

УДК 622.765

**ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ “ИОННЫХ” МОДЕЛЕЙ
ФОРМИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО СЛОЯ СОБИРАТЕЛЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Б. Е. Горячев, А. А. Николаев

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: beg@misis.ru, nikolaevopr@misis.ru,
Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Рассмотрены основные принципы, используемые при построении кинетических моделей формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидных минералов. Изложен физический смысл моделей, заключающийся в связи параметров ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы с относительными долями поверхности зерен минерала.

Флотация, гидрофобность, гидрофильность поверхности, относительная доля поверхности, флотационные реагенты, кинетика взаимодействия

Создание эффективной системы управления дозированием флотационных реагентов в различных циклах селективной флотации сульфидных руд цветных тяжелых металлов и, в частности, полиметаллических руд требует разработки количественных зависимостей между основными ионными и молекулярными формами флотационных реагентов, определяющих формирование состава поверхности зерен как флотируемых, так и депрессируемых минералов, а следовательно, их флотацию или депрессию флотации.

Подобные количественные зависимости могут быть получены с использованием различных приемов и методов теоретических и экспериментальных исследований (стохастические модели [1], термодинамические модели [2–4] кинетические “ионные” модели [5]).

За основной принцип при построении кинетической “ионной” модели формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидных минералов в условиях их флотации и депрессии флотации взят “принцип независимости электродных процессов” [6–8]. Согласно этому принципу, закономерности химических реакций, при их совместном протекании на электроде, остаются такими же, как и при протекании каждой из них в отдельности. Применимость указанного принципа при построении кинетической “ионной” модели для сульфидных минералов вытекает из работ И. Н. Плаксина и Р. Ш. Шафеева [9] по исследованию механизма возникновения электрохимической неоднородности на их поверхности. Обнаруженный авторами “островковый” характер закрепления собирателя на минеральной поверхности и наличие как окисленных участков поверхности, так и ее участков, не подвергшихся окислению, подтверждает принципиальную возможность протекания нескольких параллельных электрохимиче-

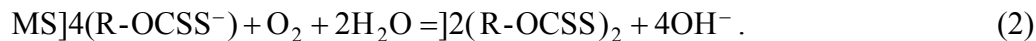
ских реакций на поверхности одного и того же сульфидного минерала. Об этом же свидетельствуют и результаты исследований электрохимического поведения галенита, халькозина и пирита в растворах различного ионного состава [10–12].

Применение “принципа независимости электродных процессов” при построении кинетических “ионных” моделей формирования состава поверхностных соединений на зернах различных сульфидных минералов, определяющих как их флотацию, так и депрессию флотации позволило положить в основу моделей результаты термодинамических и электрохимических исследований взаимодействия поверхности зерен конкретных минералов с реагентами среды, собирателями и депрессорами.

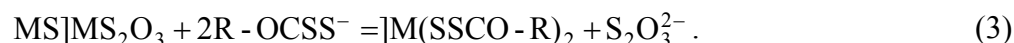
По существующим представлениям [13–15], селективная флотация руд цветных тяжелых металлов осуществляется в результате целенаправленного формирования состава сорбционного слоя собирателя на поверхности флотируемого и депрессируемого минерала.

В процессе формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидного минерала MS в основном участвуют три типа химических реакций [16, 17]:

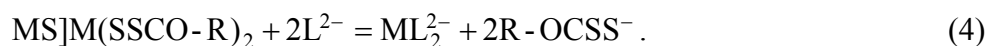
1. Окислительно-восстановительные, приводящие, как правило, к предварительному окислению сульфидной серы на поверхности минерала и обеспечивающие эффективную хемосорбцию сульфгидрильного собирателя $R-OCSS^-$ и образование на поверхности минерала (в его приэлектродном слое) молекул диксантогената $(R-OCSS)_2$ при окислении сульфгидрильных собирателей, например



2. Замещения, приводящие к образованию труднорастворимых соединений на поверхности сульфидных минералов после или в процессе окисления свежееобнаженной поверхности сульфидного минерала MS, например



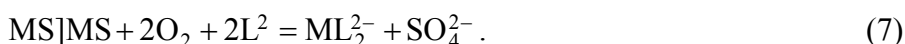
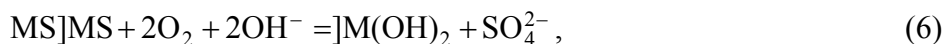
3. Комплексообразования, ведущие к образованию комплексных соединений с катионом сульфидного минерала в его приэлектродном слое:



Реакции (1)–(3) являются общими для всех сульфидов цветных тяжелых металлов, независимо от природы катиона, входящего в кристаллическую решетку минерала. Требуемая селективность флотации различных сульфидов может быть достигнута в результате подбора соответствующего неорганического лиганда L^{2-} , обеспечивающего преимущественное протекание реакции (4) на поверхности депрессируемого минерала и заторможенности или предотвращения протекания реакции (2) в приэлектродном слое и (3) на его поверхности.

В практике селективной флотации сульфидных руд возможны случаи, когда на поверхности зерен разделяемых минералов указанные типы химических реакций протекают параллельно с участием в качестве исходных продуктов неизменной сульфидной поверхности, ксантогенат-ионов, гидроксид-ионов и других селективно действующих лигандов — цианид-, сульфоксид- и т. д. ионов.

Можно сказать, что процесс избирательного изменения состава минеральной поверхности зерен сульфидного минерала MS будет складываться из параллельно протекающих химических реакций, носящих окислительно-восстановительный характер с участием в них сульфида MS и уже указанных анионов (лигандов). Аналогично будет протекать и реакция (2):



Для флотируемого минерала, например галенита при селективной флотации коллективного свинцово-медного концентрата, набор таких реакций будет складываться из реакций (5), (2) и (6). Для депрессируемого минерала, например халькозина в том же цикле флотации, он будет состоять из реакций (5), (2), (6) и (7). При этом для второго минерала необходима заторможенность протекания реакций (5) и (2). Так будет обеспечиваться заполнение поверхности зерен минерала либо гидрофобными (ксантогенат металла, диксантогенид), либо относительно гидрофильными (гидроксид металла) продуктами реакций. Очевидно, что целенаправленное увеличение доли минеральной поверхности зерен, на которой протекают реакции (5) и (2), приведет к увеличению степени заполнения поверхности гидрофобными продуктами и тем самым обеспечит его флотируемость. Наоборот, увеличение долей поверхности минеральных зерен, на которых будут преимущественно протекать реакции (6) и (7), приведет к гидрофилизации их поверхности и, как следствие, к депрессии флотации минерала.

Таким образом, условия флотации и депрессии флотации того или иного сульфидного минерала будут определяться соотношением долей поверхности зерен, на которых могут протекать рассмотренные типы химических реакций. Подобное наблюдалось при флотации искусственно приготовленных частиц с химически неоднородной поверхностью, представленной соединениями свинца разной степени их гидрофобности [18].

Суммарный электрохимический процесс, протекающий на поверхности зерен сульфидного минерала MS и состоящий из рассмотренных выше параллельно протекающих химических реакций, можно условно представить в виде следующей схемы (рис. 1).

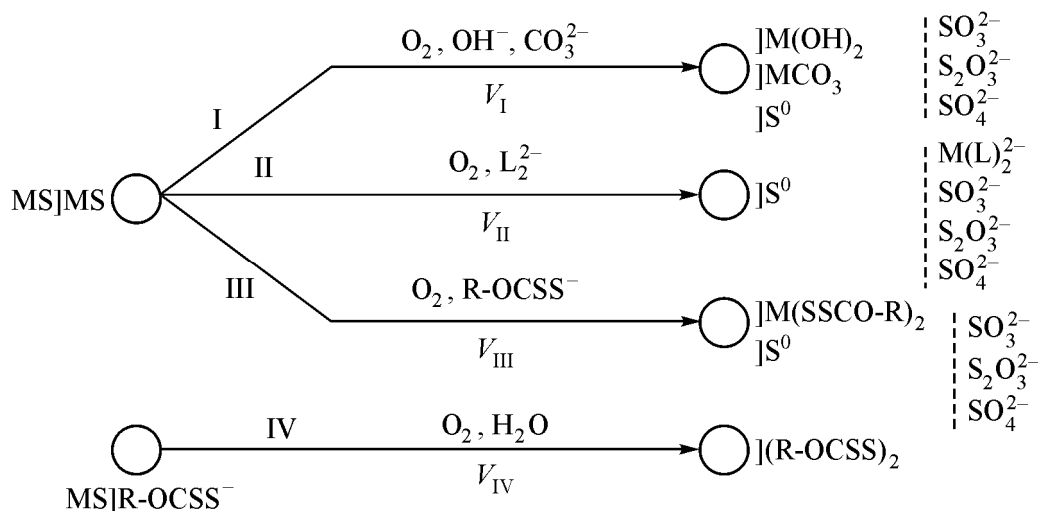


Рис. 1 Схема суммарного электрохимического процесса, протекающего на поверхности и в приэлектродном слое зерен сульфидного минерала MS при его флотации и депрессии флотации

На рис. 1 и выше символом “]” обозначена поверхность зерна сульфидного минерала, штриховой вертикальной линией — внешняя обкладка двойного электрического слоя; $V_I - V_{IV}$ — скорости протекания каждого из параллельных химических реакций типа 1–4. В дальнейшем эти реакции для удобства назовем субпроцессами.

В соответствии с “принципом независимости электродных процессов” скорость суммарного электрохимического процесса, протекающего на поверхности зерен сульфидного минерала MS, будет аддитивно складываться из частных скоростей протекания субпроцессов I–IV.

При обозначении скорости протекания каждого из субпроцессов через V_i , а суммарной скорости процесса — через V_Σ , условие аддитивности запишется как

$$V_\Sigma = \sum V_i. \quad (8)$$

В развернутом виде, применительно к схеме процесса, изображенного на рис. 1, выражение (8) примет вид

$$V_\Sigma = V_I + V_{II} + V_{III} + V_{IV}. \quad (9)$$

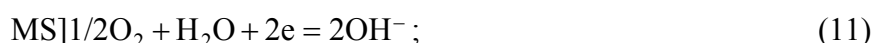
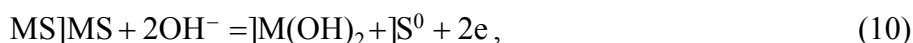
Согласно законам кинетики химических реакций [6–8, 19], скорость любой, в том числе и электрохимической реакции, пропорциональна константе скорости реакции и концентрациям исходных веществ. Поэтому целенаправленное изменение концентраций ионных компонентов жидкой фазы флотационной пульпы, участвующих во взаимодействии с сульфидным минералом MS, может значительно увеличить скорость протекания одного из субпроцессов I–IV по сравнению со скоростями протекания остальных. Тогда на поверхности частиц минерала будут образовываться вполне определенные продукты, характеризующиеся разной степенью своей гидрофобности, что и предопределяет успех флотации или депрессии флотации таких частиц.

Рассмотренный суммарный процесс формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидного минерала MS, изображенный схематично на рис. 1, складывается из параллельно протекающих реакций (2), (5)–(7). Эти реакции являются по своей сути полными, с участием в них растворенного в жидкой фазе флотационной пульпы кислорода.

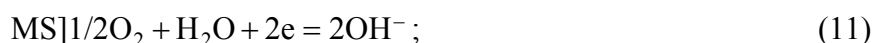
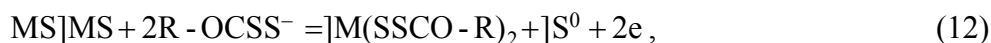
Данные реакции могут быть представлены в виде сопряженных анодных, протекающих с отдачей электронов, и катодной – восстановления молекул кислорода [7] полуреакций.

При “мягком” режиме окисления минерала MS с образованием на поверхности его зерен элементарной серы в щелочной среде могут протекать:

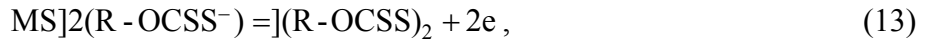
- анодный субпроцесс I — образование на поверхности минерала гидроксида металла и катодный — восстановление молекул кислорода:



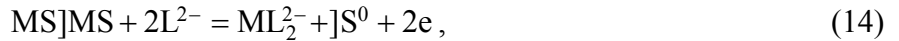
- анодный субпроцесс III — образование на поверхности минерала ксантогената металла и катодный — восстановление молекул кислорода:



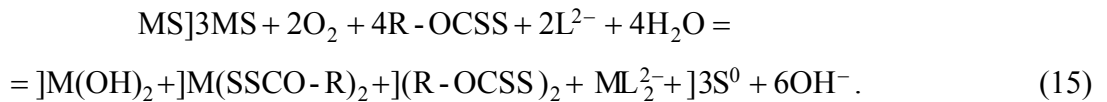
• анодный субпроцесс IV — образование на поверхности минерала молекул диксантогенида и катодный — восстановление молекул кислорода:



• анодный субпроцесс II — растворение поверхности минерала с образованием в его приэлектродном слое комплексных ионов и катодный — восстановление молекул кислорода:



Сложив все указанные реакции, суммарный процесс, протекающий на поверхности зерен минерала MS, находящейся в контакте с жидкой фазой флотационной пульпы сложного ионного состава, можно представить в виде единой химической реакции, отражающей по своей сути материальный баланс по всем участникам реакции:



Константа равновесия такой реакции имеет вид

$$K_{15} = [(R - OCSS)_2] ML_2^{2-}] [OH]^{-6} / P_{O_2}^2 [R - OCSS^-]^4 [L^{2-}]^2, \quad (16)$$

а формальное выражение для скорости ее протекания

$$V_{15} = k_{15} P_{O_2}^2 [R - OCSS^-]^4 [L^{2-}]^2. \quad (17)$$

Подобное рассмотрение субпроцессов I–IV возможно при допущении и более жесткого режима окисления сульфидной серы минерала MS (до сульфит-, тиосульфат- и сульфат-ионов) [20–23].

Под стационарными условиями формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен модельного сульфидного минерала будем понимать условие одновременного стационарного протекания каждой из анодных и сопряженной с ними катодных полуреакций (10)–(11), (12)–(11), (13)–(11) и (14)–(11), при этом реакция окисления ксантогенат-ионов до молекул диксантогенида (13)–(11) протекает на поверхности зерен.

Данным представлением, определяющим суть разрабатываемой кинетической “ионной” модели, соответствует следующая условная схема протекания суммарного электрохимического процесса на поверхности зерен сульфидного минерала MS (рис. 2).

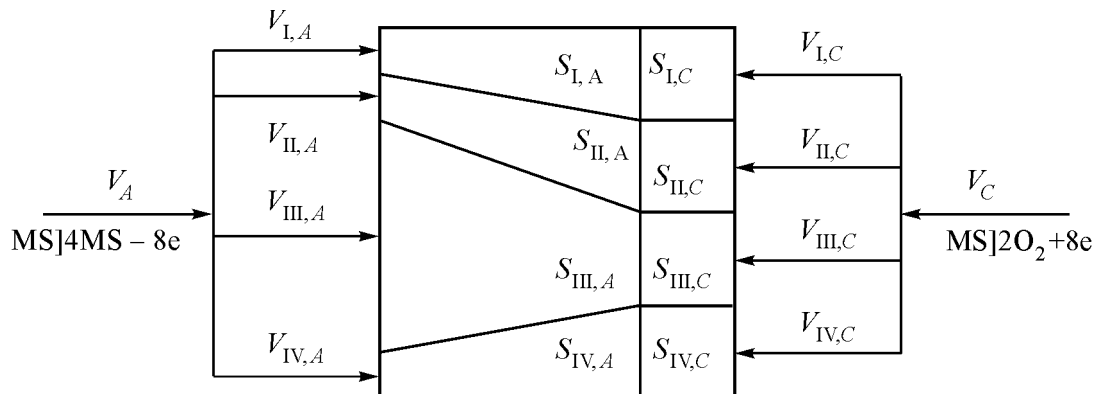


Рис. 2. Схема протекания сопряженных анодных и единой катодной реакций на поверхности зерен сульфида MS

Условия стационарности протекания суммарного процесса можно представить как

$$V_{I,A} + V_{III,A} + V_{IV,A} + V_{II,A} - V_C = 0, \quad (18)$$

где $V_C = V_{I,C} + V_{III,C} + V_{IV,C} + V_{II,C}$.

Так как субпроцессы I–IV протекают на поверхности зерен минерала параллельно, то стационарные условия протекания суммарного процесса (18) запишутся в виде

$$\begin{aligned} V_{I,A} - V_{I,C} &= 0, & V_{10} - V_{11} &= 0, \\ V_{III,A} - V_{III,C} &= 0, & V_{12} - V_{11} &= 0, \\ V_{IV,A} - V_{IV,C} &= 0, & V_{13} - V_{11} &= 0, \\ V_{II,A} - V_{II,C} &= 0; & V_{14} - V_{11} &= 0. \end{aligned} \quad (19.1) \quad \text{или} \quad (19.2)$$

Большинство сульфидных минералов являются полупроводниками [24], поэтому на поверхности зерен модельных минералов протекает единая, сопряженная со всеми анодными, катодная реакция восстановления молекул кислорода, которые передают свои электроны поверхностным уровням полупроводника независимо от места локализации молекулы кислорода на поверхности минерала. Отсюда следует, что разбиение скорости ее протекания на указанные четыре катодные полуреакции для всего суммарного процесса (15) носит достаточно формальный характер.

При протекании электродных процессов [8] скорости их протекания выражают в токовых единицах, тогда условию (18) будет соответствовать условие (20) или (21). При этом скорость каждого из субпроцессов выражается через удельную скорость его протекания i , относительную долю поверхности зерен χ минерала MS, на которой он протекает, и S -площадь поверхности зерен (размерность $[S] = \text{м}^2$, $[I] = \text{А}$, $[i] = \text{А}/\text{м}^2$, $[\chi] = \text{доли единицы}$). Кроме того, должно выполняться условие нормировки

$$I_{I,A} + I_{III,A} + I_{IV,A} + I_{II,A} - I_C = 0, \quad (20)$$

$$\chi_{I,A} S i_{I,A} + \chi_{III,A} S i_{III,A} + \chi_{IV,A} S i_{IV,A} + \chi_{II,A} S i_{II,A} - \chi_C S i_C = 0, \quad (21)$$

$$\chi_{I,A} + \chi_{III,A} + \chi_{IV,A} + \chi_{II,A} + \chi_C i_C - 1 = 0. \quad (22)$$

Добавив к системе уравнений (19.1) уравнение (22) с учетом того, что $V_{I,C} = V_{III,C} = V_{IV,C} = V_{II,C} = V_C / 4$, и выразив скорости протекания каждого из субпроцессов через их удельные скорости в токовых единицах, получим окончательную систему уравнений, характеризующую стационарное протекание процесса формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидного минерала MS:

$$\begin{aligned} \chi_{1,A} i_{1,A} - \chi_C i_C / 4 &= 0, \\ \chi_{3,A} i_{3,A} - \chi_C i_C / 4 &= 0, \\ \chi_{4,A} i_{4,A} - \chi_C i_C / 4 &= 0, \\ \chi_{2,A} i_{2,A} - \chi_C i_C / 4 &= 0, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\chi_{1,A} + \chi_{3,A} + \chi_{4,A} + \chi_{2,A} + \chi_C i_C - 1 = 0.$$

Данная система отражает стационарные условия формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидного минерала MS.

Решение системы уравнений (23) приобретает нужный физический смысл, если в качестве независимых переменных выступают величины $\chi_{I,A}$, $\chi_{III,A}$, $\chi_{IV,A}$, $\chi_{II,A}$ и χ_C , а удельные скорости протекания субпроцессов $i_{I,A}$, $i_{III,A}$, $i_{IV,A}$, $i_{II,A}$ и i_C — в роли параметров. Для удобства заменим римские цифры соответствующими арабскими.

В результате решения системы уравнений (23) получим следующие выражения для $\chi_{1,A}$, $\chi_{3,A}$, $\chi_{4,A}$, $\chi_{2,A}$ и χ_C как функции удельных скоростей протекания субпроцессов I–IV — $i_{1,A}$, $i_{3,A}$, $i_{4,A}$, $i_{2,A}$ и i_C (для краткости вторые индексы при χ и i опущены):

$$\chi_1 = i_2 i_3 i_4 i_C / (4i_1 i_2 i_3 i_4 + i_1 i_2 i_3 i_C + i_1 i_2 i_4 i_C + i_1 i_3 i_4 i_C + i_2 i_3 i_4 i_C), \quad (24.1)$$

$$\chi_2 = i_1 i_3 i_4 i_C / (4i_1 i_2 i_3 i_4 + i_1 i_2 i_3 i_C + i_1 i_2 i_4 i_C + i_1 i_3 i_4 i_C + i_2 i_3 i_4 i_C), \quad (24.2)$$

$$\chi_3 = i_1 i_2 i_4 i_C / (4i_1 i_2 i_3 i_4 + i_1 i_2 i_3 i_C + i_1 i_2 i_4 i_C + i_1 i_3 i_4 i_C + i_2 i_3 i_4 i_C), \quad (24.3)$$

$$\chi_4 = i_1 i_2 i_3 i_C / (4i_1 i_2 i_3 i_4 + i_1 i_2 i_3 i_C + i_1 i_2 i_4 i_C + i_1 i_3 i_4 i_C + i_2 i_3 i_4 i_C), \quad (24.4)$$

$$\chi_C = 4i_1 i_2 i_3 i_4 / (4i_1 i_2 i_3 i_4 + i_1 i_2 i_3 i_C + i_1 i_2 i_4 i_C + i_1 i_3 i_4 i_C + i_2 i_3 i_4 i_C). \quad (24.5)$$

Таким образом, имеем выражения для расчета относительных долей поверхности зерен сульфидного минерала MS, на которых протекает каждый из участвующих в формировании сорбционного слоя собирателя субпроцесс I–IV, являющиеся сложной функцией удельных скоростей протекания этих субпроцессов. Решение (24) можно рассматривать как общую кинетическую “ионную” модель стационарных условий формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидного минерала MS в присутствии реагентов среды, собирателя и комплексообразующих депрессоров.

Как уже упоминалось, скорость протекания реакции пропорциональна концентрации исходных веществ. Поэтому в зависимости от цели флотации, управляя соотношением концентраций ионных компонентов жидкой фазы пульпы, участвующих или влияющих на формирование сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидного минерала MS, можно либо увеличивать, либо уменьшать скорость той или иной реакции (субпроцесса). Тем самым через управление ионным составом можно так изменять соотношение долей поверхности частиц минерала с разной степенью гидрофобности, чтобы обеспечивались условия его флотации или депрессии флотации.

Рассмотрим “ионную” модель, разработанную исходя из субпроцессов I–V, протекающих по реакциям (10)–(14) на поверхности зерен минерала MS.

Скорость электрохимической реакции, протекающей на минеральном электроде [25], может быть выражена в токовых единицах как функция концентраций исходных веществ реакции и потенциала электрода. Тогда выражения для скорости протекания на поверхности зерен сульфидного минерала MS анодных (I, A–IV, A) и единого катодного (C) субпроцессов будут иметь следующий вид (таблица).

Уравнения химических реакций субпроцессов суммарного процесса формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности частиц сульфидного минерала MS

Субпроцесс	Химическое уравнение реакции субпроцесса	Выражение для скорости протекания субпроцесса
I, A	$MS]MS + 2OH^- =]M(OH)_2 +]S^0 + 2e$	$I_1 = \chi_1 S k_1 [OH^-]^2 \exp(\alpha_1 z_1 F \varphi / RT)$
III, A	$MS]MS + 2R - OCSS^- =]M(SSOC - R)_2 +]S^0 + 2e$	$I_3 = \chi_3 S k_3 [R - OCSS^-]^2 \exp(\alpha_3 z_3 F \varphi / RT)$
IV, A	$MS]2(R - OCSS^-) =](R - OCSS^-)_2 +] + 2e$	$I_4 = \chi_4 S k_4 [R - OCSS^-]^2 \exp(\alpha_4 z_4 F \varphi / RT)$
II, A	$MS]MS + 2L^{2-} =]M L_2^{2-} +]S^0 + 2e$	$I_2 = \chi_2 S k_2 [L^{2-}]^2 \exp(\alpha_2 z_2 F \varphi / RT)$
C	$1/2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$	$I_C = \chi_C S k_C P_{O_2}^{1/2} \exp(-\beta z_C F \varphi / RT)$

Примечание: α и β — числа переноса (теоретические значения равны 0.5); k — константа скорости субпроцесса; φ — потенциал; F — число Фарадея (96500 Кл·моль⁻¹); R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж·К⁻¹·моль⁻¹); T — абсолютная температура (298 К).

Подстановка выражений для скоростей протекания субпроцессов в решение системы уравнений (24) позволяет проанализировать влияние каждой из концентраций ионных компонентов на величины каждой из относительных долей поверхности зерен сульфидного минерала MS:

$$\begin{aligned} \chi_1 = & k_C k_2 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT / \\ & / \{ 4 k_1 k_2 k_3 k_4 [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_3 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- (1 - \beta) z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_2 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT) \} ; \end{aligned} \quad (25.1)$$

$$\begin{aligned} \chi_2 = & k_C k_1 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT / \\ & / \{ 4 k_1 k_2 k_3 k_4 [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_3 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_2 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT) \} ; \end{aligned} \quad (25.2)$$

$$\begin{aligned} \chi_3 = & k_C k_1 k_2 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT / \\ & / \{ 4 k_1 k_2 k_3 k_4 [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_3 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_2 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT) \} ; \end{aligned} \quad (25.3)$$

$$\begin{aligned} \chi_4 = & k_C k_1 k_2 k_3 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3) F \varphi / RT / \\ & / \{ 4 k_1 k_2 k_3 k_4 [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_3 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_2 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT) \} ; \end{aligned} \quad (25.4)$$

$$\begin{aligned} \chi_C = & 4 k_1 k_2 k_3 k_4 [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT / \\ & / \{ 4 k_1 k_2 k_3 k_4 [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_3 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_2 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [L^{2-}]^2 [X^-]^2 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_1 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [OH^-]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_1 z_1 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT + \\ & + k_C k_2 k_3 k_4 P_{O_2}^{1/2} [L^{2-}]^2 [X^-]^4 \exp((- \beta z_C + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \alpha_4 z_4) F \varphi / RT) \} . \end{aligned} \quad (25.5)$$

Система уравнений (25) представляет собой развернутое решение системы уравнений (24), справедливое для любых значений чисел переноса α и β . Несмотря на кажущуюся громоздкость, оно легко решается с использованием MS Excel.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен подход, позволивший разработать кинетические “ионные” модели формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сульфидных минералов. Физический смысл данных моделей заключается в связи параметров ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы с относительными долями поверхности зерен минерала, на которой протекают химические реакции, участвующие в формировании сорбционного слоя собирателя, окислении поверхности или предотвращении сорбции собирателя на поверхности.

2. На основе данного подхода могут быть построены конкретные кинетические “ионные” модели формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен любого флотацируемого или депрессируемого минерала, например галенита, с учетом реального реагентного режима его флотации в той или иной операции флотации, которые могут использоваться в системах автоматического дозирования реагентов по ионному составу пульпы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Околович А. М.** Оптимизация ионного состава флотационных пульп // Теоретические основы и контроль процессов флотации. — М.: Наука, 1980.
2. **Абрамов А. А.** Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. — М.: Недра, 1978.
3. **Абрамов А. А., Авдохин В. М.** Физико-химическое моделирование флотационных систем // Обогащение руд: межвуз. сб. Вып. 4. — Иркутск: Ирк. политехн. ин-т, 1976.

4. **Морозов В. В., Авдохин В. М.** Оптимизация обогащения полиметаллических руд на основе контроля и регулирования ионного состава пульпы и оборотных вод // ГИАБ. — 1998. — № 1.
5. **Горячев Б. Е.** Модель формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов // Цв. металлы. — 1989. — № 12.
6. **Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А. и др.** Кинетика электродных процессов. — М.: Изд-во МГУ, 1952.
7. **Делахей П.** Двойной слой и кинетика электродных процессов. — М.: Мир, 1967.
8. **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.** Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высш. шк., 1975.
9. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш.** К вопросу о механизме возникновения электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов // ДАН СССР. — 1959. — Т. 125. — № 3.
10. **Абрамов А. А., Горячев Б. Е.** О связи сорбционных и флотационных свойств халькозина в присутствии цианида // Комплексное использование минерального сырья. — 1980. — № 10.
11. **Стрижко В. С., Горячев Б. Е., Уласюк С. М.** Основные кинетические параметры процесса электрохимического окисления галенита в щелочных растворах // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1986. — № 6.
12. **Стрижко В. С., Горячев Б. Е., Ишейкин В. Г., Уласюк С. М.** Исследование природы поверхностных реакций на галените, халькопирите и пирите методом спада потенциала // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1990. — № 1.
13. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1993.
14. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. И.** Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1985.
15. **Конев В. А.** Флотация сульфидов. — М.: Недра, 1985.
16. **Абрамов А. А., Леонов С. Б., Сорокин М. М.** Химия флотационных реагентов. — М.: Недра, 1982.
17. **Сорокин М. М.** Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: учеб. пособие. — М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
18. **Горячев Б. Е., Шальнов А. С., Фокина Е. Е. и др.** Флотируемость частиц с химически неоднородной поверхностью и ее связь с физико-химическими характеристиками смачивания // Цв. металлы. — 2002. — № 5.
19. **Скорчеллетти В. В.** Теоретические основы коррозии металлов. — М.: Химия, 1973.
20. **Горячев Б. Е., Николаев А. А., Лякишева Л. Н.** Электрохимия окисления галенита — основа оптимизации реагентных режимов флотации полиметаллических руд // ФТПРПИ. — 2010. — № 6.
21. **Горячев Б. Е., Николаев А. А., Лякишева Л. Н.** Электрохимическая кинетика взаимодействия галенита с сульфгидрильным собирателем — основа разработки ионных моделей формирования сорбционного слоя на поверхности сульфидных минералов // ФТПРПИ. — 2011. — № 3.
22. **Горячев Б. Е., Николаев А. А.** Механизм протекания процесса окисления галенита // ФТПРПИ. — 2012. — № 2.
23. **Горячев Б. Е., Николаев А. А.** Взаимодействие галенита с ксантогенатами щелочных металлов в щелочной среде // ФТПРПИ. — 2012. — № 6.
24. **Шуй Р. Т.** Полупроводниковые рудные минералы. — М.: Наука, 1979.
25. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации — М.: Изд. дом “Руда и Металлы”, 2008.

Поступила в редакцию 21/II 2013