2023

УДК 622.765.4

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРА СОБИРАТЕЛЕЙ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ РАБОТЫ ИХ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРУЕМЫХ ФОРМ

С. А. Кондратьев

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

Рассмотрены причины совпадения рН раствора собирателя, при котором достигается максимальное извлечение целевого компонента, и рН этого раствора с минимальным поверхностным натяжением. На основе механизма работы физически сорбируемого собирателя раскрыта связь флотируемости с поверхностным натяжением раствора. Показано, что выделение из раствора ионно-молекулярных ассоциатов и предполагаемое повышение гидрофобности минеральной поверхности не могут объяснить рост извлечения. Повышение флотируемости достигается снятием кинетического ограничения образованию флотационного контакта поверхностно-активными формами собирателя. Повышение собирательной активности композицией собирателей объясняется синергетическим эффектом в понижении поверхностного натяжения и сокращением времени индукции. Предложен критерий, определяющий флотационную активность физически сорбируемого собирателя.

Флотация, физическая форма сорбции, критерий флотационной активности

DOI: 10.15372/FTPRPI20230414

Согласно классической теории элементарного акта флотации, условием формирования флотационного комплекса "частица-пузырек" является отрицательное значение изменения свободной энергии системы, которое выражается в форме: $\Delta G = \sigma_{IV}(\cos \theta - 1)$, где θ — контактный угол; σ_{LV} — поверхностное натяжение на границе раздела "жидкость – пар". Очевидно, $\Delta G = 0$ для $\theta = 0^{\circ}$ и $\Delta G < 0$ для $\theta > 0^{\circ}$.

Экспериментальные сведения не всегда подтверждают зависимость флотируемости от значения контактного угла. В [1] изучена связь краевого угла на кварце и касситерите с флотируемостью этих минералов. Экспериментально доказано отсутствие зависимости извлечения кварца в концентрат от краевого угла смачивания, в то же время для касситерита такая зависимость обнаружена. Основная причина нарушения указанной зависимости — отсутствие учета кинетических ограничений образованию флотационного комплекса. Подсказку в поиске мето-

<u>№</u> 4

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 22-27-00084), http://rscf.ru/project/22-27-00084. 130

дов снятия кинетического ограничения дает корреляционная связь флотируемости и поверхностного натяжения раствора собирателя. Установлено, что время индукции определяется величиной локального падения поверхностного натяжения раствора собирателей (или увеличения поверхностного давления) в момент образования флотационного комплекса [2, 3]. Время индукции, учитывающее кинетические особенности образования флотационного комплекса, предложено как альтернативный параметр для предсказания флотируемости [4]. Конкретные значения локального поверхностного давления невозможно определить для каждой пары частицы и пузырька, но значения поверхностного давления и работы, которую может выполнить собиратель, определяемы и могут служить критерием его собирательной активности. Поиск критерия, связывающего изменение поверхностного давления со свойствами флотационного реагента и его молекулярной структурой, является актуальной задачей, позволяющей предсказать собирательные свойства химического соединения.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

В [5-7] установлена связь поверхностного натяжения раствора оксигидрильных и катионных собирателей с флотируемостью. Показано, что pH пульпы, при котором достигается максимальная флотируемость, и pH пульпы с минимальным поверхностным натяжением совпадают. Максимальные значения флотируемости гематита и понижения поверхностного натяжения раствора олеата наблюдаются в нейтральной области pH [5]. Водородный показатель наиболее низкого поверхностного натяжения раствора, pH достижения максимальных значений адсорбции и извлечения сподумена соответствуют образованию ионно-молекулярных комплексов олеиновой кислоты [8]. На рис. 1*а* приведено извлечение сподумена, на рис. 1*б* — поверхностное натяжение раствора собирателя.



Рис. 1. Зависимость извлечения сподумена (*a*) и поверхностного натяжения раствора собирателя (б) в зависимости от рН и концентрации олеата натрия [8]

Флотация кальцийсодержащих минералов (кальцита, апатита и флюорита) олеатом натрия изучалась в [6]. Максимальное извлечение коррелирует с минимумом поверхностного натяжения раствора. Для флюорита и апатита минимум поверхностного натяжения наблюдается в нейтральной области рН. В случае кальцита минимум поверхностного натяжения смещается в щелочную область, поскольку присутствие повышенных концентраций ионов кальция в растворе, по-видимому, снижает концентрацию амфифильных соединений в областях с низким и средним значениями рН. Высокая флотируемость объяснена увеличением прочности связи между пузырьком и минеральной частицей.

По мнению авторов [6], пониженное поверхностное натяжение не основной фактор, определяющей высокую флотируемость в указанном диапазоне, но он указывает на присутствие ионно-молекулярных ассоциатов, усиливающих гидрофобность поверхности минерала и увеличивающих значение краевого угла.

Методом максимального давления газа в пузырьке исследовано зависящее от времени поверхностное натяжение растворов додециламина в широком диапазоне условий (концентраций $2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$ М и pH 7–13) [9]. Наблюдалась ярко выраженная зависимость поверхностной активности амина от pH, которая возрастала с увеличением pH до 10, а затем резко снижалась. Извлечение кварца более 90 % при pH ~10 авторы объяснили адсорбцией на границе раздела "минерал – раствор" ионно-молекулярных ассоциатов амина, придающих поверхности сильную гидрофобность. При повышении pH до ~10 предполагалось образование комплексов (RNH₃⁺)(RNH₂). Эти комплексы сохраняют электростатическое притяжение к обычно отрицательно заряженным оксидным поверхностям при pH 10 и в то же время придают большую гидрофобность поверхности в сравнении с RNH₃⁺ за счет удлиненной углеводородной цепи.

Категоричное утверждение о выполняемой ассоциатами функции в элементарном акте флотации дается в [7]. Роль ионно-молекулярных ассоциатов заключается в увеличении флотируемости из-за более высокой их поверхностной активности в сравнении с исходными соединениями. Образование ассоциатов можно рассматривать как процесс, увеличивающий эффективный размер углеводородной цепи, что может повысить гидрофобность минералов и их флотируемость.

Вопрос о повышении гидрофобности довольно спорный. Во многих работах указывается на увеличение гидрофильности при выделении на хеморбированный монослой собирателя ионно-молекулярных ассоциатов. Отмечается, что закрепление физической формы сорбции не приводит к повышению гидрофобности минерала, содержащего монослой хемосорбированного собирателя [10, 11]. В [10] методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовалось влияние ионной силы раствора на адсорбцию олеата натрия поверхностью апатита. Выполнены топография и фазовый контраст кристалла апатита до и после обработки его раствором нитрата кальция, олеата калия и их смесью. Установлено, что после обработки двумя первыми реагентами шероховатость составила 31.0 и 6.9 нм соответственно. Обработка образца апатита раствором, содержащим одновременно олеат калия и нитрат кальция, повысила шероховатость до 78 нм. АСМ-съемка показала существование на поверхности апатита агломератов Ca(RCOO)_{2(S)}. Предполагается, что диолеат кальция в виде ассоциатов выделяется на минеральной поверхности и придает ей свойства, способствующие флотационному обогащению. Авторы не указывают, какие свойства, придающие флотируемость, приобретает минеральная поверхность. Образование крупных ассоциатов размером до 288 нм подразумевает, что эти свойства не связаны с повышением гидрофобности минеральной поверхности.

В [11] показано, что максимальная гидрофобность достигается при упорядоченной и плотной упаковке (0.75–1.00 условного монослоя) олеат ионов на минеральной поверхности. Выделение из раствора олеата кальция приводит к снижению гидрофобности минеральной поверхности. Результаты экспериментов совпадают с известной концепцией об ориентации алифатической цепи первого хемосорбированного слоя в сторону раствора.

Корреляция поверхностного давления с извлечением наблюдается и при флотации гидроксамовыми кислотами. На примере флотации родохрозита испытывались четыре гидроксамовые кислоты, различающиеся количеством двойных связей (до трех) в углеводородном фрагменте [12]. Повышение ненасыщенности углеводородного радикала понижало поверхностное натяжение раствора. Установлена корреляционная связь поверхностного давления раствора кислоты с извлечением родохрозита в концентрат. Корреляция нарушалась для собирателя с тремя ненасыщенными связями. Авторы объяснили это гидрофилизацией минеральной поверхности, нарушающей селективность извлечения. Но снижение извлечения может быть не в гидрофилизации, а в снижении скорости растекания кислоты по поверхности воды. Если одна или две ненасыщенные связи предотвращают когезию молекул, то третья ненасыщенная связь снижает дифильность молекулы за счет стерических эффектов.

Осадки могут быть представлены не только ионно-молекулярными ассоциатами, но и соединениями собирателя с первыми гидроксидами металлов. Для флотации берилла отмечается необходимость осаждения на минеральную поверхность коллоидных частиц, представленных соединениями сульфоната с гидроксидами, например $M(OH)_x(RSO_3)_y$ [13]. Флотация реализуется в области pH, где возможно образование первых гидроксидов. Так, флотация, где активатором является железо, возможна в области pH 2–4, а при использовании свинца — в области pH 6–11. Поскольку гидроксильная группа в сульфонате металла необходима для флотации, а флотация происходит только в присутствии осадка, то формой собирателя будет осажденный гидроксисульфонат металла $M(OH)_x(RSO_3)_y$, где x и y могут иметь значения, отличные от единицы.

Образование флотационно-активных осадков возможно и с другими собирателями. В [14] исследовалась флотация касситерита бензогидроксамовой кислотой (ВНА). В качестве активатора служил хлорид железа. Показано, что при одновременной подаче собирателя и активатора в растворе образуются комплексы железа с ВНА [Fe(OH)₃(BHA)]⁻. В процессе флотации касситерита они проявляют сильную собирательную способность, что противоречит теории о том, что активатор необходимо добавлять перед собирателем. Когда хлорид железа и ВНА подаются последовательно, на гидратированной поверхности касситерита первоначально образуется слой гидроксида железа, который препятствует адсорбции ВНА. Авторы утверждают, что комплексы [Fe(OH)₃(BHA)]⁻ могут взаимодействовать с касситеритом, для этого не требуется преодовать гидратированный слой молекул воды.

Можно провести аналогию между понижением поверхностного натяжения разными формами одного собирателя и понижением поверхностного натяжения раствора композицией собирателей. В обоих случаях наблюдается увеличение флотируемости. Примеры повышения флотируемости применением сочетания ионогенного оксигидрильного и неионогенного собирателей даются в [15-17]. Выполнялась флотация шеелита олеатом натрия в сочетании с полиоксиэтиленовым эфиром додеканового спирта МОА-9 (рис. 2) [15]. Экспериментально подтвержден синергизм композиции собирателей в понижении поверхностного натяжения растворов и, одновременно, в повышении флотируемости. Отмечено, что поверхностное натяжение раствора, представленного смесью собирателей, меньше поверхностных натяжений растворов индивидуальных собирателей (рис. 2*a*). Гидрофобные части молекул МОА-9 внедряются в гидрофобную область мицелл олеата натрия с образованием более крупных и менее компактных смешанных мицелл. В результате увеличивается сорбция олеата и флотируемость минерала (рис. 2*б*).



Рис. 2. Влияние концентрации олеата натрия (1, 3) и оксиэтилированного спирта (2, 4) и их смеси 10:1 (5, 6) на поверхностное натяжение раствора (a) и извлечение шеелита (6), pH 10 [15]

Аналогичный эффект установлен в [16]. Флотация шеелита значительно улучшилась при добавлении оксиэтилированного октафенола (октафенилполиоксиэтилена (TX)) в области низких температур (10 °C) (рис. 3*a*). Согласно результатам, присутствие поверхностно-активных веществ улучшает флотацию шеелита в диапазоне низких концентраций олеата натрия, а синергетический эффект увеличивается с ростом числа окси-этильных групп (от 4 до 15) в молекулярной структуре октафенола. По сравнению с одним собирателем смесь химических соединений может обеспечить значительное извлечение шеелита при гораздо меньшей концентрации олеата натрия (60 мг/л). Поверхностное натяжение смеси меньше поверхностного натяжения олеата натрия (рис. 3*б*). Этот эффект предполагает потенциальную возможность получения высокого поверхностного давления в момент прорыва прослойки и сокращение времени индукции.



Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества (*a*) и извлечения шеелита от соотношения собирателей (б) [16]

Указанная связь выполняется в случае применения смеси собирателей: катионного цетилтриметиламмония хлорида (СТАС) и неионогенного октанола (ОСТ) [18], олеата натрия и бромида цетилтриметиламмония [19]. Изменение поверхностного натяжения смеси реагентов СТАС и ОСТ дается на рис. 4*a*. Наиболее низкое значение получено при $\alpha_{\text{СТАС}} = 0.67$ (мольное соотношение СТАС: ОСТ = 2:1). При указанном значении содержания СТАС = 0.67 извлечение мусковита максимально и превышало таковое в случае применения одного соби-134 рателя СТАС [18]. При использовании сочетания собирателей в мольном соотношении СТАС : OCT = 2 : 1, концентрации собирателя СТАС $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л флотационное извлечение мусковита составило приблизительно 73.25% (рис. 46). При использовании одного СТАС извлечение находилось на уровне 45.90%. Композиция собирателей СТАС / ОСТ зарекомендовала себя как более эффективный собиратель флотации мусковита. Для последующих исследований выбрано молярное соотношение CTAC : OCT = 2 : 1 (α_{CTAC} = 0.67), связанное со значительным повышением извлечения.



Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения (*a*) и извлечения мусковита (*б*) от концентрации раствора собирателей при разном содержании цетилтриметиламмония [18]

Из анализа рассмотренных работ следует:

— на флотируемом минерале необходимы формы собирателя, понижающие поверхностное натяжение и активные по отношению к границе раздела "газ – жидкость". Их назначение — дополнительная гидрофобизация гидрофильных минералов за счет увеличения эффективного размера углеводородной цепи [7];

— обоснование повышения флотируемости при понижении поверхностного натяжения раствора путем повышения гидрофобности не подтверждается результатами [10, 11];

— соединения первых гидроксидов с реагентом-собирателем обладают умеренными гидрофобными свойствами и не могут снизить смачиваемость минеральной поверхности, содержащей хемосорбированный собиратель.

Цель настоящей работы — раскрытие связи поверхностного давления собирателей разной природы с извлечением полезного компонента, поиск критерия, адекватно характеризующего флотационную активность собирателя, его производных форм или сочетания собирателей.

ОБОСНОВАНИЕ КРИТЕРИЯ ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРУЕМОГО СОБИРАТЕЛЯ

Результаты экспериментов цитируемых работ нашли другое теоретическое разъяснение повышению флотируемости при понижении поверхностного натяжения раствора собирателя. Согласно [2, 3], высокая флотируемость при низком поверхностном натяжении раствора объясняется созданием условий, при которых снимается кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса. Кинетическим ограничением служит прослойка жидкости, заключенная между пузырьком и минеральной частицей. Удаление жидкости из прослойки —

основная функция, которую выполняют физически закрепившиеся формы собирателя: ионномолекулярные ассоциаты, первые гидроксиды собирателей, сочетания собирателей. После локального прорыва прослойки они попадают на границу раздела сред "газ-жидкость" и растекаются по ней. Движущей силой растекания различных форм собирателя по поверхности жидкости является приходящееся на единицу длины периметра площади растекающейся пленки поверхностное давление. Низкое поверхностное натяжение раствора сочетания собирателей позволяет получить высокое поверхностное давление. Удаление жидкости из прослойки растекающимся собирателем приводит к нарушению энергетического баланса на линии контакта сред трех агрегатных состояний, т. е. к невыполнению уравнения Юнга. В результате перемещения периметра контакта сред трех агрегатных состояний и увеличения контактного угла баланс энергий восстанавливается. Во всех цитируемых работах высокое извлечение наблюдалось при низком поверхностном натяжении раствора собирателей. Оно достигалось изменением рН раствора в случае применения одного собирателя, добавлением ионов металла и изменением рН или выбором сочетания собирателей и их мольного соотношения. Вне зависимости от природы физически закрепившихся форм собирателя их назначение одно — удаление жидкости из прослойки и нарушение энергетического баланса. Хемосорбированный собиратель выполняет обратную функцию — восстановление энергетического баланса. Чем выше гидрофобность минеральной поверхности, тем больше скорость перемещения линии смачивания и расширения "сухого" пятна, образовавшегося после локального прорыва прослойки жидкости.

Обогатители добиваются увеличения плотности сорбции собирателя, предполагая, что это увеличит контактный угол смачивания. На самом деле повышение плотности сорбции может привести к снижению гидрофобности поверхности, например выпадению осадков гидроксисульфоната металла или росту гетерогенности поверхности. Таким образом, создаются условия для сорбции поверхностно-активных по отношению к границе раздела "газ – жидкость" форм собирателя. Однако эти формы не всегда отвечают требованиям получения высокого извлечения и качественного концентрата. Механизм работы физически сорбируемых форм собирателя позволяет найти требуемые свойства высокоэффективного собирателя.

Определим работу физически сорбированного собирателя в элементарном акте флотации. Растекание пленки собирателя (его поверхностно-активных форм) приводит к изменению энергии на границе раздела "газ – жидкость". Изменение энергии выражается в форме работы, которую затрачивает пленка при растекании $A = \pi S$ (π — поверхностное давление в пленке, Н/м; S — площадь растекания пленки, м²). Величина π переменная и является функцией площади, покрытой растекающейся пленкой f(S). Зависимость π от S носит гиперболический характер. Такую же форму кривой имеет зависимость скорости V перемещения фронта пленки от времени t. Форма зависимостей $\pi(S)$ и V(t) объясняется тем, что V определяется π , а S зависит от времени. Зная зависимость V(t), можно найти скорость изменения $\pi(S)$ и определить работу $A = \int_{\pi^0}^{\pi_t} \pi f(S) dS$, выполняемую пленкой по удалению жидкости из прослойки и сокращению времени индукции (π_0 — начальное поверхностное давление, π_t — дав-

ление в момент времени *t*). Выполняемая работа может служить критерием собирательной активности физически закрепившегося на минеральной поверхности собирателя. Эта работа определяется молекулярной структурой собирателя, что позволяет осуществить переход от строения молекулы к флотационной активности химического соединения.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ДОСТОВЕРНОСТИ КРИТЕРИЯ ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРОВАННОГО СОБИРАТЕЛЯ

Жидкость под растекающимся монослоем движется с той же скоростью, что и монослой собирателя, движение передается на глубину 0.1 мм, а сравнительно меньшее движение передается на большие глубины [20]. Профили скоростей взвешенных в воде частиц в зависимости от времени и вида химического соединения, растекающегося по поверхности, приводятся на рис. 5. Захват пленкой жидкости позволяет удалить ее из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек, сократить время индукции.



Рис. 5. Профили скоростей взвешенных в воде частиц в зависимости от времени и глубины жидкости [20]

В [21] приведены скорости растекания и поверхностные давления аминов, кислот, спиртов, эфиров при pH 5.8±0.2 и температуре $19\pm0.3^{\circ}$. Поверхностное давление находилось стандартным методом с применением пластинки Вильгельми. Используя эти сведения, определим наиболее флотационно-активные соединения, которые могут использоваться как собиратели. Будем считать величину π постоянной для данного химического соединения, а площадь растекания пленки *S* примем для всех тестируемых соединений равной 100 × 100 мкм. Остановимся на работе растекания длинноцепочечных соединений. Они обладают малой растворимостью и определение их поверхностного давления не вызывает затруднения. Для насыщенных карбоновых кислот поверхностное давление для тетрадекановой составит 15 мH/м, гексадекановой — 9, октадекановой — 2. Работа растекания указанными кислотами соответственно равна $1.5 \cdot 10^{-10}$, $0.9 \cdot 10^{-10}$ и $0.2 \cdot 10^{-10}$ Дж. Поверхностное давление, соответствующее насыщенному поверхностному слою олеиновой кислоты ($1.5 \cdot 10^{-7}$ г/см²), составляет 22 мH/м, работа, выполняемая при растекании, $2.2 \cdot 10^{-10}$ Дж [22].

Кислоты со средней длиной цепи радикала обладают ограниченной растворимостью, и определение их поверхностного давления затруднено. Поверхностную активность таких кислот можно характеризовать скоростью растекания по границе раздела сред "газ – жидкость". Скорость растекания додекановой кислоты 29.5 ± 1.2 см/с, тетрадекановой — 13.5 ± 0.6 , гексадекановой — 2.2 ± 0.3 , октадекановой — 0 ± 0.2 см/с. Из сравнения работ, выполняемых насыщенными кислотами, поверхностных давлений и скоростей растекания следует, что додекановая кислота обладает максимальными собирательными свойствами. Увеличение длины углеводородного фрагмента приводит к снижению собирательной активности кислот.

Определим наиболее флотационно-активные алкисульфонаты натрия. Поверхностное давление октилового сульфоната составляет 15 мН/м, децилового — 32, тетрадецилового — 18, гексадецилового — 16. Работа растекания пленки, представленной этими соединениями, равна 1.5·10⁻¹⁰, 3.2·10⁻¹⁰, 1.8·10⁻¹⁰, 1.6·10⁻¹⁰ Дж соответственно. Из сравнения работ следует, что дециловый сульфонат натрия обладает наибольшей собирательной активностью.

Алкилтриметиламмоний бромид находится в растворе в ионной форме при всех значениях рН. Поверхностные давления его соединений: додецилового — 33; тетрадецилового — 37; гексадецилового — 34; октадецилового — 32 мН/м. Работа, выполняемая аминами соответственно равна 3.3 · 10⁻¹⁰, 3.7 · 10⁻¹⁰, 3.4 · 10⁻¹⁰, 3.2 · 10⁻¹⁰ Дж.

Скорость растекания пленок этиловых эфиров *n*-алкановых кислот, см/с: этилового додеканоата — 19.7; этилового тетрадеканоата — 19.5; этилового гексадеканоата — 15.1; этилового октадеканоата — 9.7.

Оценка работы растекания короткоцепочечных соединений осложнена их растворимостью. Скорость растекания пленки собирателя по поверхности раздела сред "газ – жидкость":

$$V = k \frac{\partial \sigma}{\partial C} \Delta C ,$$

где $\partial \sigma / \partial C$ — поверхностная активность собирателя, Н·м²/моль; ΔC — градиент поверхностной концентрации собирателя, возникающий в момент прорыва прослойки жидкости, моль/м²; k — коэффициент.

Уменьшение углеводородного радикала приводит к повышению растворимости и уменьшению $\partial \sigma / \partial C$ и ΔC . По этой причине для флотации несульфидных и сульфидных минералов могут использоваться карбоновые кислоты с углеводородным фрагментом, содержащим не менее 10–14 атомов углерода. Дальнейшее увеличение радикала приведет к уменьшению работы, выполняемой собирателем в элементарном акте флотации.

Вернемся к [8]. Определим работу, выполняемую собирателем (олеатом натрия) при pH 8.5 и 11, и сопоставим полученные значения с извлечением целевого минерала (рис. 1*a*). Минимальное поверхностное натяжение при pH 8.5 и концентрации $6 \cdot 10^{-4}$ M составило 24 мH/м. В области pH 11 оно поднялось до 39 мH/м (рис. 1*b*). Принимая, что пузырьки в камере флотомашины постоянно обновляются и на их стенках не содержатся поверхностно-активные вещества, поверхностное давление в момент прорыва прослойки составит при pH 8.5 $\pi = 72 - 24 = 48$ мH/м и при pH 11 $\pi = 72 - 39 = 33$ мH/м. Значения работ при указанных pH соответственно равны $4.8 \cdot 10^{-10}$ и $3.3 \cdot 10^{-10}$ Дж. Таким образом, работа, выполняемая ионномолекулярными ассоциатами в элементарном акте флотации при pH 8.5 больше и, как следствие, извлечение при этом pH будет больше, что следует из рис. 1*a*. Аналогичные результаты можно получить из анализа работ [15, 16, 18].

В [23] приводятся значения pH максимального извлечения ряда минералов: альбита, рутила, колумбита, циркона, ильменита, танталита, перовскита, турмалина. Максимальная флотируемость всех минералов находится в диапазоне pH 7–9, что объясняется максимальными понижением поверхностного натяжения раствора ионно-молекулярных ассоциатов и работой, выполняемой физической формой сорбции при указанных значениях pH. Максимальное извлечение сподумена получено при pH 8 [24]. Совпадения pH максимального извлечения широкого ряда минералов и pH максимальной работы, выполняемой собирателем, указывает на слабую его зависимость от состояния минеральной поверхности. Увеличение извлечения в каждом рассмотренном случае происходит в результате работы, выполняемой пленкой физически сорбируемых форм собирателя, и сокращения времени индукции. Рассмотрим связь скорости растекания собирателя с изменением времени индукции. Время индукции представлено тремя слагаемыми: временем t_d истечения жидкости из прослойки при изменении ее толщины от начальной h_0 до критической h_c ; временем t_r прорыва пленки с образованием локального мениска, в результате чего возникает начальная линия трехфазного контакта (TPC), и временем t_e расширения TPC от начального радиуса до ребер частицы $r_{\rm TCP}$, при котором произойдет устойчивое закрепление [25].

Необходимо отметить, что, во-первых, t_d — величина неопределенная, неизвестно значение h_0 , во-вторых, учитывая незначительность гидрофобного проскальзывания на гетерогенной поверхности, это время слабо зависит от поверхностных свойств минерала и будет практически одинаковым для всех близких по размеру частиц, находящихся в пульпе. Влияние хемосорбируемых собирателей, их свойств на время t_d отсутствует, поэтому включать данную составляющую в слагаемые времени индукции нецелесообразно. Время t_e , которое получено на основе работ, выполняемых физически и химически сорбируемыми собирателями.

В пользу предложенного механизма, адекватности критерия флотационной активности физически сорбируемых форм собирателя свидетельствуют результаты исследований по влиянию поверхностного натяжения пузырьков на закрепление на них минеральных частиц [26]. В [27] показано, что высокое поверхностное натяжение свежих пузырьков по сравнению с пузырьками, продолжительное время находящимися в пульпе, является их преимуществом. С уменьшением поверхностного натяжения отмечено уменьшение частоты закрепления частичек на пузырьках. Это явление наблюдается для материалов разной природы (магнетита, гематита, кварца, стекла, тефлона). По предположению авторов [27], это пример пузырьковой брони, препятствующей закреплению минеральных частиц. Согласно механизму работы физически сорбируемого реагента, низкое поверхностное натяжение на границе раздела "газ-жидкость" (на пузырьке) препятствует созданию высокого градиента поверхностного натяжения на данной границе. В результате скорость растекания собирателя, выполняемая ими работа, снижаются. Удаление жидкости из прослойки растекающимся потоком пленки реагента будет недостаточным для сокращения времени индукции. В [28] экспериментально доказано снижение скорости растекания додекана по поверхности воды, содержащей поверхностно-активный додецилсульфат. Снижение скорости растекания по поверхности воды с концентрацией 1.0 мМ додецилсульфата значительно больше, чем при растекании по воде, содержащей 0.05 мМ додецилсульфата. Явление подавления флотации при избытке поверхностно-активных веществ получило во флотации название "перемасливание".

выводы

Флотируемость одним собирателем анионного или катионного типа достигает максимального значения, когда в результате гидролиза на минеральной поверхности формируются поверхностно-активные по отношению к границе раздела "газ – жидкость" формы собирателя. Указанные формы создают градиент поверхностного натяжения на пузырьке в момент прорыва прослойки, разделяющей объекты взаимодействия. Градиент обусловлен разностью концентраций активных форм собирателя на линии контакта сред трех агрегатных состояний и остальной поверхностью пузырька. Захват и удаление жидкости из прослойки растекающейся пленкой позволяет сократить время индукции. Флотационная активность собирателя, его физически закрепившихся форм характеризуется работой, выполняемыми этими формами в элементарном акте флотации.

Во флотации оксигидрильными собирателями (карбоновыми кислотами) поверхностноактивные формы образуются в нейтральной и слабо щелочной среде; во флотации катионными собирателями такие формы образуются в щелочной среде pH ~ 10. Поверхностно-активные свойства указанных форм сорбции определяют сокращение времени индукции и собирательные свойства реагента.

При повышенной ионной силе раствора формируются соединения первых гидроксидов металла с собирателем, обладающие высокой скоростью растекания по поверхности воды и позволяющие сократить время индукции.

Синергетический эффект от применения сочетания собирателей обусловлен понижением поверхностного натяжения на границе раздела "газ – жидкость", превышающим понижение поверхностного натяжения индивидуальных собирателей. Закрепление собирателей и их производных форм, активных по отношению к границе раздела "газ – жидкость", на минеральной поверхности создает большее поверхностное давление и в большей степени сокращает время индукции по сравнению с одним собирателем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Babel B. and Rudolph M. Investigating reagent-mineral interactions by colloidal probe atomic force microscopy, Int. Miner. Proc. Congress, Moscow, 2018. P. 1384–1391.
- 2. Кондратьев С. А. Обоснование механизма работы физически сорбированного собирателя в элементарном акте флотации // ФТПРПИ. — 2021. — № 1. — С. 118–136.
- Кондратьев С. А. Подходы к выбору флотационных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. 2022. № 5. — С. 109–124.
- 4. Albijanic B., Ozdemir O., Nguyen A. V., and Bradshaw D. A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in flotation separation of particles, Adv. Colloid Interface Sci., 2010, Vol. 159, Issue 1. P. 1−21.
- 5. Kulkarni R. D. and Somasundaran P. Kinetics of oleate adsorption at the liquid/air interface and its role in hematite flotation, AIChE Symposium Series, 1975, Vol. 71, No. 150. P. 124–133.
- Pugh R. and Stenius P. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector, Int. J. Miner. Proc., 1985, Vol. 15. — P. 193–218.
- Somasundaran P. The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation, Int. J. Miner. Proc., 1976, Vol. 3. — P. 35–40.
- 8. Yu F., Wang Y., Zhang L., and Zhu G. Role of oleic acid ionic-molecular complexes in the flotation of spodumene, Miner. Eng., 2015, Vol. 71. P. 7–12.
- Finch J. A. and Smith G. W. Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions, J. Colloid Interface Sci., 1973, Vol. 45, No. 1. — P. 81–91.
- 10. Paiva P. R. P., Monte M. B. M., Simão R. A., and Gaspar J. C. In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface, Miner. Eng., 2011, Vol. 24. P. 387–395.
- Mielczarski J. A., Cases J. M., Bouquet E., Barres O., and Delon J. F. Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection, Langmuir, 1993, Vol. 9. — P. 2370–2382.

- 12. Zhou F., Yan C., Wang H., Sun Q., Wang Q., and Alshameri A. Flotation behavior of four C18 hydroxamic acids as collectors of rhodochrosite, Miner. Eng., 2015, Vol. 78. P. 15–20.
- 13. Fuerstenau M. S., Rice D. A., Somasundaran P., and Fuerstenau D. W. Metal ion hydrolysis and surface charge in beryl flotation, AIME Transactions, 1965, Vol. 241. P. 381–391.
- 14. Tian M., Zhang C., Han H., Liu R., Gao Z., Chen P., Wang L., Li Y., Ji B., Hua Y., and Sun W. Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe (III) ions on its adsorption on cassiterite surface, Miner. Eng., 2018, Vol. 127. P. 32–41.
- **15.** Zhu H., Qin W., Chen C., and Liu R. Interactions between sodium oleate and polyoxyethylene ether and the application in the low-temperature flotation of scheelite at 283 K, J. Surfact Deterg., 2016. DOI:10.1007/s11743-016-1864-1.
- Chen C., Zhu H., Sun W., Hu Y., Qin W., and Liu R. Synergetic effect of the mixed anionic/non-ionic collectors in low temperature flotation of scheelite, Minerals, 2017, Vol. 7. P. 87–95.
- Bu Y., Liu R., Sun W., and Hu Y. Synergistic mechanism between SDBS and oleic acid in anionic flotation of rhodochrosite, Int. J. Miner., Metallurgy, and Materials, 2015, Vol. 22, No. 5. — P. 447–452.
- 18. Jiang H., Ji W., Yang Q., Xu L., Zhao C., and Hu Y. Synergistic adsorption and flotation of new mixed cationic/nonionic collectors on muscovite, Minerals, 2017, Vol. 7, No. 74.
- **19.** Valdiviezo E. and Oliveira J. F. Synergism in aqueous solutions of surfactant mixtures and its effect on the hydrophobicity of mineral surfaces, Miner. Eng., 1993, Vol. 6, No. 6. P. 655–661.
- **20.** O'Brien R. N., Feher A. I., and Leja J. Interferometric and hydrodynamic flow profiles produced in water by a spreading monolayer, J. Colloid Interface Sci., 1975, Vol. 51, No. 3. P. 366–372.
- O'Brien R. N., Feher A. I., and Leja J. Spreading of monolayers at the air-water interface. II. Spreading speeds for alcohols, acids, esters, sulphonates, amines, quaternary ammonium ions, and some binary mixtures, J. Colloid Interface Sci., 1976, Vol. 56, No. 3. P. 474–482.
- Dussaud A. D., Matar O. K., and Troian S. M. Spreading characteristics of an insoluble surfactant film on a thin liquid layer: comparison between theory and experiment, J. Fluid Mech., 2005, Vol. 544. — P. 23-51.
- **23.** Полькин С. И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. М.: Недра, 1987. 428 с.
- **24.** Moon K. S. and Fuerstenau D. W. Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene (LiAl[SiO₃]₂) from other aluminosilicates, Int. J. Miner. Proc., 2003, Vol. 72. P. 11–24.
- **25.** Nguyen A. V., Schulze H. J., and Ralston J. Elementary steps in particle bubble attachment, Int. J. Miner. Proc., 1997, Vol. 51. P. 183–195.
- **26.** Hyunsun Do. Development of a turbulent flotation model from first principles. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia polytechnic institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in engineering mechanics, Blacksburg, Virginia, 2010. 117 p.
- Finch J. A. and Smith G. W. Bubble-solid attachment as a function of bubble surface tension, Canadian Metallurgical Quarterly, 1975, Vol. 14, Issue 1. — P. 47–51.
- 28. Drelich J. and Miller J. D. Spreading kinetics for low viscosity n-alkanes on a water surface as recorded by the high-speed video system, Annales universitatis Mariae Curie, Skłodowska Lublin, Polonia, 2000, Vol. LIV/LV, No. 7. — P. 105–115.

Поступила в редакцию 16/V 2023 После доработки 25/VI 2023 Принята к публикации 30/VI 2023