

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.4

СОБИРАТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ВО ФЛОТАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

С. А. Кондратьев

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

Основное назначение пенообразователей — формирование мелких пузырьков и пенного слоя требуемого строения, влияющих на флотиримость минералов. Изучены собирательные и селективные свойства пенообразователей. На основании механизма работы физически сорбируемого реагента предложена гипотеза собирательного действия пенообразователей во флотационном процессе. Поверхностно-активные вещества, сокращая время индукции, снимают кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса “минеральная частица – пузырек газа”. Их собирательные свойства определяются поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, плотностью сорбции на извлекаемом минерале. Показано, что пенообразователи работают на границе раздела “газ – жидкость”, а не на границе раздела “твердое – жидкость”, поэтому не являются селективными собирателями. Их высокие поверхностная и флотационная активности приводят к неселективному извлечению минералов в концентрат. Доказано, что пенообразователи с малой поверхностной активностью в меньшей мере проявляют собирательные свойства на целевых минералах и минералах вмещающих пород и поэтому являются более селективно работающими реагентами.

Флотация, поверхностно-активные вещества, собирательная активность, селективность, механизм работы физически сорбируемого собирателя

DOI: 10.15372/FTPRPI20250112
EDN: SIUWRN

Пенообразователи, обладающие собирательными свойствами, имеют развитый углеводородный радикал и формируют слабо упакованную пленку на границе раздела “газ – жидкость” [1]. Их гидрофильно-липофильный баланс близок к значению 6. Совместно с традиционными собирателями они активно участвуют в образовании флотационного комплекса. Пенообразователи сокращают время индукции и повышают скорость флотации, благоприятно влияя на показатели процесса. Пенообразователи с меньшим молекулярным весом не обладают заметными собирательными и избирательными свойствами при извлечении полезного компонента в концентрат [2, 3].

Природа собирательных свойств пенообразователей неизвестна. Поверхностное натяжение раствора — показатель активности пенообразователя. Пенообразователи, сильно снижающие поверхностное натяжение, производят более устойчивые пены [4]. Данная зависимость качественно верна, однако использование одних только измерений поверхностного натяжения с целью выбора пенообразователей для флотации ограничено [5]. Почти не исследованы свойства пенообразователей как синергистов. Зависимость селективных свойств пенообразователей-собирателей от их молекулярного веса также не находит объяснения. В большинстве случаев рассматривается лишь пенный слой и влияние его структуры на селективность. Как-либо идей по определению зависимости селективности образования флотационного комплекса от строения молекулы реагента не предложено. На практике пенообразователи отбираются в соответствии с общими рекомендациями и с последующей проверкой лабораторными и/или заводскими флотационными экспериментами.

Цель настоящей работы — раскрытие причин собирательных и селективных свойств пенообразователей, синергетических эффектов с их участием в процессах пенной флотации.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Наличие собирательных свойств у пенообразователей экспериментально доказано. В [6] изучена флотация халькозина и кварца этиловым ксантогенатом и пенообразователями. В качестве пенообразователей использовались α -терпинеол и амиловый спирт. Для выявления собирательных свойств пенообразователей концентрация ксантогената выбрана 10^{-7} моль/л. Указанная концентрация позволяла получить извлечение халькозина $\sim 20\%$. Добавление α -терпинеола до концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л или амилового спирта до $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л увеличило извлечение халькозина на 70% . Установлена также зависимость извлечения от поверхностного давления раствора реагентов.

В [7] показано влияние пенообразователей (амилового спирта и полипропилен гликоля PPG 400) на извлечение халькопирита. Отмечается увеличение флотуемости при использовании пенообразователей, значительное — при применении PPG 400. Трудно определить, каким образом PPG 400 может увеличить гидрофобность с учетом незначительного покрытия минерала, связанного с малым расходом пенообразователя (1 мг/л). Предложено различать эффекты, оказываемые PPG 400 на флотуемость и гидрофобность поверхности халькопирита.

Применение в качестве пенообразователя α -терпинеола сократило время индукции и время флотации халькозина ксантогенатом [8, 9]. Время индукции сократилось в ~ 10 раз, константа скорости флотации увеличилась с 0.115 мин^{-1} в эксперименте без собирателя до 1.18 мин^{-1} — с применением α -терпинеола концентрацией 60 мг/л.

Установлено влияние пенообразователей на селективность извлечения полезного компонента в концентрат [10]. Пенообразователи Senfroth XR 200 и 516 по-разному влияют на качество никелевого концентрата. В [11] предложена методика разделения пенообразователей на селективно и не селективно работающие. К селективным отнесены циклогексанол, крезол, диметилфталат, изоамиловый спирт, метилциклогексанол, обладающие слабой поверхностной активностью и высокой растворимостью, к не селективно действующим — кубовые остатки производства бутиловых спиртов, гексиловый спирт и реагенты ОП-4, ОП-7, ОП-70, Т-66, ОПСМ, терпинеол, обладающие ограниченной растворимостью и высокой поверхностной активностью.

СОБИРАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

В [7] предложено различать эффекты, оказываемые пенообразователем на флотирuemость и на гидрофобность поверхности извлекаемого минерала. Природа влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на флотирuemость не установлена. В [12] показано, что пенообразователь в элементарном акте флотации действует согласно механизму работы физически сорбируемого собирателя (ФСС). Собирательные свойства физически сорбируемых ПАВ, в том числе и пенообразователей, обусловлены их способностью удалять жидкость из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия (минеральную частицу и пузырек газа). Первоначально пенообразователь сорбируется на гидрофобизированную частицу требуемого минерала. В момент прорыва прослойки молекулы пенообразователя получают доступ на границу раздела “газ – жидкость” по начальному периметру контакта сред трех агрегатных состояний. Растекаясь по указанной границе раздела сред ПАВ увлекает в свое движение прилегающие слои жидкости из прослойки. Увеличение скорости истечения жидкости из прослойки сокращает время закрепления минеральной частицы на пузырьке (время индукции) — параметр, однозначно характеризующий флотирuemость. Сила, действующая на жидкость в прослойке и определяющая скорость ее истечения, зависит от поверхностного давления [13]. Работа, совершаемая пленкой при растекании определяется как $\pi_0 s$ (π_0 — поверхностное давление пленки молекул пенообразователя, s — площадь растекания молекул).

Пенообразователи, обладающие высокой поверхностной активностью и ограниченной растворимостью, создают значительный градиент поверхностного натяжения, обуславливающий растекание ПАВ по границе раздела “газ – жидкость”, т. е. по поверхности пузырька. К таким пенообразователям относят кубовые остатки производства бутиловых спиртов, гексиловый спирт, реагенты ОП-4, ОП-7, 2-этилгексанол, Т-66, ОПСМ ($\text{CH}_3(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_n-\text{OH})$), α -терпинеол, полипропилен гликоли (PPG), обладающие повышенным поверхностным давлением. Скорость растекания пленки молекул ПАВ по указанной границе после перехода с минеральной поверхности на пузырек определит скорость удаления жидкости из прослойки и время индукции. Пенообразователи с небольшой поверхностной активностью не в состоянии организовать поток молекул реагента по границе раздела “газ – жидкость”. Вследствие высокой растворимости ПАВ захват и удаление жидкости из прослойки, находящейся между объектами взаимодействия (минеральной частицей и пузырьком газа), невозможен.

Увеличение расхода пенообразователя повысит извлечение полезного компонента в концентрат в соответствии с механизмом работы ФСС. Пенообразователи с большим молекулярным весом более сильные собиратели. Под силой собирателя понимается мера воздействия пленки реагента на жидкость в прослойке, заключенную между объектами взаимодействия. Применение более сильного пенообразователя способствует смещению диапазона селективно извлекаемых частиц в сторону более крупных частиц. В любом случае повышение извлечения путем использования пенообразователя с высокой поверхностной активностью или увеличением его расхода снизит качество концентрата.

Работающий в элементарном акте флотации по механизму ФСС пенообразователь должен соответствовать ряду требований. Собирательные свойства пенообразователей обусловлены их сорбцией минеральной поверхностью. Сорбция пенообразователя экспериментально установлена на природно-гидрофобных минералах и особенно возрастает на гидрофобизированном материале при использовании хемосорбируемых собирателей [5]. В [14] определялась адсорбция собирателя (изобутилового ксантогената натрия) и пенообразователя Dowfroth 200

на твердых частицах сульфидной руды путем измерения концентрации, оставшейся в отфильтрованных жидких образцах, взятых из концентрата и хвостов. Установлено, что в присутствии ксантогената 20 % пенообразователя за очень короткое время адсорбируется на твердых частицах. В [15] выявлено, что 2/3 от общего количества добавленного пенообразователя сорбированы углем во время флотации. Аналогичный результат по адсорбции метилизобутилкарбинола (МIBC) углем получен в [16]. Экспериментально установлено в [17] увеличение сорбции ПАВ ((додецилокси)гептаоксид этанол) на границе раздела “жидкость – твердое” (оксид алюминия) в присутствии собирателя (октилбензолсульфонат).

Известно понижение поверхностного натяжения раствора пенообразователя и появление градиента поверхностного давления, который может реализоваться при внезапном прорыве прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа [6]. В [18] получена зависимость поверхностного натяжения α -терпинеола и амилового спирта в зависимости от концентрации. Указанные ПАВ при объемной концентрации 10^{-3} моль/л создают поверхностное давление ~ 10 и ~ 2 мН/м соответственно. Повышенное поверхностное давление, создаваемое пленкой молекул α -терпинеола, — причина большой скорости ее растекания (до 40 см/с) и сокращения времени индукции. Высокое извлечение халькозина (90 %) при добавлении α -терпинеола до концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л объясняется повышенным поверхностным давлением пленки пенообразователя [6]. Для получения такого же извлечения халькозина при использовании амилового спирта с менее развитым углеводородным фрагментом необходимо повысить градиент поверхностного давления. Это достигается увеличением его концентрации до $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Различие в концентрациях амилового спирта и α -терпинеола, необходимых для получения заданного (90 %) извлечения халькозина, подтверждается различием их активности по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Экспериментально установленные зависимости извлечения от поверхностного давления раствора реагентов и сокращения времени индукции доказывают факт растекания пенообразователей по поверхности пузырька в момент прорыва прослойки жидкости.

В [19] выполнены флотации галенита этиловым ксантогенатом калия с концентрацией 1 мг/л в присутствии спиртов с разной длиной углеводородного фрагмента. Собирательные свойства спиртов начинают проявляться при количестве атомов углерода, равном 3–4, что указывает на определенную поверхностную активность и возможность появления поверхностного давления на границе раздела “газ – жидкость” прослойки после ее локального прорыва. Пенообразователи с развитием углеводородного фрагмента, как правило, теряют свойство неограниченно растворяться в воде, что позволяет им в большем количестве сорбироваться на границе раздела “газ – жидкость” и “твердое – жидкость”. В момент прорыва прослойки длинноцепочечные пенообразователи создают градиент поверхностного натяжения и возможность сокращения времени индукции. В [16] адсорбция МIBC практически не повлияла на гидрофобный характер угля, а при концентрации более 0.04 М время индукции увеличилось с 3 с до ~ 1 мин. Повышение времени индукции объясняется ростом гидрофильности угля в результате обратной ориентации молекул МIBC на границе “вода – уголь”.

Таким образом, пенообразователь может физически закрепляться на минерале. При прорыве прослойки жидкости поверхностное давление, отнесенное к единице длины периметра растекающейся пленки, является движущей силой перехода ПАВ с минерала на границу раздела

“газ–жидкость”. Собирающую активность пенообразователя следует характеризовать параметрами, определяющими собирающую способность ФСС. Следовательно, направление работ по выбору ПАВ, способных повысить извлечение требуемого компонента, дает механизм работы ФСС по снятию кинетического ограничения образованию флотационного комплекса.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

В [11] предложен механизм селективного действия пенообразователей. Для его доказательства проанализирован прирост средней удельной скорости флотации, отнесенной к увеличению площади границы раздела “газ–жидкость”, в зависимости от изменения этой площади. При некотором значении площади указанной границы раздела нормированный прирост скорости флотации опережает прирост поверхности раздела “газ–жидкость”. Высказано предположение, что увеличение скорости флотации в присутствии пенообразователей обусловлено увеличением площади границы раздела “газ–жидкость” и упрочнением контакта “частица–пузырек”. Опережающее увеличение скорости флотации указывает на упрочнение контакта “частица–пузырек”. Показано, что снижение селективности работы пенообразователя заключается в повышении прочности закрепления минеральных частиц, гидрофобность поверхности которых не позволяет отнести их к целевому компоненту. Указанные частицы попадают в концентрат, понижая его качество. Кубовые остатки производства бутиловых спиртов, гексиловый спирт, реагенты ОП-4, ОП-7, ОП-10, Т-66, ОПСМ, α -терпинеол повышают прочность закрепления минеральных частиц на пузырьке. В то же время селективно работающие пенообразователи (циклогексанол, крезол, диметилфталат, изоамиловый спирт, метилциклогексанол) не оказывают упрочняющего действия на контакт объектов взаимодействия.

Прочность закрепления частиц на пузырьке максимальна для пенообразователей с незначительной поверхностной активностью, когда поверхностное натяжение на пузырьке приближается к поверхностному натяжению воды и, следовательно, сила капиллярного прилипания максимальна. Пенообразователи с малым значением поверхностной активности (циклогексанол, крезол, диметилфталат, изоамиловый спирт, метилциклогексанол) в режиме отрыва частицы, близком к статическому, обеспечивают максимальную капиллярную силу прилипания. Кубовые остатки производства бутиловых спиртов, гексиловый спирт, реагенты ОП-4, ОП-7, ОП-70, Т-66, ОПСМ, α -терпинеол в большей мере понижают поверхностное натяжение жидкости и уменьшают силу капиллярного прилипания минеральной частицы к пузырьку.

Согласно [20], в турбулентном потоке пульпы, содержащей ПАВ, при достаточно быстром отрыве частицы от пузырька происходит восстановление поверхностного натяжения на кольцевом, прилегающем к минеральной частице участке поверхности пузырька. Капиллярная сила прилипания приближается к значению, достигаемому ею в чистой воде. Сила отрыва, обусловленная пониженным лапласовым давлением газа в пузырьке, остается неизменной. Восстановление капиллярной силы прилипания при пониженном значении силы отрыва, обусловленным лапласовым давлением газа в пузырьке, приведет к упрочнению контакта частицы с пузырьком. Значение упрочнения в наиболее благоприятном случае составляет 10% от капиллярной силы прилипания. Это может свидетельствовать, скорее, о частичном восстановлении капиллярной силы прилипания, а не об упрочнении прилипания. Предложенный капиллярный механизм упрочнения контакта частицы с пузырьком не в состоянии объяснить наблюдаемое увеличение крупности флотируемых зерен в 1.73 раза, а их массы в 5 раз. Критика предложенного механизма упрочнения контакта представлена в [21]. Ожидать значимого увеличения крупности извлекаемых частиц или их флотируемости с менее гидрофобной поверхностью

по предложенному В. И. Мелик-Гайказяном механизму не следует. Разработанный Арсентьевым с соавторами механизм опережающего роста скорости флотации за счет упрочнения контакта частицы с пузырьком нельзя признать корректным [11].

В турбулентном потоке жидкости, содержащей ПАВ, увеличение крупности флотируемых частиц связано не с упрочнением контакта “частица – пузырек”, а со снижением инерционной силы отрыва. В [22, 23] рассмотрен капиллярно-волновой механизм деминерализации газовой фазы, позволяющий оценить крупность флотируемых минеральных частиц. Инерционная сила отрыва обусловлена поверхностными колебаниями пузырька. Амплитуды и частоты гармоник поверхностных колебаний зависят от внешнего возмущения, характеризуемого интенсивностью турбулентного движения. Содержащиеся в жидкости ПАВ вызывают гашение амплитуды колебаний поверхности пузырька и соответствующее снижение амплитуды колебаний минеральной частицы. На гашение амплитуды поверхностных колебаний пузырька и частицы влияют ПАВ с высокой поверхностной активностью $\Delta\sigma / \Delta C$: α -терпинеол ($5.2 \cdot 10^3$ мН/м/ммоль/л), кубовые остатки производства бутиловых спиртов ($6.8 \cdot 10^3$ мН/м/мг/л), гексиловый спирт ($2.35 \cdot 10^3$ мН/м/ммоль/л), гептиловый спирт ($8.3 \cdot 10^3$ мН/м/ммоль/л), реагенты ОП-4, ОП-7, ОП-10 $[\text{O}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}]$ ($25.6 \cdot 10^3 - 35.6 \cdot 10^3$ мН/м/мг/л), Т-66, ОПСМ, полипропилен гликоли, Dowfroth 1012 ($\text{CH}_3 - (\text{OC}_3\text{H}_6)_n - \text{OH}$, $n = 6.3$).

Не селективно работающие пенообразователи обладают высокой поверхностной активностью. При деформации пузырька воздуха в турбулентном потоке пульпы они в состоянии создать значительный градиент поверхностной концентрации, приводя к гашению амплитуды поверхностных колебаний пузырьков [22, 23]. В [11] перечисленные ПАВ отнесены к не селективно работающим собирателям. Предполагается, что они выносят в пенный продукт зерна, не обладающие требуемой для концентрата гидрофобностью. Согласно капиллярно-волновому механизму работы ПАВ, на крупность извлекаемых зерен влияют их поверхностная активность и плотность сорбции на границе раздела “газ – жидкость”. Увеличение поверхностной активности и концентрации пенообразователя способствует гашению амплитуды колебаний минеральной частицы, увеличению крупности извлекаемых пенной флотацией частиц [5]. Повышается флотируемость частиц с менее гидрофобной поверхностью. Увеличение крупности обусловлено ростом градиента поверхностной концентрации ПАВ при волновом движении границы раздела “газ – жидкость” и появлением тангенциальных сил, препятствующих растяжению – сжатию поверхности пузырька.

Пенообразователи с малой молекулярной массой и высоким дипольным моментом обладают слабыми силами когезии и проявляют значительные силы взаимодействия с молекулами воды. Их высокая растворимость не позволяет создавать тангенциальные силы на поверхности пузырька, которые бы препятствовали его деформированию турбулентными пульсациями. Как результат — гашения амплитуды поверхностных колебаний не наблюдается. Но у пенообразователей с большей молекулярной массой ($\text{PPG} > 400$, Dowfroth 1012) и ограниченной разветвленностью углеводородных цепей этот эффект выражен значительно сильнее. Сила инерционного отрыва частиц от пузырька при использовании таких пенообразователей существенно снижена. Можно утверждать, что поверхностно-активные вещества влияют на крупность извлекаемых частиц, на флотируемость менее гидрофобных частиц, но не за счет упрочнения контакта “частица – пузырек”, а в результате уменьшения инерционной силы отрыва. Снижение инерционной силы отрыва приближает размеры флотируемых частиц к размерам, достигаемых в пленочной флотации. В этой связи осуществимо направление выбора ПАВ, которые способны гасить поверхностные колебания газовых пузырьков и флотировать частицы с меньшей гидрофобностью или более крупные. Для гашения поверхностных колебаний пузырька

следует выбирать композицию ПАВ, модули упругости поверхностных пленок которых соответствуют максимальному коэффициенту гашения амплитуд наиболее значимых для отрыва (2, 3 и 4 гармоник). Механизм гашения поверхностных колебаний пузырьков в турбулентном потоке указывает направление поиска композиции ПАВ.

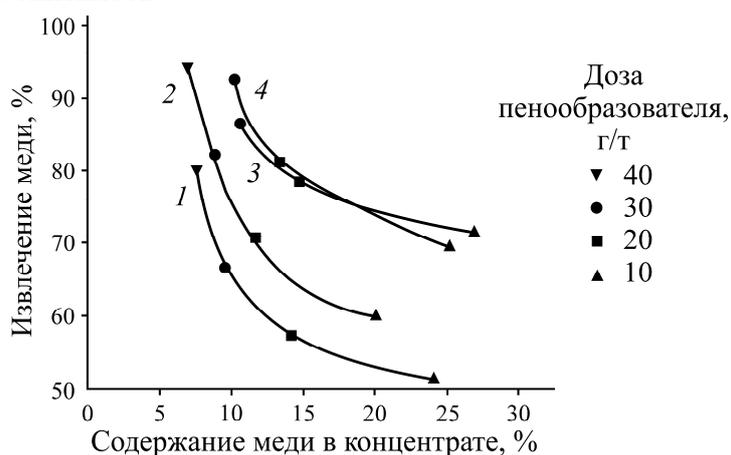
Извлечение в концентрат в бóльшей мере определяется законами формирования флотационного комплекса, а не прочностью закрепления минеральных зерен на пузырьке. Из [11] следует, что достаточно увеличить силу отрыва, изменив на несколько микрон размер частиц, и селективность восстановится при неизменном значении извлечения.

В [7] приводится объяснение селективности работы пенообразователей, основанное на сокращении ими времени индукции. Согласно механизму работы физически сорбированного собирателя, пенообразователи могут выполнять функцию удаления жидкости из прослойки и сокращать время индукции, что экспериментально доказано в [1]. Их действие реализуется на границе раздела “газ–жидкость” и не учитывает состояние минеральной поверхности. В этой связи ПАВ, не способные сформировать градиент поверхностного натяжения на границе раздела “газ–жидкость” в момент прорыва прослойки жидкости, относятся к селективно работающим собирателям. Такими пенообразователями являются циклогексанол, крезол, диметилфталат, изоамиловый спирт и метилциклогексанол. Увеличение скорости удаления жидкости и сокращение времени индукции при неизменном состоянии минеральных поверхностей целевого компонента и вмещающих пород неизбежно снизит качество флотационного концентрата. Пенообразователи, формирующие значимое поверхностное давление в момент прорыва прослойки жидкости (кубовые остатки производства бутиловых спиртов, гексиловый спирт, реагенты ОП-4, ОП-7, ОП-70, Т-66, ОПСМ, α -терпинеол), PPG с молекулярным весом более 400, а также Dowfroth 1012 не являются селективными. В основе известного правила — чем сильнее собиратель, тем менее избирательно он работает, — лежит механизм работы ФСС. Слабые собирательные свойства указывают на отсутствие активного ФСС и невозможность повышать извлечение за счет этой формы сорбции. Сильный собиратель — это собиратель, физическая форма сорбции которого вне зависимости от гидрофобности извлекаемого компонента дополнительно сокращает время индукции и увеличивает извлечение. Извлечение в данном случае увеличивается и для целевого компонента, и для минералов вмещающих пород. Селективность действия пенообразователей можно характеризовать значением гидрофильно-липофильного баланса.

В [3] показано, что дипропиленгликолевый эфир с гидрофильно-липофильным балансом, равным 8.13, — более селективный собиратель в сравнении с октанолом, ГЛБ которого 6.10 (по шкале Гриффина). Бóльшее значение гидрофильно-липофильного баланса указывает на высокую растворимость в воде и меньшую вероятность образовать поток молекул ПАВ по границе раздела “газ–жидкость”. Молекулярные массы указанных пенообразователей приблизительно равны. Пропиленгликолевые пенообразователи с низкой молекулярной массой (<200) ведут себя во многом как спирты по селективности действия и эффективному диапазону размеров извлекаемых частиц. По мере увеличения молекулярной массы селективность падает, но общее извлечение и эффективный диапазон размеров частиц растет.

Связь извлечения и содержания в зависимости от расхода пенообразователя Dowfroth 1012 показана на рисунке [5]. При расходе ксантогената 5 г/т и содержании меди в концентрате 20 % извлечение металла с применением МВС (концентрация 13 г/т) составило 53 %, а с применением Dowfroth 1012 (концентрация 11 г/т) — 61 %. Увеличение расхода ксантогената до 20 г/т и пенообразователей до 15 г/т привело к равенству извлечений и содержаний меди в концентратах. Уменьшение концентрации пенообразователей повысило качество концентрата (содержание

меди увеличилось до 25 % и снизило извлечение до 70 % в случае использования Dowfroth 1012 и до 73 % с применением МІВС). Скорость растекания и, следовательно, удаления жидкости из прослойки пропорциональна поверхностной активности ПАВ и разности его концентраций ΔC на минерале и пузырьке в момент прорыва прослойки: $V = k(\partial\sigma / \partial C)\Delta C$. Скорость растекания тем выше, чем больше поверхностная активность пенообразователя и его сорбция на извлекаемом минерале, т. е. расход [12]. Яркий пример такого решения описан в [24]. Увеличение расхода МІВС повысило флотуруемость шеелита. В результате неселективной работы ПАВ качество концентрата снизилось.



Влияние расхода пенообразователей Dowfroth, МІВС и собирателя ксантогената на показатели флотации медной руды: 1 — ксантогенат 5 г/т, МІВС; 2 — ксантогенат 5 г/т, Dowfroth 1012; 3 — ксантогенат 20 г/т, Dowfroth 1012; 4 — ксантогенат 20 г/т, МІВС

Результаты экспериментов указывают на неселективный рост извлечения металла при увеличении расхода ФСС и на повышение избирательности извлечения при сокращении расхода ФСС. Растворы с пенообразователями серии Dowfroth имеют более низкое поверхностное натяжение, чем МІВС [25]. Следовательно, они более поверхностно-активны и существеннее влияют на кинетику удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия.

В [26] на примере флотации угля указанное правило получило доказательство для смеси пенообразователей. Экспериментально показано, что чем меньше поверхностное натяжение раствора смеси пенообразователей, тем больше извлечение, но ниже селективность извлечения полезного компонента. Такой же эффект получен в [27]. Установлено, что извлечение меди увеличивается в следующем порядке: Dowfroth 250 > сосновое масло > МІВС, а качество концентрата снижается в обратном порядке, согласно механизму работы ФСС.

Селективность действия пенообразователей зависит от водосодержания пены. Обводненные пены содержат значительное количество тонких частиц (менее 10 мкм), захватываемых пузырьками при подъеме в пенный слой. Попадание таких частиц в пенный продукт снижает качество концентрата. “Сухие” пены действуют более селективно по отношению к тонким частицам. Пены образуют бутанол и метилпропиленгликолевый эфир.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ОТ ПРИМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

При использовании одного пенообразователя не всегда достигаются высокие показатели флотации для широкого спектра размеров частиц исходного флотационного питания [26]. Экспериментально установлена эффективность смешанного пенообразователя на основе короткоцепочечного спирта и полигликолевого эфира по сравнению с другими пенообразователями во флотации крупных и тонких частиц угля.

Данные по вспениванию показали, что синергетический эффект имел место для нескольких растворов пенообразователей с разными значениями гидрофильно-липофильного баланса. Отмечено увеличение высоты столба пены по сравнению с показателями растворов с одним компонентом. Динамические измерения поверхностного натяжения, определенные в диапазоне короткого временного интервала 0.1–10.0 с, коррелировали с синергетическим эффектом. Обнаружено, что смешанные растворы давали более высокий динамический градиент поверхностного натяжения по сравнению с однокомпонентным раствором PPG [28]. Возможно, смесь пенообразователей, содержащая компоненты с высоким и низким гидрофильно-липофильного балансом, создает плотно упакованные, молекулярные когезионные пленки на границе раздела “газ–жидкость”, обеспечивая бóльшую эластичность поверхности, что увеличивает образование пены.

Синергетический эффект коллектива пенообразователей можно установить на основе теории регулярных растворов, позволяющей определить коэффициенты активности в смешанных адсорбционных слоях, их состав и параметр взаимодействия. Указанные характеристики рассчитываются из измерений поверхностного натяжения индивидуальных растворов пенообразователей и их смесей. Отрицательное значение параметра взаимодействия смешанной системы свидетельствует о притяжении и синергизме между поверхностно-активными веществами. Его положительное значение указывает на антагонизм, а нулевое значение — на образование идеальной системы. Алгоритм определения параметра взаимодействия по данным поверхностного натяжения смеси и отдельных поверхностно-активных веществ описан в [29, 30].

Устойчивость флотационного процесса в присутствии поливалентных ионов часто нарушается. При флотации перовскитовых и касситеритовых руд гидроксамовыми кислотами введение ионов железа (50 мг/л) снизило извлечение Sn с 82.0 до 38.8 %, а содержание в концентрате с 1.20 до 0.82 % [11]. Понижение флотуемости касситерита олеиновой кислотой в присутствии хлорида железа (> 50 г/т) установлено в [31]. Считается, что негативное влияние обусловлено образованием плохо растворимых солей ионов поливалентных металлов с собирателем, которые выделяются на минералах и снижают избирательность извлечения. Известным приемом, позволяющим уменьшить удельные расходы оксигидрильных собирателей и повысить эффективность флотационного процесса при пульпе со сложным ионным составом, является применение собирателя в виде эмульсий растворов в углеводородах и слабо растворимых ПАВ. В [32] предполагается, что наиболее вероятная причина повышения эффективности процесса — защита собирателя, содержащегося в каплях масла, от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , т. е. наблюдается синергизм при использовании оксигидрильных собирателей и слабо растворимых ПАВ. Олеаты кальция и магния более растворимы в нефтепродуктах, поэтому растворяются в объеме микрокапель масла. Разная скорость отмывания физически закрепившихся микрокапель олеиновой кислоты с минеральной поверхности свидетельствует о растворении в нефтепродуктах ее солей.

Механизм работы ФСС дает другое объяснение действию сочетания оксигидрильного собирателя и слабо растворимых ПАВ. Повышение флотуемости требуемого компонента в присутствии ионов металлов связано с усилением поверхностной активности смеси реагентов на границе раздела “газ–жидкость”. В данном случае функцию физически сорбируемого собирателя по удалению жидкости из прослойки выполняет слабо растворимое ПАВ. В [33] доказывается, что дополнительный реагент оксиэтилированный нонилфенол имеет заметные преимущества в сравнении с додеканом, не имеющим дипольного момента и слабо растекающимся по поверхности воды. Этот экспериментальный факт доказывает необходимость обладания дополнительным реагентом дипольного момента.

Экспериментальный материал по применению ПАВ в качестве дополнительного реагента-собирателя указывает на новое направление поиска сочетаний собирателей, позволяющих получить синергетический эффект. Первоначально следует определить функцию, которую пенообразователи могут выполнять при закреплении минеральной частицы на пузырьке в элементарном акте флотации. Затем определяются свойства собирателя-пенообразователя, необходимые для выполнения этой функции. Найденные свойства позволяют определить требуемое химическое соединение (соединения), его молекулярную структуру. Если соответствующие соединения отсутствуют, можно синтезировать новое, удовлетворяющее этим свойствам. Оптимизация соотношения расходов собирателя/пенообразователя в композиции зависит от их природы и природы извлекаемого минерала, возможности хемосорбироваться на извлекаемом минерале, мольного соотношения химически и физически закрепившихся форм.

Пенообразователь не вступает в химическое взаимодействие с ионами металлов в пульпе и тем не менее нейтрализует негативное влияние катионов на результаты флотации. Пенообразователь с достаточно развитым углеводородным фрагментом, обладающий дипольным моментом, физически сорбируемый на природно-гидрофобные или гидрофобизированные собирателем материалы, обладает собирательными свойствами. Из этого следует, что пенообразователь может выполнять функцию удаления прослойки жидкости, заключенную между минералом и пузырьком газа, сокращать время индукции. Собиратели, сформировавшие осадки в пульпе и выделившиеся на извлекаемом минерале и минералах вмещающих пород, нарушают селективность процесса. Их собирательные свойства значительно слабее физически сорбируемых форм вводимого собирателя. Низкие собирательные свойства осадков обычно наблюдаются при соотношении концентраций катионов и собирателя близкому к стехиометрическому. Введение пенообразователя с достаточной поверхностной активностью и концентрацией позволит увеличить извлечение полезного компонента. В этой связи сорбция пенообразователей или их сочетание, обладающих высокой поверхностной активностью, позволит снять кинетическое ограничение и будет способствовать термодинамической возможности формирования флотационного комплекса “минеральная частица – пузырек газа”. Направление работ по поиску сочетания собирателей дает механизм работы ФСС, согласно которому каждый из входящих в композицию реагентов обладает свойствами, позволяющими ему выполнить свою функцию в элементарном акте флотации.

ВЫВОДЫ

Дано объяснение появлению собирательных свойств у пенообразователей. Собирательные свойства обусловлены способностью пенообразователей растекаться в виде пленки по границе раздела “газ – жидкость” после прорыва прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа. Захват пленкой в свое движение прилегающих слоев жидкости, содержащейся в прослойке, удаляет ее из прослойки и сокращает время индукции.

Раскрыт механизм повышенной селективности пенообразователей со сравнительно слабой поверхностной активностью и низкой селективности пенообразователей с повышенной поверхностной активностью. Показано, что пенообразователи как собиратели работают на границе раздела “газ – жидкость” вне зависимости от гидрофобности поверхности разделяемых минералов. Быстрое удаление жидкости из прослойки поверхностно-активными соединениями приводит к сокращению времени индукции не зависимо от гидрофобности минерала.

Синергетический эффект в повышении флотуемости целевого компонента сочетанием анионного собирателя и пенообразователя в присутствии ионов металлов обусловлен действием поверхностно-активного ПАВ на границе раздела “газ–жидкость”. В данном случае функцию физически сорбируемого собирателя по удалению жидкости из прослойки выполняет слабо растворимый пенообразователь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Laskowski J. S.** Frothers and flotation froth, *Miner. Proc. Extractive Metal. Rev.*, 1993, Vol. 12. — P. 61–89.
2. **Drzymala J. and Kowalczyk P.** Classification of flotation frothers, *Minerals*, 2018, Vol. 8. — P. 1–24.
3. **Moreno Y. S., Bournival G., and Ata S.** Classification of flotation frothers — A statistical approach, *Chem. Eng. Sci.*, 2022, Vol. 248. — 117252.
4. **Klimpel R. R. and Hansen R. D.** The Interaction of flotation chemistry and size reduction in the recovery of a porphyry copper ore, *Int. J. Miner. Proc.*, 1988, Vol. 22. — P. 169–181.
5. **Klimpel R. R. and Isherwood S.** Some industrial implications of changing frother chemical structure, *Int. J. Miner. Proc.*, 1991, Vol. 33. — P. 369–381.
6. **Malysa K., Barzyk W., and Pomianowski A.** Influence of frothers on floatability. I. Flotation of single minerals (quartz and synthetic chalcocite), *Int. J. Miner. Proc.*, 1981, Vol. 8. — P. 329–343.
7. **Heyes G. W. and Trahar W. J.** The natural floatability of chalcopyrite, *Int. J. Miner. Proc.*, 1977, Vol. 4. — P. 317–344.
8. **Laskowski J. S.** Thermodynamic and kinetic flotation criteria, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 1989, No. 5. — P. 25–41.
9. **Lekki J. and Laskowski J. S.** On the dynamic effect of frother-collector joint action in flotation, *Transaction, IMM, Sec. C*, 1971, Vol. 80. — P. 174–180.
10. **Afolabi A. S., Muzenda E., Abdulkareem A. S., Maluleke V., and Ikotun A. G.** Comparative study of the effect of frothers on the flotation of nickel sulphide ore, *Particulate Sci. Technol.*, 2012, Vol. 30, No. 3. — P. 287–295.
11. **Арсентьев В. А., Горловский С. И., Устинов И. Д.** Комплексное действие флотационных реагентов. — М.: Недра, 1992. — 160 с.
12. **Кондратьев С. А.** Собирательная сила и избирательность флотационного реагента // ФТПРПИ. — 2021. — № 3. — С. 133–147.
13. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П.** Оценка собирательной силы флотационного реагента // ФТПРПИ. — 2015. — № 1. — С. 137–144.
14. **Hadler K., Aktas Z., and Cilliers J. J.** The effects of frother and collector distribution on flotation performance, *Miner. Eng.*, 2005, Vol. 18. — P. 171–177.
15. **Fuerswenau D. W. and Pradip.** Adsorption of frothers at coal/water interfaces, *Colloids Surfaces*, 1982, Vol. 4. — P. 229–263.
16. **Miller J. D., Lin C. L., and Chang S. S.** MIBC adsorption at the coal/water interface, *Coll. Surfaces*, 1983, Vol. 7. — P. 351–355.
17. **Somasundaran P. and Huang L.** Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid–liquid interfaces, *Adv. Coll. Interface Sci.*, 2000, Vol. 88, No. 1-2. — P. 179–208.
18. **Aston J. R., Drummond C. J., Scales F. J., and Healy T. W.** Frother chemistry in fine coal processing, *Proc. 2nd Aust. Coal Prep. Congress (R. I. Whitmore. ed.)*, Westminster Press, Brisbane, 1983. — P. 148–160.
19. **Mukai S., Wakamatsu T., and Takahashi K.** Mutual interaction between collectors and frothers in flotation, *Mett. Fac. Eng., Kyoto Univ.*, 1972, Vol. 34, No. 3. — P. 279–288.

20. Мелик-Гайказян В. И. О механизме действия аполярных реагентов при пенной флотации // Обогащение руд. — 1970. — № 3. — С. 38–43.
21. Классен В. И. К вопросу о “кризисе” современной теории флотации // Цв. металлургия. — 1980. — № 5. — С. 3–9.
22. Кондратьев С. А., Изотов А. С. Влияние аполярных реагентов и поверхностно-активных веществ на устойчивость флотационного комплекса // ФТПРПИ. — 2000. — № 4. — С. 108–116.
23. Кондратьев С. А., Мошкин Н. П. Взаимодействие минеральной частицы со свободным пузырьком воздуха в жидкости // ФТПРПИ. — 2020. — № 6. — С. 125–135.
24. Han H., Hu Y., Sun W., Li X., Cao C., Liu R., Yue T., Meng X., Guo Y., Wang J., Gao Z., Chen P., Huang W., Liu J., Xie J., and Chen Y. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice, *Int. J. Miner. Proc.*, 2017, Vol. 159. — P. 22–29.
25. Hernandez-Aguilar J. R., Cunningham R., and Finch J. A. A test of the Tate equation to predict bubble size at an orifice in the presence of frother, *Int. J. Miner. Proc.*, 2006, Vol. 79. — P. 89–97.
26. Gupta A. K., Banerjee P. K., and Mishra A. Influence of chemical parameters on selectivity and recovery of fine coal through flotation, *Int. J. Miner. Proc.*, 2009, Vol. 92, No. 1-2. — P. 1–6.
27. Hosten C. and Tezcan A. Technical note. The influence of frother type on the flotation kinetics of a massive copper sulphide ore, *Mineral. Eng.*, 1990, Vol. 3, No. 6. — P. 637–640.
28. Tan S. N., Pugh R. J., Fornasiero D., Sedev R., and Ralston J. Foaming of polypropylene glycols and glycol/MIBC mixtures, *Miner. Eng.*, 2005, Vol. 18. — P. 179–188.
29. Rosen M. J. and Zhao F. Binary mixtures of surfactants. The effect of structural and microenvironmental factors on molecular interaction at the aqueous solution/air interface, *J. Coll. Interface Sci.*, 1983, Vol. 95, No. 2. — P. 443–452.
30. Rosen M. J. and Hua X. Y. Synergism in binary mixtures of surfactants. II. Some experimental data, *J. Am. Oil Chemist’s Soc.*, 1982, Vol. 59. — P. 582–585.
31. Полькин С. И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. — М.: Недра, 1987. — 428 с.
32. Sis H. and Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review, *Miner. Eng.*, 2003, Vol. 16. — P. 577–585.
33. Sis H. and Chander S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite, *Miner. Eng.*, 2003, Vol. 16. — P. 839–848.

Поступила в редакцию 05/XI 2024

После доработки 20/I 2025

Принята к публикации 23/I 2025