, в оптимальных условиях данное значение концентрации будет недостаточным для образования необходимого для флотации хемосорбционного слоя на поверхности нефлотируемого (отделяемого) минерала” [41]. Автор рассматривает отношение извлечение / селективность в зависимости от изменения концентрации ионной формы собирателя, не внося конкретики в понятия “слабый” и “сильный” собиратели. Слабый собиратель при данной концентрации (короткоцепочечная карбоновая кислота) покажет низкое извлечение и высокую селективность. Согласно механизму работы физической формы сорбции, слабый собиратель — это собиратель с малой мощностью поверхностного потока его физически сорбированных форм. С одной стороны, короткоцепочечная карбоновая кислота ($C = 2-8$) не сможет создать на минерале требуемую плотность сорбции поверхностно-активной по отношению к границе раздела “газ–жидкость” формы собирателя даже при высокой ее концентрации. С другой стороны, длинноцепочечная карбоновая кислота ($C > 14$) может сформировать микрокапли физически сорбированного собирателя, но мощность поверхностного потока в силу когезии молекул собирателя будет недостаточной для высокого извлечения. Это извлечение может быть обусловлено выполнением неравенства (1) при низком значении σ_{SG} и повышенных значениях σ_{SL} и σ_{LG} .

Для алкилсульфатов наблюдается аналогичная зависимость селективности действия реагента от поверхностного давления сформированной ими пленки на поверхности воды. Высокую селективность при флотации барита показали высшие алкилсульфаты C_{16} и C_{18} , обладающие малым поверхностным давлением [42]. Объем жидкости, удаляемый из прослойки активной по отношению к границе раздела “вода–воздух” формой собирателя этих гомологов, уступает объему жидкости, удаляемого из прослойки алкилсульфатами с более коротким углеводородным фрагментом. Уменьшение длины углеводородного радикала алкилсульфатов до C_{14} или C_{12} увеличит скорость их растекания на поверхности воды, но снизит селективность их действия. Положительный эффект от физической формы сорбции выбранного реагента в удалении воды из прослойки должен быть достаточным для закрепления периметра контакта трех агрегатных состояний на ребрах частиц извлекаемого минерала.

В [43] показано, что увеличение активности физически сорбированных форм собирателя $d\sigma/dC$ приводит к повышению извлечения, но сокращает содержание целевого компонента в пенном продукте. Продукты нестехиометрического взаимодействия дитиокарбаматов с ионами тяжелых металлов имеют низкую скорость растекания. По этой причине можно ожидать, что это собиратели будут иметь сравнительно низкую собирательную активность, но высокую селективность работы. В [32] и [44] авторы, основываясь на прочности связи функциональной группы реагента с катионом минерала, предсказывают следующую последовательность увеличения селективности работы собирателя: дитиофосфат > ксантогенат > дитиокарбамат. Эксперименты не подтверждают данный вывод. Вследствие малой мощности поверхностного потока производных форм дитиокарбамата этот собиратель будет наиболее селективным. В [24] дается следующий ряд возрастания селективности извлечения сульфидов меди: изопропиловый ксантогенат < амиловый ксантогенат < диизобутиловый дитиофосфат < диизпропиловый дитиокарбамат.

В [45] проводились сравнительные исследования собирательной активности и селективности извлечения сульфидов свинца и цинка рядом тиольных собирателей. Установлено, что содержание полезных компонентов (свинец + цинк) в концентрате при использовании дитиокарбамата достигло 66.42, а при использовании дитиофосфата 62.20 %. Извлечение полезного компонента составило соответственно 87.81 и 89.68 %. Приведенные примеры показывают, что дитиокарбамат является высокоселективным собирателем, но обладает сравнительно малой собирательной силой.

Механизм работы физически сорбированного собирателя раскрывает причину обратной связи активности и селективности реагентов Хостафлота L. Как указано в паспорте фирмы Clariant, активность марок Хостафлота L возрастает в следующем порядке: диэтилдитиофосфат < диизопропилдитиофосфат < вторичный диизобутилдитиофосфат < диизобутилдитиофосфат. Соответственно селективность убывает в этом же порядке. Изменение активности химической и физической форм сорбции позволяет объяснить причину снижения селективности с ростом собирательной активности реагента.

ВЫВОДЫ

Рассмотрена роль форм сорбции реагента-собирателя в элементарном акте флотации. Дано определение собирательной силы химически и физически сорбированных форм реагента. Сила химически сорбированного собирателя определяется проекцией сил, обусловленных поверхностными натяжениями границ раздела трех агрегатных состояний, на плоскость расположения периметра контакта и распределенных вдоль линии смачивания. Сила физически сорбированного реагента-собирателя — это мера воздействия пленки его производных форм на жидкость в прослойке между минералом и пузырьком газа в момент ее прорыва.

Приводятся доказательства необходимости физической формы сорбции в элементарном акте флотации. Указанная форма сорбции реагента выполняет функцию удаления жидкости из прослойки до ее толщины, при которой возможно самопроизвольное осушение минеральной поверхности за счет сил, обусловленных химически закрепившейся формой собирателя

Представлены методы повышения извлечения целевого компонента и качества флотационных концентратов изменением активностей разных форм сорбции собирателя. Показано, что снижение мощности поверхностного потока физически сорбированных форм собирателя повышает селективность извлечения целевого минерала, но снижает его извлечение. Для получения высоких значений извлечения и содержания полезного минерала в концентрате требуется минимально необходимая гидрофобизация поверхности минерала ионной формой собирателя и достаточная мощность поверхностного потока физически сорбированных форм собирателя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Sharma A. and Ruckenstein E.** Dewetting of solids by the formation of holes in macroscopic liquid films, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, Vol. 133, No. 2. — P. 358–368.
2. **Schulze H. J.** Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 1989, Vol. 5. — P. 43–76.
3. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П.** Селективность флотационного разделения минералов, обусловленная химически закрепившимся реагентом // *ФТПРПИ*. — 2014. — № 4. — С. 150–158.
4. **Yoon R.-H. and Ravishankar S.** Long-range hydrophobic forces between mica surfaces in dodecylammonium chloride solution in the presence of dodecanol, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, Vol. 179, No. 2. — P. 391–402.
5. **Cherry B. W. and Holmes C. M.** Kinetics of wetting of surfaces by polymers, *J. Colloid Interface Sci.*, 1969, Vol. 29, No.1. — P. 174–176.
6. **Brabcova Z., Vachova T., and Basarova P.** Study of the three-phase contact expansion during the bubble adhesion on a hydrophobic solid surface, *Int. Miner. Process. Congress (IMPC)*, New Delhi, India, 24–28 Sept. 2012. — P. 640–649.
7. **Phan Ch. M., Nguyen A. V., and Evans G. M.** Assessment of hydrodynamic and molecular-kinetic models applied to the motion of the dewetting contact line between a small bubble and a solid surface, *Langmuir*, 2003, Vol. 19. — P. 6796–6801.

8. **Schulze H. J.** Elements of physically-based modelling of the flotation process / Innovations in Flotation Technology, edited by P. Mavros and K. A. Matis. Proc. of the NATO, Advanced Study Institute on Innovations in Flotation Technology, 1991, Vol. 208. — P. 171–180. DOI 10.1007/978-94-011-2658-8.
9. **Albijan B., Ozdemir O., Nguyen A. V., and Bradshaw D.** A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, Vol. 159, No 1. — P. 1–21.
10. **Рулев Н. Н., Духин С. С.** Динамика утоньшения пленки жидкости при инерционном ударе сферической частицы о поверхность пузырька в элементарном акте флотации // Коллоид. журн. — 1986. — Т. 48. — № 2. — С. 302–310.
11. **Bleier A., Goddard E. D., and Kulkarni R. D.** Adsorption and critical flotation conditions, *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, Vol. 59. — P. 490–504.
12. **Perea-Carpio R., Gonzales-Caballero F., and Bruque J. M.** On the interactions at interfaces in fluorite flotation, *Int. J. Miner. Process.*, 1988, Vol. 23. — P. 229–240.
13. **Somasundaran P.** The relationship between adsorption at different interfaces and flotation behavior, *Transactions AIME*, 1968, Vol. 241. — P. 105–108.
14. **Somasundaran P. and Fuerstenau D. W.** On the incipient flotation condition, *Transactions AIME*, 1968, Vol. 241. — P. 102–104.
15. **Wilson D. J.** Electrical aspects of adsorbing colloid flotation, VII. Cooperative phenomena. *Separation Science*, 1977, Vol. 12. — P. 447–460. doi.org/10.1080/00372367708058089.
16. **Sutherland K. L. and Wark I. W.** Principles of Flotation, *Austr. Inst. Min. Metall.*, Melbourne, Australia, 1955. — 489 p.
17. **Классен В. И., Тихонов С. А.** Действие олеата натрия на флотационные свойства поверхности пузырьков воздуха // Цв. металлы. — № 10. — 1960. — С. 4–8.
18. **Wark E. and Wark I.** Influence of micelle formation on flotation, *Nature*, 1939, Vol. 143. — P. 856.
19. **Кондратьев С. А.** Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации. — Новосибирск: Наука, 2018. — 183 с.
20. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** Теория и технология флотации руд / под общ. ред. О. С. Богданова. — М.: Недра, 1980. — 431 с.
21. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** Теория и технология флотации руд / под общ. ред. О. С. Богданова. — М.: Недра, 1990. — 363 с.
22. **Ngobeni W. A and Hangone G.** The effect of using pure thiol collectors on the froth flotation on pentlandite containing ore, *South African J. Chem. Eng.* — 2013. — Vol. 18, No. 1. — P. 41–50.
23. **Kloppers L., Maree W., Oyekola O., and Hangone G.** Froth flotation of Merensky Reef platinum bearing ore using mixtures of SIBX with a dithiophosphate and a dithiocarbamate, *Miner. Eng.*, 2015, Vol. 20. — P. 1047–1053.
24. **Karimian A., Rezaei B., and Masoumi A.** The effect of mixed collectors in the rougher flotation of sungun copper, *Life Sci. J.*, 2013, Vol. 10. — P. 268–272.
25. **McFadzean B., Castelyn D. G., and O'Connor C.T.** The effect of mixed thiol collectors on the flotation of galena, *Miner. Eng.*, 2012, Vol. 36–38. — P. 211–218.
26. **Hangone G., Bradshaw D., and Ekmekci Z.** Flotation of a copper sulphide ore from Okiep using thiol collectors and their mixtures, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 2005, Vol. 105. — P. 199–206.
27. **Bradshaw D. J. and O'Connor C. T.** The flotation of pyrite using mixtures of dithiocarbamates and other thiol collectors, *Miner. Eng.*, 1994, Vol. 7, No. 5/6. — P. 681–690.
28. **Наинг Лин У.** Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации пирита на основе соединений железа (II): дис. ... канд. техн. наук. М: МИСиС, 2015. — 142 с.

29. **McMurray J.** Organic Chemistry. Fifth edition, Brooks Cole, New York, 1996. — 1284 p.
30. **Nagaraj D. R. and Ravishankar S. A.** Flotation reagents — a critical overview from an industry perspective. In: Fuerstenau M. C., Graeme J., Yoon R. H. (Eds.), Froth Flotation: A Century of Innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado, 2007.
31. **Bradshaw D. J.** Synergistic effects between thiol collectors used in the flotation of pyrite. Ph. D. thesis. University of Cape Town, 1997. — P. 220.
32. **Lotter N. O. and Bradshaw D. J.** The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation, Miner. Eng., 2010, Vol. 23. — P. 945–951.
33. **Babel B. and Rudolph M.** Investigating reagent-mineral interactions by colloidal probe atomic force microscopy, XXIV Int. Miner. Process. Congress Proceedings, Moscow, 2018. — P. 1384–1391.
34. **Leja J.** Surface chemistry of froth flotation, Plenum press, 1st edition, 1982, New York and London. — P. 758.
35. **Gardner J. R. and Woods R.** Use of a particulate bed electrode for the electrochemical investigation of metal and sulphide flotation, Aust. J. Chem., 1973, Vol. 26. — P. 1635–1644.
36. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П.** Оценка собирательной силы флотационного реагента // ФТПРПИ. — 2015. — № 1. — С. 137–144.
37. **Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.** Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 232 с.
38. **Воюцкий С. С.** Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 513 с.
39. **Коновалов И. А., Кондратьев С. А.** Флотационная активность солей ксантогеновой кислоты // ФТПРПИ. — 2020. — № 1. — С. 114–123.
40. **Rybinski W. and Schwuger M. J.** Adsorption of surfactant mixtures in froth flotation, Langmuir, 1986, Vol. 2. — P. 639–643.
41. **Абрамов А. А.** Требования к выбору и конструированию селективных реагентов-собирателей. Ч. 2. Требования к физико-химическим свойствам селективного собирателя (в порядке обсуждения) // Цв. металлы. — 2012. — № 5. — С. 14–17.
42. **Митрофанов С. И., Соколова Г. Е.** Флотация барита из доломитизированных известняков алкилсульфатами на миргалымсайской обогатительной фабрике / Исследования обогатимости руд цветных металлов. — М.: Цветметинформация, 1965. — С. 23–30.
43. **Кондратьев С. А.** Обоснование механизма работы физически сорбированного собирателя в элементарном акте флотации // ФТПРПИ. — 2021. — № 1. — С. 118–136.
44. **Bhaskar Raju G. and Forsling W.** Adsorption mechanism of diethyldithiocarbamate on covellite, cuprite and tenorite, Colloids and Surf., 1991, Vol. 60. — P. 53–69.
45. **Zhong H., Huang Z., Zhao G., Wang S., Liu G., and Cao Z.** The collecting performance and interaction mechanism of sodium diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation, J. Mater. Res. Technol., 2015, Vol. 4. — P. 151–160.

Поступила в редакцию 12/IV 2021

После доработки 23/V 2021

Принята к публикации 24/V 2021