



**АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ СОЧЕТАНИЯ РЕАГЕНТОВ  
ПРИ ФЛОТАЦИИ НЕСУЛЬФИДНЫХ РУД**

**Д. В. Семьянова**

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

Представлен краткий аналитический обзор статей, рассматривающих флотацию минералов с использованием сочетания реагентов. Отмечено, что основное внимание авторов работ направлено на изучение действия сочетания собирателей на границе раздела минерал – жидкость. Показано, что один из реагентов или ассоциаты, образующиеся в результате их совместного действия, обладая поверхностной активностью, могут выполнять функцию десорбируемой формы сорбции и способствовать сокращению времени индукции при формировании флотационного комплекса.

*Флотация, сочетание реагентов, синергетический эффект, физическая форма сорбции*

**ANALYSIS OF THE APPLICATION OF REAGENT COMBINATION  
IN THE FLOTATION OF NON-SULFIDE ORE**

**D. V. Semyanova**

*Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
E-mail: d.semjanova@yandex.ru, Krasny prospect 54, Novosibirsk, 630091, Russia*

A brief review of articles on the flotation of minerals using a combination of reagents is presented. It is noted that the main attention of the authors is aimed at studying the effect of the combination of collectors at the mineral-liquid interface. It was shown that one of the reagents or associates formed as a result of their joint action, possessing surface activity, can serve as a desorbed form of sorption and help reduce the induction time during the formation of a flotation complex.

*Flotation, combination of reagents, synergetic effect, physical sorption form*

Результаты многочисленных исследований [1 – 7] подтверждают перспективность использования сочетания реагентов во флотации по сравнению с индивидуальным его применением. Комбинации реагентов-собирателей используются при флотации сульфидных и несульфидных минералов. Применяется сочетание различных реагентов, в том числе ионогенных и неионогенных, анионных и катионных собирателей и др. Выделяют три положительных эффекта от использования смеси реагентов: повышение извлечения, улучшение адсорбции основного собирателя на минеральной поверхности и повышение селективности адсорбции [1]. Таким образом, речь, как правило, идет о действии реагентов на границе раздела минерал – жидкость, при этом недостаточное внимание уделяется действию реагента на границе раздела газ – жидкость.

В работе [2] исследовалась флотация родохрозита олеиновой кислотой и додецилбензолсульфонатом. Эксперименты показали, что использование сочетания указанных собирателей повышает эффективность флотации по сравнению с применением олеиновой кислоты: извлечение полезного компонента при флотации смесью составило более 90 %, при флотации олеиновой кислотой — около 70 %. Авторы полагают, что смеси указанных реагентов соадсорбируются на минеральной поверхности, что способствует повышению флотационных свойств.

В [3] предложено для повышения селективности действия карбоксильных собирателей использовать их в сочетании с дифильными соединениями, имеющими в составе молекулы длинный углеводородный радикал и группировки с высокой электронной плотностью. Авторы полагают, что применение сочетания основного собирателя с дополнительным реагентом позволяет осуществить увеличение вклада водородной связи при взаимодействии с флотируемые минералами по сравнению с действием индивидуального карбоксильного собирателя, что приводит к увеличению разницы в энергии ее закрепления на разделяемых минералах, а значит к повышению селективности их разделения. В результате взаимодействия основного реагента с дополнительным реагентом (реагентом вторичного действия) на молекулярной поверхности образуются ассоциаты, которые повышают гидрофобность минеральной поверхности больше, чем исходный карбоксильный собиратель, в результате чего возрастает эффективность флотации.

В работе [4] приведены результаты экспериментов по флотационному разделению шеелит-сульфидных руд, в составе которых содержатся кальциевые минералы — шеелит, кальцит, апатит, флюорит. На основании данных ИК-спектроскопии, изотерм адсорбции установлено образование в поверхностном слое шеелита межмолекулярных ассоциатов, связанных водородной связью олеат натрия: изододециловый спирт, что способствует утончению приграничного слоя воды и повышению эффективности флотации. На кальците высшие изоспирты, напротив, снижают вероятность закрепления олеата в молекулярной форме. В присутствии изоспиртов происходит селективное агрегирование частиц мономинеральной фракции шеелита друг с другом, повышение извлечения шеелита в 3 раза, апатита и кальцита — в 1.4–1.1 раза.

Работа [1] также направлена на изучение повышения селективности разделения кальций-содержащих минералов (кальцита, франколита, флюорита и гипса) с использованием смеси собирателей, состоящей из неионогенного и анионного реагентов. Показано, что адсорбция ионогенного ПАВ повышается в присутствии неионогенного ПАВ из-за гидрофобных взаимодействий углеводородной цепи и уменьшения электростатического отталкивания между ионными группами молекул, которые защищены друг от друга молекулами неионогенного ПАВ.

В [5] флотационные эксперименты проводились на флюорите в трубке Халлимонда. Сравнивались результаты флотации с использованием одного реагента: саркозината натрия, додеcanoата натрия и додециламмония хлорида; а также смеси собирателей: саркозината натрия с додециламмоний хлоридом и додеcanoата натрия с додециламмоний хлоридом. При концентрации саркозината натрия равной  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л было достигнуто извлечение флюорита в 60 %. Использование саркозината натрия при той же концентрации, но в сочетании с додециламмоний хлоридом в соотношении 60:40 повысило извлечение флюорита до 90 %. При объяснении полученного результата авторы ссылаются на работу Schubert and Schneider, где эффект смеси ионогенного и неионогенного собирателей объясняется их соадсорбцией с формированием смешанного слоя, который повышает адсорбционную плотность неполярных групп в пределах адсорбционного слоя, а также уменьшает силы отталкивания ионных групп собирателя. В итоге это приводит к улучшению ассоциации неионогенных групп введенного дополнительно реагента с ионогенными группами первого реагента и способствует повышению гидрофобности. Авторы полагают, что повышение извлечения при использовании саркозината натрия в сочетании с додециламмоний хлоридом обусловлено синергетическим эффектом. Расстояние между химически закрепленными на минеральной поверхности солидофильными группами саркозината больше из-за структуры молекул. Это обеспечивает достаточное место для дополнительной адсорбции второго собирателя (амин) в адсорбционном слое. В результате ассоциация неполярных групп значительно улучшается, что приводит к повышению гидрофобизации.

Эксперименты в [6] проводились с применением таких сочетаний реагентов как олеат натрия и цетилтриметиламмония бромид; олеат натрия и этил ксантогенат калия. Минералы — флюорит, кальцит, пирит и золото. Установлено, что совместное использование реагентов — олеата натрия и цетилтриметиламмония бромида при флотации флюорита и кальцита рН 8.0 повышает гидрофобность поверхности и приводит к большему контактному углу.

Авторами [7] была проведена флотация смитсонита смесью катионного и анионного реагентов: Агмас С (соль амина) и амиловый ксантогенат натрия. Определено оптимальное соотношение смеси собирателей 8 : 1 при рН 11, при котором достигается 64 % извлечение цинка при содержании в 31 %. Предполагается, что после адсорбции Агмас С ксантогенат может адсорбироваться как соадсорбционный комплекс или диксантогенид, нейтральный и гидрофобный димер, посредством сил Ван-дер-Ваальса с углеводородной цепью ранее адсорбированного Агмас С, а это может увеличить силу собирателя и уменьшить селективность.

**Обсуждение.** Исследователи [5, 6] полагают, что положительный эффект при флотации сочетанием реагентов-собирателей связан с их соадсорбцией на минеральной поверхности, повышением плотности сорбции и гидрофобности. Известно, что иногда для флотации достаточно  $\sim 1 \div 3$  % монослоя [8] и повышение флотационного извлечения не находится в прямой зависимости от плотности сорбции собирателя на минеральной поверхности.

Ранее в [9] было показано, что для успешной флотации необходимо, закрепление реагента-собирателя на минеральной поверхности химически и физически. Основной функцией физической десорбируемой формы сорбции собирателя является сокращение времени индукции при образовании флотационного комплекса. Физическая десорбируемая форма сорбции может быть представлена различными соединениями — ионно-молекулярными ассоциатами, молекулами. Собирательная способность десорбируемых форм реагента характеризуется его поверхностными параметрами — скоростью растекания и поверхностным давлением. При флотации сочетанием реагентов функцию физической формы сорбции, активной на границе газ–жидкость, может выполнять один из реагентов или ассоциаты, образующиеся в результате взаимодействия двух реагентов. Например, согласно [3], в результате взаимодействия основного реагента и реагента вторичного действия, формируются ассоциаты, которые рассматриваются как соединения, повышающие гидрофобность. Авторами показано, что изменение строения реагента вторичного действия приводит к изменению гидрофобности таких ассоциатов. В работе [10] приведены результаты исследований, согласно которым изменение строения углеводородного фрагмента реагента влияет на его поверхностные свойства и изменения коррелируют с флотационной активностью реагентов. В [4] отмечено, что межмолекулярные ассоциаты, формирующиеся при использовании олеата натрия и изододецилового спирта способствуют утончению приграничного слоя воды и повышению эффективности флотации. Следовательно, можно предполагать, что функция формируемых ассоциатов заключается не только в действии на границе минерал–жидкость, но и в проявлении активности на границе раздела газ–жидкость.

В работе [11] проведены эксперименты по флотации свинцово-цинковой руды Горевского месторождения. В качестве реагентов применяли бутиловый ксантогенат в сочетании с угольным реагентом Флотеком и октиловым спиртом в различном соотношении. Установлено, что использование ксантогената (5 г/т) и октилового спирта (100 г/т) увеличило извлечение металлов до 65.7 % свинца и 25.9 % цинка. Изменение соотношения указанных компонентов, а именно, увеличение расхода октилового спирта до 500 г/т приводит к снижению извлечения металлов, как и использование ксантогената без дополнительного реагента. Автор полагает, что использование повышенных концентраций поверхностно-активных веществ приводит к уменьшению поверхностного натяжения пузырьков, в результате чего снижаются скорость растекания пленки ПАВ, десорбированных с минерала на границу раздела газ–жидкость и показатели

флотации. Применение сочетания собирателей ксантогената и Флотэк увеличило извлечение свинца до 79.9 %, а цинка — до 66.3 %. Флотэк ввиду своей низкой растворимости закрепляется на минеральной поверхности в форме микрокапель и выполняет функцию физической десорбируемой формы сорбции реагента.

В работе [12] отмечено, что синергетический эффект при использовании сочетания реагентов проявляется не только на границе минерал–жидкость, но и на границе раздела газ–жидкость. Показано, что сочетание реагентов приводит к большему снижению поверхностного натяжения раствора, чем при использовании одного реагента. Кроме того, значения критической концентрации мицеллообразования смеси ниже, чем в случае использования одного реагента.

Эксперименты по определению поверхностного натяжения показали наличие синергетического эффекта на границе раздела газ–жидкость в работе [6], так, введение цетилтриметиламмония бромида в раствор олеата натрия снижает поверхностное натяжение сильнее, чем введение цетилтриметиламмония бромида в чистую воду.

Таким образом, можно предполагать, что при использовании сочетания собирателей, дополнительный реагент или соединения, которые формируются при взаимодействии основного реагента с дополнительным, выполняют функцию физической десорбируемой формы собирателя, т. е. закрепляясь на предварительно гидрофобизированной реагентом минеральной поверхности, переходят на границу раздела газ–жидкость и растекаясь по ней, способствуют удалению прослойки жидкости, заключенной между минеральной частицей и пузырьком воздуха.

#### ВЫВОДЫ

Выполнен анализ ряда работ отечественных и зарубежных исследователей, в которых рассмотрены результаты экспериментов по флотации различных руд с использованием сочетания реагентов. Показана перспективность дальнейшего исследования механизма действия сочетания реагентов с учетом ранее предложенного и изученного механизма работы физической десорбируемой формы сорбции реагента, активной на границе раздела газ–жидкость.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Filippova I. V., Filippov L. O., Duverger A., and Severov V. V.** Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH, *Minerals Engineering*, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.009>.
2. **Young-jie Bu, Run-qing Liu, and Yue-hua Hu.** Synergistic mechanism between SDBS and oleic acid in anionic flotation of rhodochrosite, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015, vol. 22, no. 5, pp. 447–452.
3. **Kurkov A. V., Sherbakova S. N., Gorokhov I. N., and Pastukhova I. V.** The use of organophosphorus compounds as additional reagents in the flotation of non-sulfide ores, *Miner week, Moscow, MSMU*, 1998, pp. 113–118. (in Russia) [Курков А. В., Щербакова С. Н., Горохов И. Н., Пастухова И. В. Применение фосфоорганических соединений в качестве дополнительных реагентов при флотации несulfидных руд // Неделя горняка-98: материалы Междунар. науч. конф. — М.: МГГУ, 1998. — С. 113–118.]
4. **Shepeta E. D., Ignatkina V. A., and Samatova L. A.** The use of a composition of an ionic collector of sodium oleate and a low-polar compound of isodecyl alcohol in the flotation of scheelite ores, *Modern problems of complex processing of hard-to-concentrate ores and industrial raw materials*, 2017, pp. 151–154. (in Russia) [Шепета Е. Д., Игнаткина В. А., Саматова Л. А. Применение композиции ионогенного собирателя олеата натрия и малополярного соединения изодецилового спирта при флотации шеелитовых руд // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения-2017): материалы Междунар. науч. конф. — Красноярск: СибФУ, 2017. — С. 151–154.]

5. **Helbig C., Baldauf H., Mahnke J., Stockelhuber K. W., and Schuize H. J.** Investigation of Langmuir monofilms and flotation experiments with anionic/cationic collector mixtures, *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 53(3), pp. 135–144.
6. **Valdiviezo E. and Oliveira J. F.** Synergism in aqueous solutions of surfactant mixtures and its effect on the hydrophobicity of mineral surfaces, *Minerals Engineering*, 1993, vol. 6, no. 6, pp. 655–661.
7. **Ejtemaei M., Irannajad M., and Gharabaghi M.** Influence of important factors on flotation of zinc oxide mineral using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors, *Minerals Engineering*, 2011, vol. 24, pp. 1402–1408.
8. **Takeda S. and Usui S.** Adsorption of dodecylammonium ion on quartz in relation to its flotation, *Colloids and Surfaces*, 1987, vol. 23, issues 1-2, pp. 15–28.
9. **Kondratyev S. A. and Semyanova D. V.** A revisit of selection the efficiency criterion for flotation reagents of fatty acids class, *Eurasian Mining*, 2017, no. 1, pp. 24–29.
10. **Kondratyev S. A. and Semyanova D. V.** Relation between hydrocarbon radical structure and collecting abilities of flotation agent, *Journal of Mining Science*, 2018, vol. 54, no. 6, pp. 1024–1034. (in Russia) [**Кондратьев С. А., Семьянова Д. В.** Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами // ФТПРПИ. — 2018. — № 6. — С. 161–173.]
11. **Konovalev I. A.** The effect of physically sorbed forms of reagents on lead-zinc ore flotation indices, Novosibirsk, 2020, pp. 250–259. (in Russia) [**Коновалов И. А.** Влияние физически сорбируемых форм реагентов на показатели флотации свинцово-цинковой руды // Обогащение рудных и нерудных материалов. Технологии обогащения: материалы Междунар. науч.-практ. конф., 2020, С. 250–259].
12. **Rao K. H. and Forssberg K. S. E.** Mixed collector systems in flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 1997, vol. 51, pp. 67–79.