

УДК 622.765.4

**ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАБОТЫ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРОВАННОГО
СОБИРАТЕЛЯ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ ФЛОТАЦИИ**

С. А. Кондратьев

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

Изучено соответствие механизма работы физически закрепившихся на минерале производных форм собирателя экспериментальным фактам, накопленным в теории элементарного акта флотации. Рассмотрены вопросы отсутствия корреляции между гидрофобностью, характеризующей краевым углом, и флотируемостью минерала, а также наличия корреляции между временем индукции и извлечением полезного компонента. Раскрываются причины несовпадения последовательности собирательной активности ксантогенатов, дитиофосфатов и дитиокарбаматов с последовательностью увеличения энергии химической связи этих реагентов с катионом кристаллической решетки минерала. Дано объяснение собирательным свойствам пенообразователей и осадков собирателей. Показаны пути повышения показателей флотации: извлечения полезного компонента и качества концентрата изменением соотношения расходов хемосорбируемого и физически сорбируемого собирателей.

Флотация, химическая и физическая формы сорбции собирателя, гидрофобность, контактный угол, повышение показателей флотации

DOI: 10.15372/FTPRPI20210112

МЕХАНИЗМ РАБОТЫ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРОВАННОГО СОБИРАТЕЛЯ

На необходимость двух форм сорбции собирателя на минерале указывается в ряде работ. Исследователи видели основное назначение физически сорбируемого собирателя в дополнительной гидрофобизации минеральной поверхности. Согласно Абрамову [1], физически сорбированный реагент, находящийся на минеральной поверхности в форме микрокапель, кластеров молекул, ассоциатов, прокалывает прослойку жидкости, разделяющую объекты взаимодействия: пузырек и частицу. В результате время индукции сокращается. Он первый, кто попытался связать свойства физически сорбированного собирателя (ФСС) с сокращением времени индукции.

В [2 – 7] предложен другой механизм работы ФСС, основные положения которого сводятся к следующему. Формирование агрегата “частица – пузырек” без физически сорбируемого реагента затруднено истечением воды из прослойки после ее локального прорыва с образованием первоначального “сухого” пятна. Неподвижность после прорыва или малая скорость перемещения линии смачивания по минеральной поверхности обусловлены незначительной движущей силой, зависящей от сформировавшегося в момент прорыва прослойки статического наступающего и динамического отступающего контактных углов. При отсутствии физической формы сорбции реагента расширение периметра контакта трех агрегатных состояний до разме-

ров частицы, или ее ребер, не реализуется. Длины линии смачивания и капиллярной силы прилипания недостаточно для удержания частицы пузырьком. В момент ее отскока первоначально сформировавшийся мениск разрушается и флотационные комплексы не формируются, примером может служить флотация угля при отсутствии малополярного реагента. Расширение периметра контакта трех агрегатных состояний до необходимых размеров реализуется только для достаточно крупных, плотных и обладающих высокой гидрофобностью частиц угля. Соударение таких частиц с пузырьком приводит к утончению прослойки жидкости, а высокая гидрофобность угля позволяет сформировать динамический отступающий контактный угол при значительно большей ее толщине по сравнению с менее гидрофобными частицами.

При наличии на грани частицы, обращенной к пузырьку, микрокапли реагента взаимодействие объектов качественно меняется. После прорыва прослойки и формирования начального периметра контакта трех агрегатных состояний, ФСС с минерала попадает на границу раздела “жидкость – газ”. С большой скоростью он растекается по указанной границе раздела, т. е. по поверхности пузырька, что обусловлено первоначально положительным значением коэффициента растекания на воде поверхностно-активных веществ с низким поверхностным натяжением. Растекание десорбированного с минерала ФСС по поверхности пузырька есть не что иное, как поверхностный поток, который приводит к появлению сопровождающего его объемного потока (эффект Марангони – Гиббса). После локального прорыва прослойки остающаяся в ней жидкость увлекается десорбированными растекающимися формами собирателя и за короткое время удаляется из объема, заключенного между частицей и пузырьком. Уменьшение длительности периода, за который сформировавшийся в момент прорыва статический наступающий контактный угол трансформируется в отступающий динамический контактный угол, характеризует сокращение времени индукции. В [5, 6] дается численный расчет сокращения времени индукции, обусловленного действием ФСС. При этом за счет захвата растекающимся ФСС жидкости из прослойки достигается меньшее значение отступающего динамического контактного угла, от которого зависит скорость перемещения линии смачивания. На поверхности минерала с высокой гидрофобностью — большим значением краевого угла и малым, вследствие “захватывающего” действия реагента, динамического контактного угла — скорость движения линии смачивания увеличивается. Сближение объектов в значительной степени происходит не за счет сил гидродинамического характера и инерции, а под действием физически сорбированного реагента-собирателя. Влияние хемосорбированного собирателя на удаление жидкости не столь велико. Соотношение объемов жидкости, удаляемых из прослойки в результате действия химически и физически сорбированных форм собирателя, дается в [7]. Под силой ФСС предложено понимать меру воздействия растекающейся пленки десорбированных с минерала форм собирателя на жидкость в прослойке.

Работы по выявлению связи скорости растекания производных форм ксантогенатов и оксигидрильных собирателей с их собирательной активностью подтвердили гипотезу сокращения времени индукции ФСС [6]. Зависимость скорости растекания производных форм собирателя от их поверхностной активности по отношению к границе раздела “газ – жидкость” позволила объяснить влияние строения углеводородного фрагмента на флотационную активность. Ранее предполагалось следующее:

- увеличение длины углеводородного фрагмента приводит к повышению гидрофобности минеральной поверхности;
- латеральное взаимодействие углеводородных цепей увеличивает прочность адсорбции собирателя.

Данные предположения недостаточно обоснованы, так как не могут объяснить следующие явления:

— повышение флотуемости насыщенными карбоновыми кислотами наблюдается при увеличении длины углеводородного фрагмента до 12 атомов углерода в углеводородной цепи. Дальнейшее увеличение количества атомов углерода приведет к снижению флотационной активности кислот;

— взаимодействие углеводородных цепей может усилить прочность закрепления нормальных жирных кислот. Наибольшей флотационной активностью обладают ненасыщенные кислоты, гидрофобное взаимодействие которых затруднено изогнутостью их углеводородных радикалов.

Механизм работы ФСС дает совершенно другое объяснение связи собирательной активности реагента со строением углеводородного радикала. Так, увеличение длины углеводородного фрагмента оксигидрильных собирателей приведет к увеличению их сорбции на минерале и мощности поверхностного потока собирателя [3, 5]. Увеличение мощности обусловлено повышением поверхностного давления, градиента концентрации собирателя и скорости растекания по поверхности пузырька после локального прорыва прослойки. Дальнейшее увеличение длины углеводородной цепи собирателя (более 12 атомов углерода для оксигидрильных собирателей) приведет к увеличению сил когезии между углеводородными цепями и снижению скорости их растекания по поверхности воды. Насыщенные карбоновые кислоты с длиной углеводородной цепи более 14 атомов углерода практически не растекаются по поверхности воды. Изгиб цепи углеводородного фрагмента ненасыщенных карбоновых кислот позволит уменьшить силы бокового взаимодействия и увеличить скорость растекания.

Гипотеза удаления жидкости из прослойки растекающимися по поверхности пузырька производными формами собирателя доказывается экспериментом, выполненным в 1955 г. [8]. Авторами исследовано влияние поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ–жидкость” веществ на флотуемость галенита и время индукции. После образования пузырьки мгновенно прилипают к галениту в растворе гексадецилсульфата с концентрацией до 200 мг/л. Для концентраций 100 мг/л возможно прилипание пузырьков, образованных за 30 с до прижатия. Концентрация гексадецилсульфата на поверхности пузырька определяет время индукции и возможность его прилипания к галениту. От концентрации гексадецилсульфата на поверхности пузырька (или времени нахождения пузырька в растворе) зависит разность поверхностных концентраций на минерале и пузырьке, а следовательно, скорость растекания собирателя и время удаления прослойки жидкости. В пневматической камере непрерывно образуются свежие пузырьки, которые, сталкиваясь с минеральными частицами, могут прилипнуть к ним и поднимать их на поверхность. Эти свежие пузырьки не адсорбировали полностью того количества собирателя, которое они могут адсорбировать, поэтому, приближаясь вплотную к поверхности минерала, они отнимают часть собирателя, находящегося на минерале. При флотации в цилиндре пузырьки гораздо “старше”, чем в опытах пневматической флотации, прилипание при высоких концентрациях собирателя менее вероятно. Авторы [8] прямо указывают на переход длинноцепочечного собирателя с минерала на пузырек. Возможность такого перехода связана с растеканием собирателя по пузырьку, захватом прилегающих слоев жидкости и ее удалением из прослойки.

Аналогичный эксперимент описан в [9], где экспериментально показано снижение флотуемости с увеличением адсорбции олеата натрия на пузырьке. В [10] исследовано влияние понижения поверхностного натяжения раствора на время прилипания частиц к пузырьку. Для частиц, изготовленных из стекла, гематита и тефлона, снижение поверхностного натяжения раствора додециламина привело к увеличению времени прилипания. Вне зависимости от природы

материала частиц эффект увеличения времени прилипания их к пузырьку проявляется очевиднее с понижением поверхностного натяжения пузырька. Эксперимент показал, что механизм работы ФСС, а следовательно, и извлечение не зависят от природы флотируемого материала.

КОНТАКТНЫЙ УГОЛ И ФЛОТИРУЕМОСТЬ

Исследователи часто наблюдают отсутствие связи между флотируемостью и гидрофобностью извлекаемого минерала. Экспериментально доказана эффективная флотация халькопирита при рН 11, величина контактного угла смачивания при этом равна нулю [11]. Работы показывают, что гидрофобизация, характеризуемая краевым углом смачивания, не определяет собирательные свойства реагента. В [12] на примере флотации касситерита и кварца доказано отсутствие связи между контактным углом и флотируемостью касситерита (рис. 1). В то же время для этого минерала установлена корреляция между средним значением контактного угла и силой прилипания к нему пробной коллоидной частицы. Силу прилипания коллоидной частицы, изготовленной из DYNASYLAN® F8261, определяли атомно-силовой микроскопией.

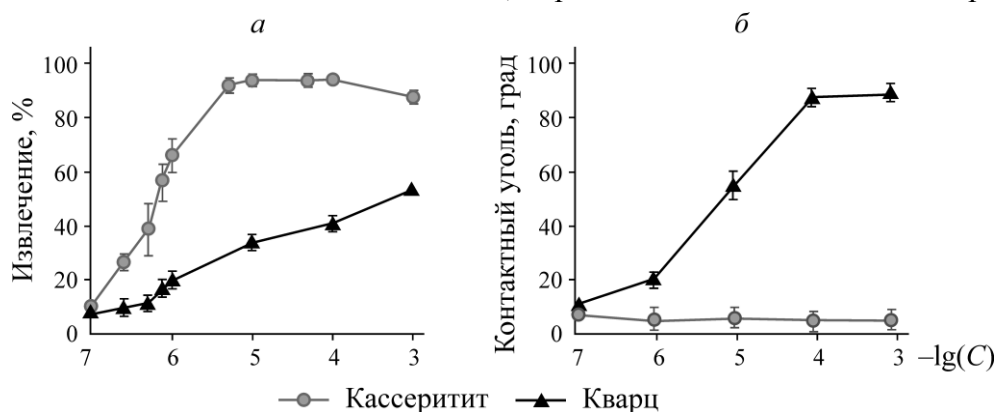


Рис. 1. Зависимость извлечения (а) и контактного угла смачивания (б) от концентрации собирателя: C — концентрация собирателя, моль/л

Корреляция свидетельствует о возможности локального прорыва прослойки жидкости при достаточном контактном угле. Полученный вывод совпадает с выводами работы [4], т. е. связь между контактным углом и силой адгезии подтверждает влияние гидрофобности на селективность локального прорыва прослойки жидкости, прорыва прослойки на гидрофобизированных минеральных поверхностях. Однако данная корреляция не доказывает возможность удаления прослойки жидкости с минеральной поверхности и зависимость извлечения полезного компонента от контактного угла. Извлечение определится наличием на минеральной поверхности ФСС и его свойствами. От гидрофобности зависят значения статического наступающего и динамического отступающего контактных углов, но длительность перехода от первого до второго контактного угла будет зависеть от свойств ФСС.

К одной из наиболее значимых работ, доказывающих независимость флотируемости минералов от контактного угла смачивания, можно отнести [13]. Изучалось извлечение галенита ксантогенатами с различной длиной углеводородного фрагмента в зависимости от поверхностного натяжения раствора. Установлено, что в дистиллированной воде галенит полностью гидрофилен, а значение краевого угла смачивания приближается к 0° . Введение в суспензию небольшого количества децилового ксантогената понизило поверхностное натяжение до 67 мН/м. Гидрофобность минерала достигла своего максимального значения, характеризуемого краевым углом смачивания $\theta \approx 97.5^\circ$. Извлечение минерала приблизилось к 100%. Увеличение концен-

трации ксантогената в растворе привело к уменьшению краевого угла смачивания, например при $\sigma_{lv} = 50$ мН/м он уменьшился до 78° . Но 100 % флотуемость минерала сохраняется до понижения поверхностного натяжения раствора (37 мН/м). При этом значении поверхностного натяжения σ_{lv} краевой угол $\theta \rightarrow 0^\circ$. В [13] отмечен этот неожиданный факт высокого извлечения минерала (100 %) при нулевом краевом угле. С точки зрения термодинамического анализа элементарного акта флотации невозможно объяснить полученный результат. В рамках механизма работы ФСС этот факт получил обоснование. Пока сохраняется возможность перехода поверхностно-активного вещества с минерала на границу раздела “газ – жидкость”, сохраняется возможность удаления прослойки жидкости и флотации минерала. При достижении поверхностного натяжения раствора 37 мН/м поверхностные концентрации ПАВ на минерале и пузырьке выравниваются. Поверхностное давление производных форм собирателя в момент локального прорыва прослойки жидкости равно нулю. Такие явления, как возможность перехода ФСС с минерала на пузырек, захват им жидкости и ее удаление из прослойки, пропадают. В [13] подтверждено отсутствие строгой связи между краевым (контактным) углом смачивания и флотуемостью минерала. В рассматриваемом случае результаты экспериментов показали применимость механизма работы ФСС для описания элементарного акта флотации.

Отсутствие корреляционной связи краевой угол – флотуемость доказано для катионных собирателей. В [14] изучалась флотуемость барита уксуснокислым додециламинем. Дано экспериментальное подтверждение неоднозначности зависимости “извлечение – краевой угол” для различных рН раствора. Извлечения 90 и 20 % получены при одинаковом значении краевого угла $\theta = 43^\circ$, но при различных значениях рН — 6.0 и 10.5 и концентрациях реагента — $3 \cdot 10^{-4}$ и $1.4 \cdot 10^{-6}$ г-экв/л соответственно. Значение рН точки нулевого заряда минерала — 3.7, т. е. в обоих случаях выполнения эксперимента минерал имел отрицательный заряд. Повышение концентрации реагента до $1.3 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л привело к 90 % извлечению минерала и для рН раствора — 10.5.

Корреляционная зависимость между флотуемостью и временем индукции выполняется всегда [15]. Время индукции определится скоростью удаления прослойки жидкости, мощностью потока десорбированных с минерала производных форм собирателя, скоростью их растекания по поверхности воды. От этой скорости зависит время формирования флотационного контакта.

ФЛОТУЕМОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ МИНЕРАЛ – СОБИРАТЕЛЬ

В [16–18] исследовалась флотационная активность тиольных собирателей. В [16] установлена следующая последовательность флотационной активности собирателей относительно сульфидов меди: диэтиловый дитиофосфат > изобутиловый ксантогенат \approx диэтиловый дитиокарбамат. В [17] амиловый ксантогенат > диизобутиловый дитиофосфат > диизобутиловый дитиокарбамат. Аналогичная последовательность наблюдалась в [18]: ксантогенат > дитиофосфат > дитиокарбамат, которая не совпадает с последовательностью увеличения энергии химической связи собирателя с катионом кристаллической решетки минерала: дитиокарбамат > ксантогенат > дитиофосфат [19–22]. Установленная в [23] гидрофобность сульфидов меди возрастает следующим образом: дитиофосфат > ксантогенат > дитиокарбамат. Авторы оценивали гидрофобность сульфидов по общему извлечению минералов меди. Из результатов приведенных работ можно сделать вывод о том, что флотуемость определяется не прочностью закрепления собирателя на минерале.

Механизм работы ФСС меняет современные представления о теории флотации, в том числе фундаментальные и общепризнанные. Считается, что прочность связи “собиратель > катион

минерала” определяет собирательное действие флотационного реагента [24]. “Так как дитиокарбаматы образуют значительно более труднорастворимые соединения с катионами тяжелых металлов, чем ксантогенаты, они обладают и более сильными собирательными свойствами”. Данное утверждение ошибочно. Производные формы дитиокарбаматов обладают низкой активностью по отношению к границе раздела “газ–жидкость” в силу большой реакционной способности с ионами тяжелых металлов и поэтому — меньшей флотационной активностью.

Различие в величине произведения растворимости продуктов, образовавшихся при взаимодействии функциональной группы собирателя с катионами разделяемых минералов, характеризует селективность закрепления функциональной группы собирателя. Это различие не характеризует собирательную эффективность реагента, а служит основанием для выбора функциональной группы в качестве полярной группы селективно закрепляющегося собирателя [1, 25]. Можно согласиться с Абрамовым, что произведение растворимости характеризует селективные свойства реагента, но нельзя принять того, что данный критерий определяет его собирательные свойства. Механизм работы ФСС объясняет причины несовпадения последовательностей увеличения энергии химической связи собирателей с минералом и его флотируемостью этими собирателями. Собирательная активность реагента зависит от свойств его физически закрепившихся форм: поверхностной активности, растворимости, поверхностного давления, скорости растекания по поверхности воды. Чем больше мощность поверхностного потока перешедших с минерала на поверхность пузырька производных форм собирателя, тем большую флотационную активность он показывает. Собирательные свойства ФСС проявляются на границе раздела “газ–жидкость”, поэтому отсутствует корреляция между контактным углом и флотируемостью. Однако существует корреляция между средним значением гидрофобности и силой прилипания между минералом и пробной коллоидной частицей [12], а также между контактным углом и селективностью прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия [4].

Отсутствие связи между извлечением и силой взаимодействия собирателя с минералом установлена в [26]. Сила взаимодействия собирателя с минералом оценивалась по молярной энтальпии адсорбции собирателя. Ее значение определялось калориметрически изотермическим титрованием, флотируемость минерала — микрофлотацией.

ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЯ СОБИРАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ И КОРОТКОЦЕПОЧЕЧНЫХ РЕАГЕНТОВ

Принято считать, что возможность применения короткоцепочечных собирателей, используемых при флотации галенита, обусловлена природной гидрофобностью минерала. Вместе с тем для флотации галенита карбоновыми кислотами или их солями требуются длинноцепочечные собиратели с длиной углеводородного фрагмента 12 атомов углерода. Флотация возможна и при использовании более короткоцепочечных собирателей, например гексиловой кислоты, но расход кислоты значительно возрастет. Так, высокое извлечение природно-гидрофобного галенита достигается при равных расходах (≈ 30 г/т) этилового ксантогената ($C_2H_5 - OCS_2K$) и тридециловой кислоты ($C_{12}H_{25}COOH$), имеющих существенную разницу в длине углеводородных фрагментов [27, 28]. Приведенного объяснения существенной разности длин углеводородных фрагментов ксантогенатов и карбоновых кислот природной гидрофобностью галенита, очевидно, недостаточно. Причина различия в длине углеводородного фрагмента тиольных и оксигидрильных собирателей одна: тиольные короткоцепочечные собиратели могут образовать поверхностно-активные по отношению к границе раздела “газ–жидкость” формы, а короткоцепочечные оксигидрильные — нет. Только длинноцепочечные

оксигидрильные собиратели, активные по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, могут оказать эффект удаления прослойки воды и сократить время индукции. Но если длина углеводородного фрагмента насыщенных оксигидрильных собирателей превысит 14 атомов углерода, то растекание таких собирателей будет сдерживаться силами когезии их углеводородных цепей. Флотация в этом случае также будет подавлена.

Короткоцепочечные тиольные собиратели на сульфидных минералах с узкой запрещенной зоной могут окисляться. В результате радикальной реакции образуется диксантоген. Сульфидный минерал в данном случае является электронным катализатором образования диксантогена. Эмульсия с микрокаплями диксантогена, стабилизированная анионами ксантогената, обладает высокой скоростью растекания по поверхности воды (~ 30 см/с). При прорыве прослойки жидкости микрокапли диксантогена десорбируются с минерала и растекаются по поверхности пузырька, снимая кинетическое ограничение образованию флотационного контакта. В то же время сульфидный минерал сфалерит, ширина запрещенной зоны которого 3.9 эВ, не флотируется короткоцепочечным собирателем, но флотируется собирателем с длиной углеводородной цепи, равной ~ 8 атомам углерода. Ксантогенат с углеводородной цепью, содержащей 8 или более атомов углерода, обладает активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”.

Утверждение, что диксантоген дополнительно гидрофобизирует минерал, нельзя признать доказанным. В [29, 30] показано, что попадание на пузырек поверхностно-активного вещества приводит к его растеканию по поверхности минерала и увеличению краевого угла, что некоторые исследователи трактуют как увеличение гидрофобности.

Отсутствие флотации окисленных медных и свинцовых минералов при многократном превышении произведения растворимости ксантогенатов свинца и меди [1] также объясняется отсутствием физически закрепившихся поверхностно-активных форм собирателя. Увеличение длины углеводородной цепи ксантогенатов, при которой они будут активны по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, поднимет их флотационную активность и флотируемость указанных минералов.

Флотацию минерала молибденита одним малополярным собирателем можно аналогично объяснить необходимостью расширения, до размеров частицы, “сухого” пятна, образовавшегося при локальном прорыве прослойки. Только в таком состоянии периметр контакта трех агрегатных состояний займет наиболее устойчивое положение на ребрах частицы. Флотация молибденита в данном случае не отличается от флотации угля, для которой также требуется малополярный собиратель.

ПРИЧИНЫ СОБИРАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Адекватность механизма работы ФСС доказывают собирательные свойства пенообразователей. Они не гидрофобизируют, а, наоборот, гидрофилизуют минерал, но при этом проявляют собирательные свойства. Например, в [31] изучалась флотация халькозина и кварца этиловым ксантогенатом и пенообразователями. В качестве пенообразователей использовались α -терпинеол или амиловый спирт (α -terpineol and *n*-amyl alcohol). Концентрация ксантогената 10^{-7} моль/л позволяла получить извлечение халькозина около 20 %. Добавление α -терпинеола до концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л или амилового спирта до концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л подняло извлечение халькозина до 90 %. Установлена зависимость извлечения от поверхностного давления раствора реагентов. Авторы рассматривают разные причины повышения извлечения халькозина в присутствии пенообразователей: наличие собственных собирательных свойств, увеличение сорбции ксантогената в присутствии пенообразователя, понижение пенообразова-

телями барьера активации. Но каждая из этих гипотез имеет свои слабые стороны. Возникает вопрос: чем обусловлены собственные собирательные свойства пенообразователей, если они не увеличивают гидрофобность? Опираясь только на термодинамические представления об элементарном акте флотации, найти ответ на поставленный вопрос сложно.

Согласно механизму работы ФСС, флотационные свойства пенообразователей обусловлены способностью сокращать время индукции. Первоначально пенообразователь сорбируется гидрофобизированной минеральной поверхностью. В момент прорыва прослойки пенообразователь снимает кинетическое ограничение образованию флотационного контакта, т. е. удаляет прослойку жидкости. 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”. Установленная зависимость извлечения от поверхностного давления раствора реагентов доказывает факт растекания пенообразователей по поверхности пузырька в момент прорыва прослойки жидкости.

В [32] изучалось влияние пенообразователей — амилового спирта и полипропилен гликоля (polypropylene glycol, или PPG 400) — на извлечение халькопирита. Установлено увеличение флотуемости при использовании пенообразователей, значительное — в случае применения PPG 400. Авторы указывают, что трудно представить, каким образом PPG 400 может увеличить гидрофобность, учитывая незначительное покрытие минерала, связанное с малым расходом пенообразователя — 1 мг/л. В этой связи ими было предложено различать эффекты, оказываемые PPG 400 на флотуемость и на гидрофобность поверхности халькопирита. Объяснением значительного увеличения флотуемости без изменения гидрофобности извлекаемого минерала может быть сокращение времени индукции. Такой механизм рассматривался в [33, 34].

Применение в качестве пенообразователя α -терпинеола сократило время индукции и время флотации халькозина ксантогенатом [15, 35]. Время индукции сократилось в ~ 10 раз, а константа скорости флотации увеличилась с 0.115 мин^{-1} в эксперименте без собирателя до 1.18 мин^{-1} в эксперименте с применением α -терпинеола с концентрацией 60 мг/л (рис. 2).

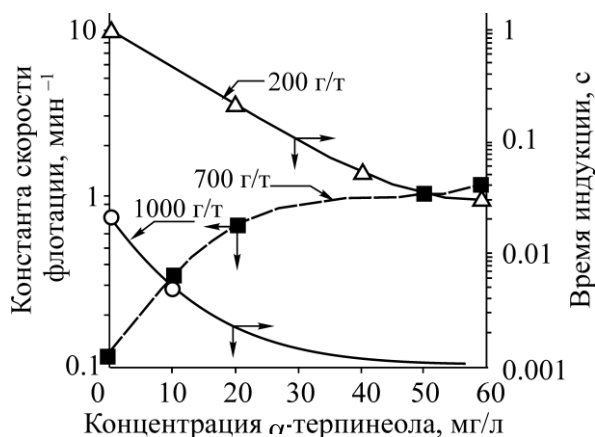


Рис. 2. Зависимость константы скорости флотации и времени индукции частиц халькозина размером $-0.2+0.15 \text{ мм}$ от концентрации α -терпинеола. Цифры на кривых указывают концентрацию этилового ксантогената, pH 9.7 [35]

В [15] рассматривается закрепление минеральной частицы на пузырьке в присутствии пенообразователей. Автор задает вопрос: каким образом сближение минеральной частицы с пузырьком воздуха оказывает влияние на взаимодействие пенообразователя и собирателя на расстоянии, равном расстоянию действия энергетического барьера. Им рассмотрены три гипотезы,

предложенные в [35–37], и отмечены их слабые стороны. В рамках механизма работы ФСС ответ на этот вопрос очевиден. Расстояние, характеризующее энергетический барьер, равно расстоянию, при котором происходит прорыв разделяющей минеральную частицу и пузырек газа прослойки жидкости. С этого момента сближения объектов и на этом расстоянии пенообразователь, попадая на границу раздела “газ–жидкость”, увлекает в свое движение прилегающие слои жидкости в прослойке и удаляет ее. Сближение объектов ускоряется, а время индукции сокращается.

В общем случае при флотации полиметаллических руд для повышения селективности разделения необходимо применять слабые пенообразователи. ФСС, оказывающий собирательное, но не селективное действие на границе раздела “газ–жидкость”, окажет меньшее влияние на флотируемость как полезных минералов, так и минералов вмещающих пород. Качество концентрата поднимется. Расход пенообразователя должен быть увеличен. Флотация монометаллических руд потребует сильный пенообразователь, что будет способствовать повышению скорости флотации. Сильные пенообразователи рекомендуется также применять в случае более грубого измельчения руды. Гашение амплитуды поверхностных пульсаций пузырьков снизит инерционные силы отрыва частиц. Использование углеводородных масел, также снижающих поверхностные пульсации пузырьков, одновременно оказывает гасящее действие на пену, поэтому здесь также рекомендуется применение сильных пенообразователей.

ПРИЧИНЫ ПОВЫШЕНИЯ СОБИРАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ У СОЧЕТАНИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ

Принято считать, что синергетический эффект — повышение собирательных свойств коллектива собирателей — обусловлен улучшенными адсорбционными характеристиками [38]. Более равномерное распределение разных собирателей на минеральной поверхности предложено Плаксиным и Зайцевой [39].

В [40] показана возможность выбором сочетания собирателей и регулированием Eh и pH флотационной пульпы получать на извлекаемых минералах требуемые производные формы. Оптимальные значения Eh и pH, при которых на минеральной поверхности достигается соответствующая форма собирателя — ксантогенат металла или диксантоген — известны из обширной практики флотации. Предлагаемый подход особенно ценен для повышения показателей коллективной флотации сульфидов. Применение одного собирателя и генерация его производных форм в результате гидролиза, электронно-каталитического окисления в пульпе часто не могут дать требуемого результата. Сочетание собирателей позволяет при Eh и pH, оптимальных для одного минерала, получить производные формы собирателя и для другого извлекаемого минерала.

Как показано ранее, собирательная сила реагента обусловлена активностью физической формы сорбции. Это правило открывает путь к пониманию возникновения синергетического эффекта в результате применения сочетания собирателей. Согласно механизму работы физически закрепившегося собирателя, синергетический эффект в элементарном акте флотации обусловлен усилением поверхностной активности смеси реагентов на границе раздела “газ–жидкость”. Варианты этого усиления многочисленны. Применение сочетания катионного и анионного поверхностно-активных собирателей приводит к большей адсорбции на границе раздела “газ–вода” в сравнении с применением одного из них. Адсорбция длинноцепочечных отрицательно и положительно заряженных ионов в соотношении 1 : 1 понизит поверхностное натяжение жидкости. Это понижение будет значительно больше, чем адсорбция одного положительно или отрицательно заряженного длинноцепочечного иона и соответствующего противоиона, например Br^- или Na^+ [41]. Оно обусловлено закреплением двух длинноцепочечных собирателей. Низкое поверхностное натяжение и соответствующее высокое поверхностное

давление пленки, представленной смесью собирателей, будут способствовать высокой скорости ее растекания по границе раздела “газ – жидкость”, сокращению времени индукции.

Синергетическое поведение смеси ионогенного собирателя и неионогенного пенообразователей рассмотрено нами в предыдущем разделе. Показано, что пенообразователь закрепляется на гидрофобизированной минеральной поверхности и в момент столкновения объектов взаимодействия снимает кинетическое ограничение образованию флотационного контакта. Таким образом, пенообразователь, помимо стабилизации размера пузырьков, выполняет функцию ФСС.

Экспериментальным подтверждением механизма работы физической формы сорбции в элементарном акте флотации, раскрывающим причины синергетического эффекта во флотации, является [42]. Авторы сопоставили молярные соотношения компонентов смеси, при которых достигалось эффективное понижение поверхностного натяжения раствора и максимальное извлечение полезного компонента. С этой целью выполнялась флотация шеелита смесью собирателей — гексадецилсульфата натрия и оксиэтилированного гексадецилового спирта $C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_nH$ при разных молярных соотношениях компонентов. Определялись концентрации указанных реагентов, приводящие к проявлению синергетического эффекта в понижении поверхностного натяжения. Установлено совпадение молярных соотношений, при которых достигаются синергизм в понижении поверхностного натяжения смеси и максимальное извлечение минерала. Таким образом, механизм, основанный на связи поверхностных характеристик границы раздела “газ – жидкость” с извлечением целевого компонента в концентрат, является теоретической основой подбора сочетания реагентов-собирателей.

В [43] исследовалась серия полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенолов (ПЭНФ) в качестве дополнительного собирателя к смеси олеата натрия и додекана при флотации фосфатов. Использовались: олеат, смесь олеата и додекана и смесь олеата, додекана и ПЭНФ-4. Выбор нонилового фенола с 4 оксиэтильными группами обусловлен его более высокой поверхностной активностью в сравнении с другими неионогенными поверхностно-активными веществами и низким равновесным поверхностным натяжением раствора. Эксперименты показали, что наиболее высокое извлечение получено в присутствии ПЭНФ-4 с незначительным снижением содержания концентрата.

Основные правила отбора для сочетания собирателей заключаются в нахождении концентраций реагентов, при которых достигается синергетический эффект в понижении поверхностного натяжения, и оптимального соотношения активностей химически и физически сорбированных форм собирателей. Увеличение мощности поверхностного потока десорбированных с минерала форм собирателя приведет к сокращению времени индукции и увеличению извлечения, уменьшение мощности поверхностного потока — к повышению качества концентрата, особенно при минимально необходимом покрытии минерала хемосорбированным собирателем. Высокое поверхностное давление смеси собирателей обуславливает сокращение времени удаления прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, т. е. определяет собирательный эффект данной смеси. Авторы [43] экспериментально подтвердили, что понижение поверхностного натяжения смеси собирателей оказывает положительный эффект на флотацию.

Положительный результат от применения ПЭНФ-4 при флотации фосфатов в воде, содержащей катионы металлов, связан с выполнением функции физически сорбированного собирателя плохо растворимым ПЭНФ-4. Физически сорбированный ПЭНФ-4 выполняет свою функцию по удалению жидкости из прослойки вне зависимости от содержания металлов в воде. При

температуре и концентрации, используемых во флотации, раствор ПЭНФ-4 имеет мутный вид, вероятно, потому, что часть адсорбируется на фосфате в форме микрокапель посредством конденсации. Осадки олеата натрия при высоких концентрациях катионов являются крупнодисперсными, скорость их растекания небольшая, влияние на скорость удаления прослойки жидкости ограничено. Другая причина положительного влияния ПЭНФ-4 на флотацию фосфатов, по-видимому, заключается в его диспергирующем действии на соли олеата кальция. Крупность осадков снизится, их собирательный эффект повысится. Эффект от применения ПЭНФ-12 с 12 оксиэтильными группами значительно меньше. Помутнения раствора не наблюдается, сорбция вследствие его большей растворимости значительно ниже.

Одним из направлений составления композиции ионогенных собирателей, например тиолатов, является выбор пары, в которой один имеет низкое значение произведения растворимости (хемосорбируемый собиратель), а второй обладает или приобретает поверхностно-активные формы по отношению к границе раздела “газ–жидкость” (физически сорбируемый). Так, дитиокарбамат, физическая форма сорбции которого малоактивна, используется как хемосорбируемый собиратель. Напарником дитиокарбамата может быть дитиофосфат или ксантогенат. Дитиофосфат обладает собственными пенообразующими свойствами, а ксантогенат образует поверхностно-активные ассоциаты “диксантоген > ксантогенат ион” при соответствующих значениях Eh и pH пульпы. Соотношение расходов ксантогенат : дитиокарбамат выбирается из условия минимально необходимой для закрепления ФСС гидрофобизации требуемого минерала, т. е. расход дитиокарбамата должен быть минимально необходимым. При этом гидрофобизация минералов породы будет недостаточной для закрепления на них ФСС. Это обеспечит высокую селективность и извлечение требуемого компонента.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ВЫБОРОМ СООТНОШЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ФОРМ СОРБЦИИ

Известно, что уменьшение расхода реагента-собирателя повышает качество концентрата [44], а излишняя подача приводит к его снижению, так как увеличивается попадание в концентрат вмещающих пород. Уменьшение расхода ионогенного собирателя и плотности химической формы сорбции при достаточной силе физически закрепившегося собирателя — один из путей решения сложнейшей задачи селективного разделения минералов с близкими поверхностными свойствами. Отсутствие или малая плотность химической формы сорбции на минералах породы не позволит сформировать на их поверхности покрытие, представленное физической формой сорбции. Без участия последней невозможно формирование флотационного контакта и, следовательно, флотационное извлечение минералов породы.

В [45] приводятся результаты обогащения шеелитовой руды сочетанием собирателей. В качестве ионогенного собирателя применялся алкилсульфосукцинат, неионогенного — нонилфенол с 5 оксиэтильными группами. Применение смеси анионного и неионогенного собирателей с суммарным расходом, равным расходу одного анионного собирателя, привело к снижению качества концентрата с 5.3 до 1.8 % WO_3 (таблица). Этот результат обусловлен гидрофобизацией не только извлекаемых минералов, но также минералов вмещающих пород избыточным количеством анионного собирателя. Как следствие, ФСС закрепляется на всех минералах, гидрофобизированных хемосорбированным сульфосукцинатом.

Сокращение расходов обоих собирателей до 100 г/т позволило повысить извлечение WO_3 до 55 %, а качество концентрата до 5.9 %. Высокие показатели флотации шеелита в данном случае обусловлены не повышением плотности сорбции собирателей, а ее снижением. Хими-

чески сорбируемый собиратель закрепился в основном на извлекаемом минерале, а ФСС — только на гидрофобизированных поверхностях и обеспечил высокое извлечение.

Результаты флотации шеелита алкил сульфосукцинатом (АСФС) и его смесью с нонилфенолом (NP5) [45]

АСФС, г/т	NP5, г/т	Извлечение, %		Качество концентрата, %				
		Общее	WO ₃	WO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
				0.4	6.8	59.5	12.1	7.0
500		3.9	52	5.3	19.1	36.2	11.6	8.6
250	250	8.7	39	1.8	11.5	47.7	12.5	8.2
150	150	4.9	51	4.1	15.6	41.0	11.8	9.4
100	100	3.8	55	5.9	15.8	39.6	10.2	9.5

Аналогичные результаты получены нами при обогащении сульфидной руды сочетанием собирателей. Исследовалась флотация Горевской свинцово-цинковой руды [46].

Использование ксантогената с расходом 100 г/т позволило извлечь Pb — 77.7 и Zn — 65.9 % (рис. 3а). Последовательное сокращение расхода ксантогената приводило к соответствующему снижению извлечения металлов. Применение сочетания собирателей ксантогената и Флотэк-404 увеличило извлечение Pb и Zn до 79.9 и 66.3 % соответственно. Расход ксантогената при этом сократился в 5 раз. Повышение показателей флотации связано, в первую очередь, с “голодным” режимом подачи ксантогената (в результате собиратель хемосорбировался в основном на требуемых минералах). Во вторую очередь, с малой растворимостью собирателя Флотэк-404 и высокой плотностью сорбции в форме микрокапель на гидрофобизированной минеральной поверхности, его высокой скоростью растекания по поверхности воды (~ 25 см/с). Повышение качества концентрата обязано уменьшению плотности сорбции химической формы собирателя (рис. 3б).

Экспериментальными работами показано отсутствие прилипания пузырька, пока не достигнут потенциал минерала, соответствующий насыщенному раствору диксантогена [47]. Если потенциал изменится в отрицательную сторону (станет более восстановительным) при снятии поляризации или в отсутствии кислорода, прилипания пузырька прекращается. Потенциал может быть опять создан введением большого количества кислорода. Пленка ксантогената свинца сама по себе не дает поверхности свойств, необходимых для флотационного извлечения минерала, хотя ксантогенат свинца — неполярное гидрофобное вещество, заметно растворимое в эфире. Автор утверждает, что хемосорбированный ксантогенат не определяет флотуемость, а диксантоген — это форма химического соединения, которая ответственна за извлечение полезного компонента.

Полученный вывод согласуется с флотацией сульфидов, которую проводят преимущественно в щелочной среде. Это связано с получением требуемой селективности процесса. Максимальное количество диксантогена в сорбционном покрытии наблюдается в слабокислой или нейтральной среде (рН 4–7), поэтому повышение рН приводит к подавлению образования ассоциатов “ксантогенат ион–диксантоген” на отделяемых минералах. Физическая форма сорбции, определяющая флотуемость, сохраняется на извлекаемом минерале до встречи с пузырьком, а на отделяемом минерале предварительно подавляется увеличением рН. Как результат — повышение избирательности процесса [48]. В нейтральной среде электрохимический потенциал молибденита и халькопирита превышает равновесный потенциал пары ксантогенат–диксантогенид. Значит, основным продуктом взаимодействия ксантогената с молибденитом и халькопиритом является диксантоген, который обеспечивает их флотуемость. С увеличением рН выше 9 для халькопирита и выше 11.5 для молибденита стационарный по-

тенциал минералов становится отрицательнее равновесного значения потенциала пары диксантоген – ксантогенат. Следовательно, для селективной флотации молибденита необходимо поддерживать величину рН на уровне 11.5.

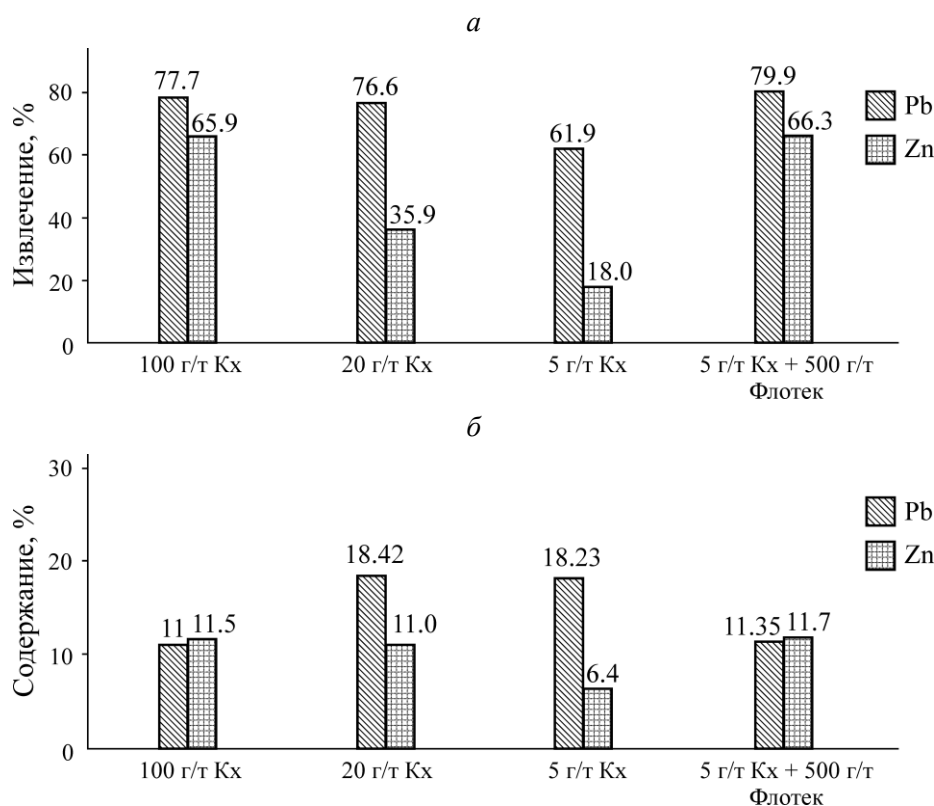


Рис. 3. Показатели извлечения (а) и содержания (б) свинца и цинка при флотации ксантогенатом и сочетанием ксантогената и собирателя для угля Флотэк

В [49] установлена следующая последовательность избирательности тиольных собирателей по отношению к пентландиту: дитиокарбамат > ксантогенат этиловый > ксантогенат амиловый > дитиофосфат. В [17] диизобутиловый дитиокарбамат показал наибольшую селективность при извлечении сульфидов меди. Высокие избирательные свойства дитиокарбаматов обусловлены или отсутствием тиурам дисульфида или, при наличии, его слабой активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Низкий окислительно-восстановительный потенциал диэтилдитиокарбамат / тиурам дисульфид (-0.33 В) не оказывает существенного влияния на образование дисульфида в связи с высокой реакционностью дитиокарбамата по отношению к тяжелым металлам. Отсутствие окисленной формы дитиокарбамата и наличие только обладающей меньшими собирательными свойствами физически сорбируемой формы, представленной стабилизированными ионами собирателя осадками дитиокарбамата металла, является причиной низких собирательных свойств этого реагента. Одновременно данное свойство ведет к высокой избирательности этого собирателя. Скорость растекания осадков дитиокарбаматов по поверхности воды уступает скорости растекания производных форм ксантогенатов: “диксантоген – анион ксантогената” и “ксантогенат металла – анион ксантогената”.

Утверждение, что применение более слабого собирателя повышает селективность флотации, нельзя признать корректным. Согласно современным представлениям, слабый собиратель — это собиратель, который образует сравнительно легко растворимые соединения с катионами тяжелых цветных металлов. Произведение растворимости диэтилдитиофосфата свин-

ца — $7.5 \cdot 10^{-12}$, этилового ксантогената свинца — $1.7 \cdot 10^{-17}$, а диэтилдитиокарбамата — $1.4 \cdot 10^{-22}$. Однако многочисленные экспериментальные исследования показывают, что дитиокарбамат работает более избирательно, чем ксантогенат или дитиофосфат. Механизм работы ФСС утверждает, что селективность собирателя определится соотношением активностей химической и физической форм сорбции собирателя. Под активностью ФСС следует понимать мощность его поверхностного потока на границе раздела “газ – жидкость”.

Применение сочетания собирателей ксантогенатов или дитиофосфатов с дитиокарбаматом существенно поднимает показатели флотации. Механизм работы ФСС дает ответ на причины повышения показателей флотации, предсказывает оптимальные соотношения расходов собирателей и выбор их типов.

ФЛОТАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ОСАДКАМИ КСАНТОГЕНАТОВ

Флотация минералов осадками ксантогенатов изучалась многими исследователями [50, 51]. В [52] утверждается, что одной хемосорбции сульфгидрильного собирателя недостаточно для флотации. Показано, что соединения металла с анионом сульфгидрильного реагента — такие же собиратели, как, например, диксантоген. Либо маталлсурфактант, либо диксантоген, образующиеся на границе раздела сред “твердое – жидкость”, должны адсорбироваться на первом слое хемосорбированного собирателя. Образование диксантогена не является обязательным условием флотации.

В [51] рассматривались различные причины флотации минералов осадками ксантогената. Авторами предложен наиболее вероятный, по их мнению, механизм собирательного действия осадков, заключающийся в сорбции анионов в количестве, отвечающем растворимости ксантогената тяжелого металла. Поглощение ионов ксантогената минералом сдвигает равновесие в сторону дальнейшего растворения ксантогената тяжелого металла. Подобный механизм наиболее вероятен в случае образования на поверхности минералов соединений менее растворимых, чем ксантогенат металла осадка.

Сфалерит не флотируется ксантогенатами с коротким углеводородным фрагментом. Хорошо известно, что широкозонный сфалерит (ширина запрещенной зоны 3.9 эВ), а также окисленные минералы тяжелых металлов флотируются ксантогенатами, но с длиной углеводородного фрагмента не менее 6–8 атомов углерода [53]. Флотацию сфалерита можно осуществить его активацией ионами металлов. В качестве активатора могут применяться медь, свинец, цинк и другие металлы. В [54] авторы сообщают, что в отсутствие активирующих ионов для флотации сфалерита необходимо осаждение на минеральную поверхность ксантогената цинка. Установлено, что ксантогенат сорбируется на сфалерит в две стадии. Первоначально происходит хемосорбция собирателя. Затем на углеводородных фрагментах хемосорбированного реагента фиксируется ксантогенат цинка. Необходимость дополнительного выделения молекулярного ксантогената цинка на минеральную поверхность связывается с недостаточной гидрофобизирующей способностью хемосорбированного ксантогенат иона. Предполагается, что молекулярный ксантогенат цинка будет дополнительным гидрофобизатором минеральной поверхности. Механизм работы ФСС дает другой ответ на причины флотации сфалерита [55]. Физической формой сорбции в данном случае являются ассоциаты молекулярного ксантогената цинка и анионов ксантогената. Эмульсия указанных ассоциатов обладает высокой скоростью растекания по поверхности воды и может снять кинетическое ограничение образованию флотационного контакта.

Согласно механизму работы ФСС, повышенную флотационную активность имеют свежесформированные, тонкие осадки ксантогената и металла-активатора с нарушенной стехиометрией. Свежеприготовленные осадки имеют высокую скорость растекания по поверхности воды. При

прорыве прослойки они попадают на границу раздела “газ – жидкость” и, растекаясь по ней, захватывают в свое движение прилегающие слои жидкости, что приводит к сокращению времени образования флотационного контакта.

НОВЫЕ СОБИРАТЕЛИ И ФЛОТАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

В настоящее время нет убедительных сведений о том, какие формы собирателей ответственны за формирование флотационного контакта. Определение таких форм — это путь к созданию новых реагентов-собирателей и новых флотационных технологий. Механизм работы ФСС позволяет ответить на поставленный вопрос. Установлена зависимость флотационной силы реагента от градиента поверхностного натяжения, образовавшегося в момент прорыва прослойки жидкости [5], и скорости растекания производных форм собирателя на границе раздела “газ – жидкость”, т. е. от тензометрических и кинетических характеристик раствора собирателя. Указанные характеристики определяются поверхностной активностью производных форм собирателя и зависят от молекулярной структуры и состава углеводородного фрагмента собирателей. Связь флотационной силы реагента с молекулярной структурой и составом углеводородного фрагмента позволяет осознанно подойти к выбору строения молекул собирателя, дать собирателям сравнительную характеристику.

С увеличением длины углеводородного радикала флотационная активность насыщенных карбоновых кислот первоначально растет. Это обусловлено увеличением плотности сорбции собирателя минералом и, следовательно, градиентом концентрации, повышением поверхностного давления, создаваемого молекулами кислоты. Падение флотационной активности насыщенных кислот с числом атомов углерода более 14 вызвано силами когезии молекул кислоты, которые приводят к уменьшению поверхностного давления и скорости растекания собирателя на границе раздела “газ – жидкость” [2, 3].

Флотационные свойства разветвленных карбоновых кислот подчиняются установленному механизму. Сравнение кислот состава $C_{17}H_{35}COOH$ показывает, что разветвленные кислоты отличаются большей флотационной активностью, но значительно меньшей избирательностью [56].

Механизм работы физической формы сорбции позволяет осознанно выбирать строение углеводородного фрагмента. Введение эфирной связи в гидрофобный фрагмент молекулы собирателя вдали от гидрофильной группы приведет к расположению молекулы параллельно границе раздела “газ – жидкость”. Максимальный поверхностный избыток собирателя уменьшится примерно в 2 раза [57, 58]. Низкая поверхностная концентрация собирателя приведет к снижению поверхностного потока и, следовательно, собирательной активности реагента.

Введение эфирной связи в углеводородный фрагмент молекулы собирателя вблизи его гидрофильной группы не окажет влияния на ориентацию молекулы на границе раздела “газ – жидкость”. Поверхностный избыток таких молекул незначительно отличается от оригинальных молекул, не содержащих электроотрицательных атомов кислорода или азота. Высокая поверхностная концентрация молекул с подобным строением углеводородного фрагмента обеспечит высокое поверхностное давление. Значения концентраций, необходимых для снижения поверхностного давления на 20 мН/м ($C\pi = 20$), практически не будут различаться. В то же время существенно изменится значение энергии, необходимой для перемещения гидрофильной части молекулы собирателя, при образовании мицеллы [57, 58]. Увеличение критической концентрации мицеллообразования позволит применять более высокие расходы собирателя.

Расположение оксиэтильных групп в углеводородном фрагменте аналогично определяет расположение молекулы на границе раздела “газ – жидкость” и мощность поверхностного по-

тока собирателя. Если оксиэтильные группы находятся у гидрофильной части молекулы ПАВ, то это может привести к усилению гидрофобных свойств молекулы: гидрофобный фрагмент увеличивается. Критическая концентрация мицеллообразования уменьшится. Концентрация, необходимая для понижения поверхностного натяжения на требуемую величину, также снизится. Преимущественное применение флотационных реагентов с оксиэтильными группами, расположенными вблизи гидрофильной части молекулы собирателя, объясняется увеличением критической концентрации мицеллообразования при сохранении величины поверхностного давления.

Механизм работы ФСС позволяет предсказывать флотационную активность собирателя в зависимости от следующих факторов: расстояния между электронно-донорной или электронно-акцепторной группами и гидрофильной частью молекулы; состава и структуры углеводородного фрагмента, его разветвленности, ненасыщенности.

Оптимальное количество оксиэтиленовых групп в молекуле спирта следует выбирать из расчета получения минимального поверхностного натяжения раствора. Например, выбор *н*-нилфенола с 4 оксиэтильными группами был обусловлен его более высокой поверхностной активностью в сравнении с другими неионогенными поверхностно-активными веществами [43]. Увеличение их количества изменит поверхностные свойства спирта и приведет к снижению его флотационной активности, но увеличит растворимость.

Таким образом, предложенный механизм работы ФСС позволяет предсказывать собирательные свойства химических веществ в зависимости от структуры их углеводородного фрагмента, рекомендовать химические и физические свойства собирателей в случае их коллективного применения. Повышая мощность поверхностного потока десорбированных с минерала производных форм собирателя посредством понижения поверхностного натяжения их раствора, можно повысить собирательные свойства реагента. Понижая мощность поверхностного потока, можно добиться повышения содержания полезного компонента в концентрате, но извлечение при этом снизится. Снижение количества ионогенного собирателя и добавление неионогенного — один из простейших способов повышения показателей флотации: качества и извлечения.

ВЫВОДЫ

Накопленный обширный экспериментальный материал по теории элементарного акта флотации показывает недостаточность современных представлений о формировании флотационного контакта, основанных на его термодинамическом анализе. Гидрофобность минерала, характеризующая краевым углом смачивания, часто не определяет собирательные свойства реагента, последовательность повышения собирательной активности реагентов не совпадает с последовательностью увеличения энергии химической связи этих реагентов с катионом кристаллической решетки минерала. Термодинамические представления не позволяют раскрыть причины собирательных свойств пенообразователей, закрепляющихся на гидрофобизированных поверхностях по правилу уравнивания полярностей контактирующих сред. Не позволяют они объяснить существенной разности в длинах углеводородных фрагментов ксантогенатов и карбоновых кислот при флотации одного и того же сульфидного минерала. Термодинамические представления не разъясняют причин отсутствия флотации окисленных медных и свинцовых минералов при многократном превышении произведения растворимости ксантогенатов свинца и меди.

Предложенный механизм работы физически сорбированного собирателя отвечает на поставленные вопросы. Его основные положения сводятся к следующему. Селективность проры-

ва прослойки жидкости на требуемом минерале определяется его гидрофобностью. Природа флотируемого материала и свойства хемосорбируемого собирателя определяют степень его гидрофобности и возможность физического закрепления производных форм собирателя, но не определяют флотируемость материала. Природа физически закрепившихся форм собирателя может быть различна: осадки карбоксилатов или ксантогенатов, пенообразователи, ассоциаты “ксантогенат тяжелого металла–анион ксантогената” и т. д. Собирательные свойства реагента преимущественно определяются свойствами его физически закрепившихся производных форм, мощностью их поверхностного потока. Адсорбция, поверхностное давление и скорость растекания производных форм определяют время индукции и флотируемость минерала. Селективность собирателя определится соотношением активностей его химической и физической форм сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абрамов А. А.** Принципы выбора и синтеза более селективных собирателей во флотации // Цв. металлы. — 2009. — № 4. — С. 35–40.
2. **Кондратьев С. А.** Физически сорбируемые реагенты-собиратели в пенной флотации и их активность. Ч. I // ФТПРПИ. — 2008. — № 6. — С. 118–125.
3. **Кондратьев С. А.** Физически сорбируемые реагенты-собиратели в пенной флотации и их активность. Ч. II // ФТПРПИ. — 2009. — № 2. — С. 85–95.
4. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П.** Селективность флотационного разделения минералов, обусловленная химически закрепившимся реагентом // ФТПРПИ. — 2014. — № 4. — С. 150–158.
5. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П.** Оценка собирательной силы флотационного реагента // ФТПРПИ. — 2015. — № 1. — С. 137–144.
6. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Коновалов И. А.** Оценка собирательной способности легко десорбируемых с минеральной поверхности форм ксантогенатов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 164–174.
7. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Бурдакова Е. А.** К вопросу определения соотношения активностей и селективностей работы физической и химической форм сорбции реагента // ФТПРПИ. — 2016. — № 5. — С. 141–150.
8. **Sutherland K. L. and Wark I. W.** Principles of Flotation, Principles of Flotation, Austr. Inst. Min. Metall., Melbourne, Australia, 1955. — P. 489.
9. **Классен В. И., Тихонов С. А.** Действие олеата натрия на флотационные свойства поверхности пузырьков воздуха // Цв. металлы. — 1960. — № 10. — С. 4–8.
10. **Finch J. A. and Smith G. W.** Bubble-solid attachment as a function of bubble surface Tension, Can. Metall. Q., 1975, Vol. 14, Issue 1. — P. 47–51.
11. **Gardner J. R. and Woods R.** An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite, Int. J. Miner. Process., 1979, Vol. 6. — P. 1–16.
12. **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.
13. **Kelebek S., Finch J. A., Yörük S., and Smith G. W.** Wettability and floatability of galena-xanthate system as a function of solution surface tension, Colloids Surf., 1986, Vol. 20. — P. 89–100.
14. **Долженкова А. Н., Холодницкий Б. А.** Измерение краевых углов смачивания применительно к условиям флотации // Обогащение руд. — 1975. — № 5. — С. 40–43.
15. **Laskowski J. S.** Thermodynamic and Kinetic Flotation Criteria, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 1989, 5. — P. 25–41.
16. **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.

17. **Karimian A., Rezaei B., and Masoumi A.** The effect of mixed collectors in the rougher flotation of subgun copper, *Life Sci. J.*, 2013, Vol. 10. — P. 268–272.
18. **McFadzean B. and Castelyn D. G.** O'Connor C.T. The effect of mixed thiol collectors on the flotation of galena, *Miner. Eng.*, 2012, Vol. 36–38. — P. 211–218.
19. **Bagci E., Ekmekci Z., and Bradshaw D. J.** Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphate from their mixtures on chalcopyrite, *Miner. Eng.*, 2007, Vol. 20. — P. 1047–1053.
20. **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.
21. **Bradshaw D. J.** Synergistic effects between thiol collectors used in the flotation of pyrite. Ph.D. thesis. University of Cape Town, 1997. — P. 220.
22. **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.
23. **Hangone G., Bradshaw D., and Ekmekci Z.** Flotation of copper sulphide ore from Okiep using thiol collectors and their mixture, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 2005, Vol. 105. — P. 199–206.
24. **Теория и технология флотации руд / под общей ред. О. С. Богданова.** — М.: Недра, 1980. — 432 с.
25. **Абрамов А. А.** Требования к выбору и конструированию селективных реагентов-собирателей. Часть 1. Теоретические основы выбора селективных реагентов-собирателей // *Цв. металлы.* — 2012. — № 4. — С. 17–20.
26. **Taguta J. and O'Connor C. T.** McFadzean B. Relating enthalpies of adsorption of thiol collectors and collector mixtures on base metal sulfide minerals to their floatability, *XXVIII Int. Min. Proc. Congress proceedings*, Published by Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2016. ISBN: 978-1-926872-29-2.
27. **Глембоцкий В. А., Классен В. И.** Флотационные методы обогащения. — М.: Недра, 1981. — 304 с.
28. **Годэн А. М.** Основы обогащения полезных ископаемых. — М.: Госгортехиздат, 1946. — 535 с.
29. **Мелик-Гайказян В. И.** Краевые углы и их применение в работах по флотации // *Обогащение руд.* — 1976. — № 5. — С. 13–20.
30. **Мелик-Гайказян В. И., Ворончихина В. В.** Выяснение некоторых причин кажущегося нарушения закона Юнга // *Электрохимия.* — 1969. — Т. 3. — Вып. 4. — С. 418–425.
31. **Malysa K., Barzyk W., and Pomianowski A.** Influence of frothers on floatability. I. Flotation of Single minerals (quartz and synthetic chalcocite), *Int. J. Miner. Process.* — 1981. — Vol. 8. — P. 329–343.
32. **Heyes G. W. and Trahar W. J.** The natural floatability of chalcopyrite, *Int. J. Miner. Process*, 1977, Vol. 4. — P. 317–344.
33. **Taggart A. F., del Guidice G. M. M., and Ziehl O. A.** The case for the chemical theory of flotation, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 1934, Vol. 112. — P. 348–381.
34. **Dzieniaiewies J. and Pryor E. J.** An investigation into the action of air in froth flotation, *Bull. Inst. Min. Metall.*, 1950, Vol. 521. — P. 1–23.
35. **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.
36. **Derjaguin B. V. and Dukhin S. S.** *Transactions IMM*, 1961, Vol. 70. — P. 221.
37. **Leja J. and He Q.** The role of flotation frothers in the particle-bubble attachment process, *Principles of Mineral Flotation, The work symposium* (M. H. Jones and J.T. Woodcock, eds.), *Austr. Inst. Min. Metall.*, 1984. — P. 215–232.
38. **Critchley J. K. and Riaz M.** Study of synergism between xanthate and dithiocarbamate collectors in flotation of heazlewoodite, *Trans. Inst. Min. Metall.*, 1991, Vol. 100. — P. 55–57.
39. **Плаксин И. Н., Зайцева С.П.** Научные сообщения Института горного дела имени А. А. Скочинского, Академия наук СССР. — М., 1960. — № 6. — С. 15–20.

40. **Lotter N. O., Bradshaw D. J., and Barnes A. R.** Classification of the Major Copper Sulphides into semiconductor types, and associated flotation characteristics, *Miner. Eng.*, 2016, Vol. 96–97. — P. 177–184.
41. **Lucassen-Reynders EH, Lucassen J., and Giles D.** Surface and Bulk Properties of Mixed Anionic, Cationic Surfactant Systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, Vol. 81, No.1. — P. 150–157.
42. **Jost F., Leiter H., and Schwuger M. J.** Synergisms in binary surfactant mixtures, *Colloid Poly. Sci.*, 1988, Vol. 266. — P. 554–561.
43. **Sis H. and Chander S.** Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants, *Miner. Eng.*, 2003, Vol. 16. — P. 587–595.
44. **Lynch A. J., Johnson N. W., Manlapig E. V., and Thorne C. G.** Mineral and Coal Flotation Circuits—Their Simulation and Control, 1981, Amsterdam: Elsevier. — P. 291.
45. **Von Rybinski W. and Schwuger M. J.** Adsorption of Surfactant Mixtures in Froth Flotation, *Langmuir*, 1986, Vol. 2. — P. 639–643.
46. **Коновалов И. А., Кондратьев С. А.** Флотационная активность солей ксантогеновой кислоты // ФТПРПИ. — 2020. — № 1 — С. 114–123.
47. **Плаксин И. Н.** Современные направления исследований селективной флотации руд цветных и редких металлов // Современное состояние и задачи селективной флотации руд. — М.: Наука, 1967. — С. 5–14.
48. **Вигдергауз В. Е.** Перспективы снижения потерь молибдена с тонкими классами при флотации // Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения – 2006). Красноярск, 2–8 октября 2006. — С. 72–74.
49. **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 (1). — P. 41–50.
50. **Липец М. Е.** Механизм гидрофобизирующего действия ионогенных коллекторов во флотации // Цв. металлы. — 1945. — № 5. — С. 42–46.
51. **Богданов О. С., Поднек А. К., Хайнман В. Я., Янис Н. А.** Вопросы теории и технологии флотации // Тр. института “Механобр”. — Л.: Механобр, 1959. — Вып. 124. — 392 с.
52. **Leja J.** Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum press, 1 st edition, 1982. New York and London. — P. 758.
53. **Rao S. R. and Finch J. A.** Base metal oxide flotation using long chain xanthates, *Int. J. Miner. Process.*, 2003, Vol. 69. — P. 251–258.
54. **Fuerstenau M. C., Clifford K. L., and Kuhn M. C.** The role of zinc –xanthate precipitation in sphalerite flotation, *Int. J. Miner. Process.*, 1974, Vol. 1. — P. 307–318.
55. **Chanturiya V. and Kondratiev S.** Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2019, Vol. 40, Issue 6. — P. 390–401.
56. **Алейников Н. А., Никишин Г. И., Огибин Ю. П., Петров А. Д.** Флотационные свойства разветвленных карбоновых кислот // Журн. прикл. химии. — 1962. — Т. 35. — № 9. — С. 2078–2085
57. **Rosen M. J.** The relationship of structure to properties in surfactants. IV. Effectiveness in surface or inter-facial tension reduction, *J. Colloid and Interface Sci.*, 1976, Vol. 56, No. 2. — P. 320–327.
58. **Rosen M. J.** Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. — 2004 / Chapter 5. Reduction of Surface and Interfacial Tension by Surfactants. — P. 208–242.

*Поступила в редакцию 02/XII 2020
После доработки 12/I 2021
Принята к публикации 15/I 2021*