

УДК 622.83:621.271

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОТАЦИИ НЕСУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ  
КАТИОННЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ**

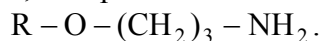
**С. А. Кондратьев, Д. В. Семьянова**

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

На основе анализа сведений о флотации кварца, барита, гематита и корунда катионными реагентами (аминами) показана недостаточность применения термодинамического подхода для объяснения результатов флотации образованием одной формы сорбции по ионно-электростатическому механизму. Обсуждается применимость гипотезы, согласно которой при низких значениях pH собирательная способность реагента связана с закреплением в сорбционном слое ионной формы реагента по гидрофобному механизму. В щелочной области pH собирательная сила обусловлена образованием и осаждением в сорбционном слое минерала ионно-молекулярных ассоциатов. Данные формы сорбции закрепляются на предварительно гидрофобизированной по ионно-электростатическому механизму минеральной поверхности. Они обладают активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость” и при прорыве прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, способны переходить на указанную границу. Согласно гипотезе, возникает неравномерность поверхностного натяжения жидкости в прослойке и появляется поверхностная сила, снимающая кинетическое ограничение образованию флотационного агрегата. Аналитический обзор накопленных экспериментальных данных по применению катионных реагентов подтверждает предложенную гипотезу. Даны разъяснения о причине нарушения корреляционной связи поверхностного давления с собирательной способностью для начальных условий флотации.

*Флотация, катионный реагент, ионно-молекулярные ассоциаты, поверхностное давление, собирательная активность*

**Состояние вопроса.** Первичные алифатические амины, их ацетат и гидрохлорид соли использовались в ранний период развития катионной флотации. Их свойства и собирательная способность хорошо изучены. В последнее время развитие катионной флотации связывают с применением первичных эфираминов, содержащих ковалентную связь C – O:



В настоящей статье рассматриваются алифатические амины, так как анализ работы катионных реагентов, их собирательной способности, селективности действия может быть выполнен и понят только на примере наиболее изученного гомологического ряда аминов.

В [1 – 3] изучалась зависимость собирательной способности алкиламинов от длины углеводородного фрагмента. В [1] исследована флотируемость кварца методом вакуумной флотации с использованием ряда (от октиламин ацетата до октадециламин ацетата) катионных реагентов. Установлены условия начала флотации кварца: необходимая концентрация реагента, длина углеводородной цепи и pH системы. Показано, что с увеличением длины углеводородного радикала и pH системы требуемая концентрация реагента снижается.

Флотация кварца аминами с длиной углеводородной цепи от 4 до 18 атомов углерода выполнена в [2]. Флотация проводилась в трубке Халлимонта при изменении pH от 6 до 7. Результаты работы показали, что концентрация катионного реагента, необходимая для флотации кварца, систематически уменьшается с увеличением длины углеводородного фрагмента. Влияние длины углеводородного радикала на собирательную способность авторы работы объяснили образованием ассоциатов хемимицелл на минеральной поверхности. При концентрациях реагента, превышающих концентрацию начала образования хемимицелл, зависимость собирательной активности от длины углеводородного радикала, по мнению авторов, обусловлена силами когезии между углеводородными фрагментами и дополнительной гидрофобизацией минеральной поверхности. К одной из первых работ, где обсуждалась возможность образования на минеральной поверхности хемимицелл, можно отнести работу [3]. Авторы представляют их в виде больших поливалентных катионов, возможно ассоциированных с молекулами додециламин ацетата.

Согласно модели Gaudin–Fuerstenau–Somasundaran, катионы аминов адсорбируются на отрицательно заряженную поверхность по ионно-электростатическому механизму из раствора с концентрацией реагента, уступающей критической концентрации мицеллообразования. На минеральной поверхности формируются 2D агрегаты, получившие название хемимицеллы. Во всех указанных работах отмечается, что контроль сорбции реагента в катионной форме осуществляется знаком и величиной заряда минеральной поверхности.

Зависимость флотуемости минералов от длины углеводородного фрагмента наблюдается также при низких концентрациях реагента, значительно меньших начала образования хемимицелл. В [4] указанную зависимость связали с адсорбцией реагента пузырьками газа и возможностью перехода поверхностно-активных форм реагента на минеральную поверхность в момент образования флотационного агрегата [4]. Увеличение длины углеводородного фрагмента приводит к повышению сорбции реагента пузырьками и при низких концентрациях. В момент образования флотационного контакта реагент с пузырька переходит на минерал и снижает поверхностное натяжение на образовавшейся границе “минерал–газ”. Низкое поверхностное натяжение на границе способствует расширению “сухого” пятна на минерале и формированию устойчивого контакта.

На переход реагента с пузырьков газа на минеральную поверхность, как на вероятную причину зависимости собирательной способности от длины углеводородной цепи, указывается и в более поздних работах [5, 6].

Влияние pH на флотуемость кварца аминами изучена в [7, 8]. Установлена зависимость плотности сорбции додециламин ацетата, краевого угла и  $\zeta$ -потенциала кварца от pH раствора [7]. Показано, что с увеличением pH наблюдается рост указанных параметров. Максимальные значения двух первых параметров приходятся на область pH 8–11, а  $\zeta$ -потенциал приближается к нулю.

В [8] изучалась флотуемость кварца додециламином. Сопоставлялись объемная концентрация реагента, плотность его сорбции и флотуемость минерала в кислой и щелочной областях pH. Показано, что в области pH 5.0 достаточно несколько процентов (~1–3%) условного монослоя сорбции додециламин ацетата кварцем для полного его извлечения. Требуемая объемная концентрация реагента в этом случае составила  $4 \cdot 10^{-4}$  М. Повышение pH до 9.8 в условиях ~10-кратного снижения объемной концентрации ( $4 \cdot 10^{-5}$  М) привело к увеличению плотности сорбции реагента до величины, превышающей емкость условного монослоя, и полному извлечению минерала в концентрат.

Достаточность низкой плотности сорбции реагента (~ 5 % условного монослоя додециламина) для 95 % извлечения кварца в пенный продукт подтверждена в [9]. Изотермы адсорбции получены в области рН 6–7. Определено, что для формирования монослоя адсорбированного додециламина необходима концентрация реагента, соответствующая объемной концентрации образования мицелл. Полимолекулярная адсорбция возникает до завершения формирования монослойного покрытия минерала.

Различие в условиях флотации кварца гексиламин ацетатом и додециламин ацетатом из искусственной смеси с гематитом при рН 9.8 изучалось в [10]. Экспериментально показана возможность высокого извлечения кварца и гематита додециламин ацетатом. Селективное выделение кварца из смеси минералов возможно только при использовании более слабого гексиламин ацетата. Таким образом, реагент с более короткой углеводородной цепью и соответственно обладающий меньшей собирательной способностью сильнее проявляет селективные свойства.

В последние годы внимание многих исследователей привлекает задача раскрытия связи между поверхностным давлением пленки алкиламинов на границе раздела “газ–жидкость” и их собирательными свойствами. В [11] экспериментально определялось поверхностное натяжение раствора додециламина в зависимости от рН. Установлено, что заметная активность по отношению к границе раздела “газ–жидкость” проявляется в диапазоне рН 8–11, а максимальная скорость понижения поверхностного натяжения раствора отмечена для рН 9.85 (рис. 1). В указанном диапазоне наблюдается и максимальная концентрация ионно-молекулярных ассоциатов реагента  $x(\text{RNH}_3^+)$ ,  $y(\text{RNH}_2)$  [12].

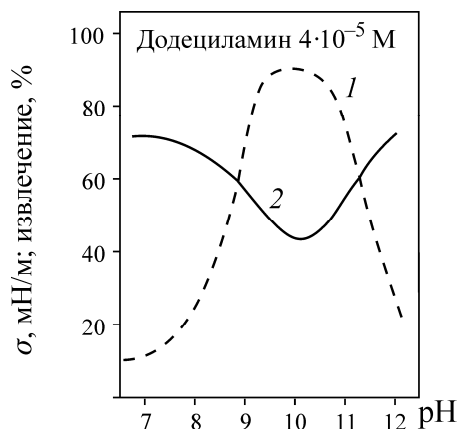


Рис. 1. Флотация кварца додециламином в зависимости от рН: 1 — извлечение; 2 — поверхностное натяжение

В [11] активность различных форм реагента по отношению к границе раздела “газ–жидкость” сопоставлена с собирательными свойствами додециламина (рис. 1). Для оценки собирательной активности додециламина использованы результаты работы [7] по флотации кварца. Сопоставление показало, что в одной и той же области рН 8–11 наблюдается рост извлечения минерала и резкое понижение поверхностного натяжения раствора. Максимальное извлечение достигнуто в области рН 9.85–10.5. Повышение рН > 11 привело к быстрому падению флотиремости кварца, что связано с уменьшением концентрации катионной формы реагента, ионно-молекулярных ассоциатов и с перезарядкой минеральной поверхности. Сделан вывод, что флотоактивность минерала возрастает при адсорбции на извлекаемом минерале активных по отношению к границе раздела “газ–жидкость” ионно-молекулярных ассоциатов и использовании “свежих” пузырьков с высоким поверхностным натяжением. Согласно [12–14], в области рН 8–11 присутствуют молекулы и катионы реагента, формируются ион-молекулярные ассо-

циаты  $x(\text{RNH}_3^+)$ ,  $y(\text{RNH}_2)$ . Ассоциаты гидрофобизируют минерал, а положительный эффект от высокого поверхностного натяжения  $\sigma_{L-V}$  “свежих” пузырьков связан с отрицательным значением коэффициента растекания  $S_{L-S} = \sigma_{S-V} - \sigma_{S-L} - \sigma_{L-V}$  [11].

Данный механизм не согласуется с моделью, предложенной в [4] и предусматривающей первоначальную сорбцию реагента на пузырек, переход поверхностно-активных форм реагента на границу раздела “твердое – газ” и понижение поверхностного натяжения на ней.

Исследование флотации кварца рядом аминов с параллельным определением электрокинетического потенциала минерала и пузырьков газа, поверхностного давления пленки реагента выполнено в [15]. Флотацию осуществляли в трубке Халлимонда, в качестве реагентов-собираателей использовались: *n*-додециламин  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ , *n*-октиламин  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , 1.5-диметилгексиламин  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ , *n*-гексадециламин  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ , *N,N*-диметил-*n*-додециламин  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Флотацию проводили азотом в течение 10 с. Поверхностное давление определяли как разность поверхностных натяжений воды и раствора амина. Для исключения влияния на поверхностное натяжение раствора адсорбции амина кварцем указанная величина определялась после кондиционирования пульпы.

На рис. 2 приводится характерная зависимость извлечения кварца от молярной концентрации реагента при значениях pH, равных 8.0 и 10.0 [15]. Флотируемость минерала сопоставлена с изменениями поверхностного давления реагента и  $\zeta$ -потенциала минеральных частиц, полученных при тех же значениях pH. Прослеживается общая для всех реагентов и четко выраженная зависимость флотируемости кварца от поверхностного давления при обоих значениях pH раствора. В узкой области концентраций додециламина извлечение минерала и поверхностное давление резко возрастают.

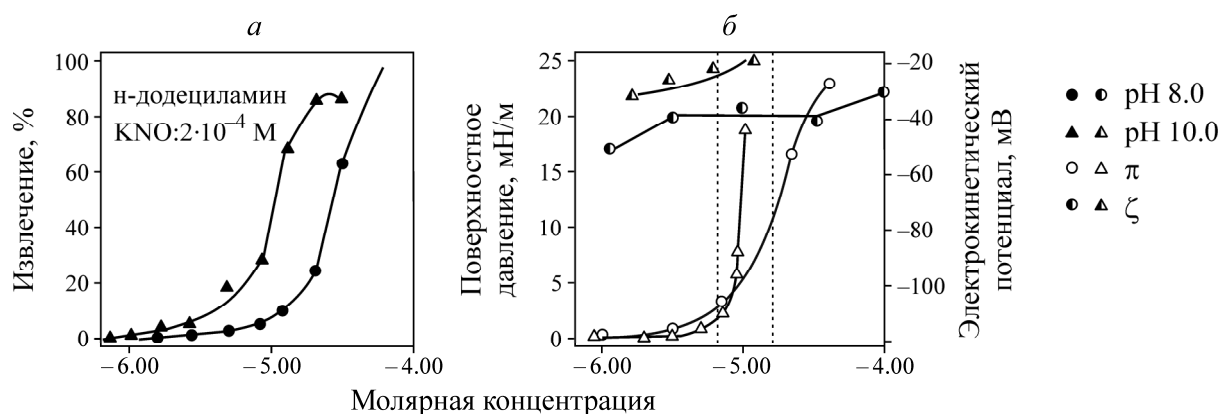


Рис. 2. Извлечение кварца (а), поверхностное давление  $\pi_0$  и электрокинетический потенциал  $\zeta$  (б) в зависимости от молярной концентрации *n*-додециламина при pH раствора 8.0 и 10.0 и добавлении  $\text{KNO}_3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$  М [15]

В области низких концентраций реагенты, имеющие различную длину углеводородной цепи, имеют существенно различающиеся поверхностные давления начала флотации (таблица). Например, для критической концентрации реагента (начало флотации) поверхностное давление составило для *n*-додециламина 11 и 1.4 мН/м при pH 8.0 и 10.0 соответственно. Для реагента  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , обладающего большей растворимостью, поверхностное давление 3.5 и 11.25 мН/м при pH 8.0 и 10.0 соответственно. Для начала флотации кварца додециламином при pH 8 потребовалась увеличенная концентрация реагента ( $1.58 \cdot 10^{-5}$  М).

Реагент	pH	Критическая концентрация флотации, М	$\pi_0$ , мН/м	$\zeta$ , мВ
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$	8.0	$1.58 \cdot 10^{-5}$	11.0	-38.4
	10.0	$5.89 \cdot 10^{-6}$	1.4	-24.3
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	8.0	$7.76 \cdot 10^{-5}$	3.5	-53.8
	10.0	$3.98 \cdot 10^{-5}$	11.25	-52.3
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	8.0	$2.00 \cdot 10^{-4}$	9.50	-57.6
	10.0	—		
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$	8.0	$8.51 \cdot 10^{-7}$	1.63	-42.0
	10.0	$9.44 \cdot 10^{-7}$	< 0.50	-50.0

Аналогичные закономерности влияния длины углеводородной цепи, pH флотационной системы и поверхностного давления на флотируемость катионные реагенты проявляют и в отношении других минералов. В [5] приводятся сведения по флотации корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) хлоридом додециламмония. Значение pH точки нулевого заряда минерала составляет 9.1 (рис. 3). Максимальное извлечение корунда наблюдается в районе pH  $\sim 10.5$ , т. е. в области наиболее высокого поверхностного давления реагента [5].

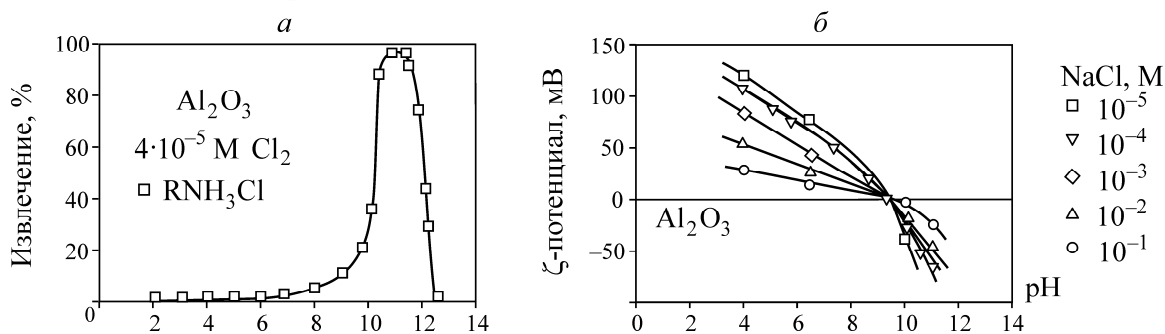


Рис. 3. Извлечение (а) и  $\zeta$ -потенциал (б) корунда в зависимости от pH раствора; концентрация хлорида додециламмония  $4 \cdot 10^{-5}$  М [5]

Снижение pH раствора до 9 и менее приводит к перезарядке поверхности минерала и созданию условий, неблагоприятных для ионно-электростатического взаимодействия, что вызывает резкое падение флотируемости. Повышение pH раствора до 11 и более сохраняет условия, благоприятные для ионно-электростатического взаимодействия, но флотируемость корунда, тем не менее, снижается.

В [16] исследована флотируемость барита уксуснокислым додециламином. Дано экспериментальное подтверждение неоднозначности зависимости “извлечение – краевой угол” для различных pH раствора. Извлечения 90 и 20 % получены при одинаковом значении краевого угла  $\theta = 43^\circ$ , но при различных значениях pH: 6.0 и 10.5 и концентрациях реагента:  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $1.4 \cdot 10^{-6}$  г-экв/л соответственно. Значение pH точки нулевого заряда минерала составило 3.7, в обоих случаях выполнения эксперимента минерал имел отрицательный заряд [16]. Повышение концентрации реагента до  $1.3 \cdot 10^{-5}$  г-экв/л привело к 90 % извлечению минерала и для pH раствора 10.5. Полученные результаты достаточно близки к таковым по флотации кварца [8].

В работе [17] выполнена флотация шеелита и кальцита додециламином. Установлено, что при снижении pH менее 10 извлечение шеелита резко падает. Поскольку  $\zeta$ -потенциал шеелита практически не зависит от pH, авторы предположили, что для флотации необходимы два типа сорбции реагента: закрепление его в катионной и неионизированной формах. Показано, что неионизированную форму собирателя — молекулы амина — можно заменить другим длинноцепочечным реагентом. Высокое извлечение может быть получено, например, при использовании

додеканола. Область рН флотуемости минерала увеличится до 7. При использовании в качестве флотационного реагента хлорида триметилдодециламмония, имеющего только ионизированную форму в растворе, достигнуто извлечение около 80 %. Расход реагента в данном случае составил  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Дополнительное использование додеканола улучшило результаты флотации, но незначительно. Отмечено, что две характеристики отличают первичные амины от четвертичных: бóльший размер функциональной группы и возможность формирования водородных связей. Согласно [14], большой размер триметилдодециламмония препятствует образованию ионно-молекулярных ассоциатов.

На возможность сорбции части реагента в недиссоциированном виде указывается в работе [18]. Экспериментально доказано, что часть адсорбированного алкиламина на карбонатфторопатите может быть заменена, например, керосином. Скорость флотации при этом увеличивается в 5 раз. Применение керосина не увеличивает сорбцию амина, и керосин не адсорбируется в больших пропорциях, чем амин. Подчеркивается важность первичной сорбции амина на минеральной поверхности.

Цель работы заключается в раскрытии механизма действия ионизированных и ионно-молекулярных форм сорбции катионных собирателей в образовании флотационного агрегата и имеющих небольшую энергию гидрофобного взаимодействия с углеводородными фрагментами первично закрепившегося по ионно-электростатическому механизму реагента.

**Механизм работы реагента.** Описание механизма работы физически сорбированных форм карбоновых кислот приведено в [19, 20]. Для катионных реагентов аналогично можно предположить, что до столкновения извлекаемого минерала с пузырьком газа закрепившиеся по гидрофобному механизму формы реагента (катионы, молекулы, ионно-молекулярные ассоциаты) находятся на предварительно гидрофобизированной минеральной поверхности. Предварительная гидрофобизация осуществляется катионной формой реагента в основном за счет ионно-электростатического взаимодействия. В кислой и нейтральной областях рН часть ионной формы реагента дополнительно закрепляется в сорбционном слое силами гидрофобного взаимодействия. В щелочной области рН в сорбционном слое минерала дополнительно выделяются молекулы и ионно-молекулярные ассоциаты. Катионы, молекулы, ионно-молекулярные ассоциаты, закрепившиеся в сорбционном слое в результате гидрофобного взаимодействия, являются десорбируемыми формами реагента в том смысле, что могут переходить на границу раздела “газ–жидкость”. При столкновении частицы с пузырьком в момент прорыва прослойки воды происходит растекание десорбируемых форм по указанной границе раздела под действием силы, обусловленной поверхностным давлением. Растекание осуществляется первоначально по поверхности мениска, образовавшегося при локальном прорыве прослойки, а затем по поверхности пузырька. Десорбируемые формы реагента увлекают в свое движение жидкость, содержащуюся в прослойке. Таким образом, поверхностный поток десорбируемых форм катионного реагента удаляет жидкость из прослойки и снимает кинетическое ограничение образованию флотационного агрегата. Формы реагента, более активные по отношению к границе раздела “газ–жидкость”, сильнее понижают поверхностное натяжение и создают высокое локальное поверхностное давление. Поэтому реагент, в большей степени понижающий поверхностное натяжение раствора, будет активнее проявлять свои собирательные свойства.

Поверхностное давление зависит и от поверхностного натяжения пузырьков; максимальное давление достигается в отсутствии на пузырьках дифильных органических молекул или ионов. Сочетание этих двух факторов создает высокое поверхностное давление  $\pi_0 = \sigma_{L-V} - \sigma_{\min}$ , где  $\sigma_{L-V}$  — поверхностное натяжение на границе “газ–жидкость” (для “свежих” пузырьков  $\approx 0.072$  Н/м);  $\sigma_{\min}$  — минимальное поверхностное натяжение раствора додециламина.

В результате увлечения жидкости растекающейся пленкой ассоциатов  $x(\text{RNH}_3^+) \cdot y(\text{RNH}_2)$  происходит утончение прослойки, остающейся на минерале после локального ее прорыва. Утончение прослойки до толщины, при которой формируется мениск с отступающим динамическим краевым углом, приведет к быстрому расширению периметра контакта трех агрегатных состояний до контура частицы. В результате длительность закрепления частицы извлекаемого компонента на пузырьке газа значительно сокращается. Влияние аминов при pH 10.5 на сокращение длительности закрепления минеральной частицы на пузырьке подтверждено экспериментами по определению времени индукции [21]. Минимальное время, необходимое для закрепления кварца на пузырьке, отмечается в том случае, если на минерале имеются нейтральные формы аминов, формирующие ионно-молекулярные ассоциаты.

Экспериментальные работы доказали высокую скорость перемещения линии смачивания в области pH наибольшей активности физически сорбированного реагента по отношению к границе раздела “газ – жидкость” [22].

Возможность перехода десорбируемых форм додециламина с минеральной поверхности на границу раздела “газ – жидкость” доказана в [23 – 25]. Изучалось поведение пузырька, закрепленного на поверхности кварца, обработанного раствором додециламина. Концентрация реагента составила  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH раствора более 8. Свежеприготовленный пузырек прижимался к минеральной поверхности, через 2 – 3 мин первоначальный контактный угол уменьшался и приближался к нулю. Авторы дали следующее объяснение причин уменьшения контактного угла. После контакта минерала с пузырьком поверхностное натяжение на границе раздела “газ – минерал” увеличивается в результате перехода ионов и молекул амина на границу раздела “газ – жидкость”. Поверхностное натяжение на этой границе понижается, что приводит к новому равновесному состоянию с меньшим значением краевого угла. Длительность периода формирования нового краевого угла связана, по-видимому, с гистерезисными явлениями, а не со скоростью растекания реагента по границе раздела “газ – жидкость”.

Малые объемные концентрации собирателей, применяемые в практике флотации, объясняются выполнением условий (концентрация реагента и pH флотационной системы) выделения физически сорбируемых форм реагента на минеральной поверхности и их высокой скоростью растекания по поверхности воды. Десорбируемые формы реагента, закрепившиеся на минеральной поверхности и обладающие высокой активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, создают потенциальную возможность формирования флотационного контакта.

**Результаты анализа и обсуждение.** Рассмотрим применимость предложенного механизма работы десорбируемых форм катионного реагента для объяснения известных зависимостей их собирательной способности от длины углеводородной цепи, pH среды, активности по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Собирательную способность реагента авторы работ [2 – 5] связывают с его возможностью формирования хемимицелл. Увеличение скорости образования хемимицелл с увеличением длины углеводородного фрагмента они объясняют усилением взаимодействия между углеводородными цепями и повышением гидрофобности минерала. Согласно предложенному в [19, 20] механизму, собирательная способность определяется гидрофобностью минеральной поверхности и активностью десорбируемых форм реагента по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, высокой скоростью их растекания и способностью увлечь жидкость из прослойки. В данном случае увеличение длины углеводородной цепи приводит к повышению активности по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, скорости растекания и собирательной способности реагента. Предложенный механизм работает как при высоких концентрациях, так и при низких, недостаточных для формирования хемимицелл.

Как показано в [8], при pH 5 для полного извлечения кварца требуется небольшая плотность сорбции додециламин ацетата, составляющая лишь ~ 1 % от условного монослоя. Во-первых, при указанной pH происходит закрепление реагента в катионной форме. Заряд минерала нейтрализует

ется и приближается к нулю. Во-вторых, объемная концентрация реагента  $4 \cdot 10^{-4}$  М — это концентрация, при которой формирование мицелл в растворе невозможно. Согласно диаграмме термодинамического равновесия, для образования мицелл в растворе объемная концентрация реагента должна быть не менее  $10^2$  М [26]. Локальные значения концентрации реагента у минеральной поверхности могут превысить предел объемной растворимости на два порядка [27]. Отсутствие заряда на минерале приведет к закреплению части ионной формы длинноцепочечного реагента по гидрофобному механизму. Закрепившийся в такой форме реагент способен десорбироваться с минеральной поверхности в момент прорыва прослойки и оказать эффект удаления из нее жидкости. В-третьих, при столь низкой плотности сорбции реагента, составляющей  $\sim 1\%$  от условного монослоя, изменения в гидрофобности минерала незначительны. Удаление жидкости из прослойки и расширение “сухого” пятна на минерале осуществляется преимущественно десорбируемыми формами реагента, способными устранить кинетическое ограничение формированию флотационного контакта.

В области рН 9.8 полное извлечение кварца наблюдается при плотности сорбции додециламин ацетата, превышающей плотность, соответствующую одному условному монослою [8]. Нейтрализация поверхностного заряда фиксируется при адсорбции порядка 130% от условного монослоя. В указанной области рН наблюдаются быстрое осаждение частиц суспензии и увеличение объема осадка, что подтверждает отсутствие электростатических сил отталкивания [28]. Объемная концентрация реагента при этом  $4 \cdot 10^{-5}$  М, т. е. в 10 раз меньше, чем при рН 5. Высокая плотность сорбции обусловлена выделением из объема раствора ионно-молекулярных ассоциатов, формирующихся при гидролизе реагента, и осаждением их на гидрофобизированной минеральной поверхности. Как и в кислой области рН, в момент прорыва прослойки десорбируемые формы реагента переходят на границу раздела “газ – жидкость” и увлекают в свое движение жидкость, содержащуюся в прослойке.

Таким образом, в кислой и щелочной среде происходит электростатическое взаимодействие катионов реагента с минеральной поверхностью. Абсолютное значение ее  $\zeta$ -потенциала понижается, создаются условия для выделения ионной или ионно-молекулярных форм реагента. Указанные формы реагента удаляют жидкость из прослойки после ее прорыва. Увеличение длины углеводородной цепи приводит к усилению активности десорбируемых форм реагента по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, увеличению скорости растекания и соответствующему увеличению собирательной способности реагента.

Низкая плотность сорбции реагента (5% условного монослоя), достаточная для 95% извлечения кварца при рН 6–7, как экспериментально показано в [9], также может быть объяснена наличием десорбируемой ионной формы в сорбционном слое собирателя. Указанная форма сорбции удерживается силами гидрофобного взаимодействия с углеводородными фрагментами собирателя, закрепившегося по ионно-электростатическому механизму. Полимолекулярная адсорбция появляется до завершения формирования монослойного покрытия минерала. Условия выделения на минеральной поверхности десорбируемой ионной формы реагента выполняются: высокая объемная концентрация реагента и величина  $\zeta$ -потенциала, приближающаяся к нулю.

В [11] показано, что авторы работ [4, 6] рассматривают значения поверхностного натяжения на пузырьках газа, близкие к равновесным, которые нереализуемы в условиях флотационного процесса. Пузырек встречается с минеральными частицами за период своего нахождения в камере флотационной машины, уступающий по длительности времени достижения равновесного поверхностного натяжения. Поэтому в [11] отказались от модели с участием пузырьков газа в понижении поверхностного натяжения на границе “газ – минерал”. Зависимость собирательной способности реагента от длины углеводородной цепи авторы объясняют увеличением энергии взаимодействия углеводородных фрагментов в образовании ассоциатов  $x(\text{RNH}_3^+) \cdot y(\text{RNH}_2)$  и



выделением их на минеральной поверхности, что усиливает ее гидрофобность. Связь низкого поверхностного натяжения раствора с показателями флотации, по их мнению, обусловлена совпадением значений рН образования ионно-молекулярных ассоциатов с рН выделения их на минерале и формирования отрицательного значения коэффициента растекания.

Вопрос повышения гидрофобности минерала ассоциатами в [11] недостаточно обоснован. Эти соединения в первую очередь выделяются на уже гидрофобизированной минеральной поверхности и не могут существенно изменить гидрофобность минерала. В [29] показано, что менее чем 0.2 % реагента гидролизуеться при рН 8 и менее 6 % — при рН 9.5. Этого количества алкиламина недостаточно, чтобы оказать заметное влияние на гидрофобность сорбционного слоя.

Согласно предложенному механизму работы десорбируемых форм реагента, образование ассоциатов и закрепление их на минеральной поверхности создают потенциальную возможность получения высоких показателей флотации. Прорыв прослойки приводит к появлению локального поверхностного давления. Высокое поверхностное натяжение “свежих” пузырьков создает условия для дополнительного увеличения локального поверхностного давления, которое способствует высокой скорости растекания десорбируемых форм реагента и быстрому удалению жидкости из прослойки.

Наглядное подтверждение предложенного механизма работы десорбируемых форм алкиламинов дается в работе [15]. Корреляция поверхностного равновесного давления в пленке реагента с флотационным извлечением кварца указывает на применимость предложенного механизма по снятию кинетических ограничений образованию флотационного агрегата физически сорбированными реагентами и в этом случае.

Отсутствие корреляционной связи “поверхностное давление – флотируемость” для начальных условий флотации, т. е. в области малых концентраций реагентов, требует дополнительного разъяснения. Для *n*-додециламина условием начала флотации являются поверхностные давления 11 и 1.4 мН/м при рН соответственно 8.0 и 10.0. Для *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub> соответствующие значения поверхностного давления составили: 3.5 и 11.25 мН/м (см. таблицу).

При рН 8 *n*-додециламин находится преимущественно в ионной форме и может адсорбироваться на границе раздела “газ – жидкость”. Начало адсорбции реагента на минерале по гидрофобному механизму возможно преимущественно при повышенной ( $1.58 \cdot 10^{-5}$  М) его концентрации. По причине высокого расхода реагента и малой его адсорбции на минерале поверхностное давление  $\pi_0$  составило 11.0 мН/м. В щелочной среде (рН 10) в результате гидролиза образуются молекулы RNH<sub>2</sub> и ассоциаты  $x(\text{RNH}_3^+) \cdot y(\text{RNH}_2)$  с последующим выделением их из раствора на гидрофобизированной минеральной поверхности. Например, появление молекул RNH<sub>2</sub> можно оценить по маслянистым пятнам и запаху. Низкая концентрация реагента ( $5.89 \cdot 10^{-6}$  М), требуемая для начала флотации при рН 10, и частичное выделение его из раствора в форме  $x(\text{RNH}_3^+) \cdot y(\text{RNH}_2)$  с последующей адсорбцией на минеральной поверхности дали малое, измеренное на поверхности раствора, равновесное  $\pi_0$  (1.4 мН/м).

Что касается октиламина, то в слабощелочной среде (рН 8.0) требуется увеличенная его концентрация для инициирования начала флотации ( $7.76 \cdot 10^{-5}$  М). Это обусловлено большой растворимостью химического соединения и слабой его сорбцией на минералах. Растворимость октиламина составляет 0.45 кмоль/м<sup>3</sup>, что намного превышает растворимость додециламина  $2 \cdot 10^{-5}$  кмоль/м<sup>3</sup>. Малая плотность сорбции на границе раздела “газ – жидкость” не позволяет существенно изменить равновесное поверхностное натяжение, поэтому оно составляет 3.5 мН/м.

Повышение рН снизило требуемую концентрацию катионной формы реагента ( $3.98 \cdot 10^{-5}$  М) и привело к образованию молекулярной и поверхностно-активной ионно-молекулярной форм. Выделение указанных форм на границе раздела “газ – жидкость” повысило равновесное поверхностное давление раствора до 11.25 мН/м.

Почему же для додециламина флотация начинается при разных значениях равновесных поверхностных давлений  $\pi_0$  11.0 и 1.4 мН/м? Согласно предложенной гипотезе, равновесные поверхностные давления  $\pi_0$  не характеризуют собирательную способность реагента. Флотационную силу десорбируемых форм реагента будет характеризовать давление, формирующееся в момент локального прорыва прослойки. Это локальное поверхностное давление определится плотностью сорбции на минерале десорбируемых форм, их активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость” и противодействием на поверхности пузырька.

Резкий рост поверхностного давления ( $\pi_0$  более 20 мН/м) с увеличением объемной концентрации реагента обусловлен увеличением числа выделившихся из раствора активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость” ионно-молекулярных ассоциатов и их сорбцией как на поверхности раствора, так и на гидрофобизированных минералах. По этой причине на рис. 3 отмечается синхронный и крутой рост поверхностного давления и извлечения минерала с повышением концентрации реагента. Важным является не начальное значение поверхностного давления, при котором начинается флотация, а факт связи поверхностного давления раствора реагента с показателями флотации. Низкое поверхностное натяжение  $\sigma_{S-L}$  раствора с концентрацией начала выделения на минеральной поверхности десорбируемых форм и высокое поверхностное натяжение  $\sigma_{L-V}$  “свежих” пузырьков обеспечивают потенциальную собирательную силу реагента. Разные значения равновесного поверхностного давления начала флотации отражают особенности формирования слоя десорбируемых форм применяемого реагента (длина углеводородной цепи), pH флотационной системы и  $\zeta$ -потенциала минеральной поверхности.

Высокое извлечение шеелита додециламином достигается при наличии на минеральной поверхности двух форм сорбции реагента [17]. В области значений pH > 10 десорбируемые формы реагента образуются в результате его гидролиза. При этом не важен класс сорбированных по гидрофобному механизму форм: так, молекулярный додециламин может быть заменен додеканолом. Высокое извлечение шеелита сохраняется вплоть до pH 7. Таким образом, доказано, что определяющими являются физические, а не химические свойства неионизированной формы реагента в образовании флотационного контакта. На важность первичного закрепления амина на минеральной поверхности указано в [18]. Из этого условия следует, что десорбируемые формы адсорбируются над слоем закрепившегося по ионно-электростатическому механизму реагента и, следовательно, не могут повысить гидрофобность минеральной поверхности. Их назначение в формировании флотационного агрегата иное.

Требование по дополнительной адсорбции молекул, например спирта, керосина, или ионно-молекулярных форм реагента, активных по отношению к границе раздела “газ – жидкость”, на минеральной поверхности связано с преодолением кинетического ограничения образованию флотационного комплекса. Под кинетическим препятствием образованию флотационного контакта подразумевается прослойка жидкости между объектами взаимодействия: минеральной частицей и пузырьком газа. Преодоление кинетического ограничения состоит в удалении жидкости из объема, заключенного между объектами взаимодействия. Физически сорбированный реагент, способный сформировать пленку с высоким поверхностным давлением и высокой скоростью растекания по поверхности воды, позволяет решить эту задачу.

**Селективность.** Селективность работы реагента связана с энергией взаимодействия его функциональной группы с кристаллической решеткой разделяемых минералов. Максимальное различие в энергиях взаимодействия позволяет получить более качественный концентрат.

Селективность извлечения зависит и от кинетики взаимодействия минеральной частицы с пузырьком газа [30]. Увеличение эффекта физической формы сорбции реагента в удалении воды из прослойки приводит к уменьшению селективности извлечения полезного компонента. Снижение селективности обусловлено проявлением силы десорбируемых форм реагентов на

границе раздела “газ–жидкость”, а не “минерал–жидкость”. В рамках предложенного механизма работы реагента можно дать следующее объяснение наблюдаемому явлению. Уменьшение поверхностного давления пленки десорбируемых форм реагента приводит к изменению соотношения объемов жидкости, удаляемых из прослойки разными формами сорбции реагента. Эффект от сорбированного по ионно-электростатическому механизму реагента увеличивается относительно эффекта десорбируемых форм при снижении собирательной способности флотационного реагента. Селективно работающие формы собирателя оказывают большое влияние на формирование флотационного агрегата по сравнению с не селективно работающими десорбируемыми формами, что повышает качество извлечения полезного компонента.

В работе [10] показано, что селективное выделение кварца из смеси минералов возможно только при использовании более слабого гексилламин ацетата. Снижение эффекта десорбируемых форм гексилламин ацетата может быть вызвано малым содержанием в сорбционном слое катионов, закрепившихся по гидрофобному механизму, и сравнительно малым их силовым воздействием на границе раздела газ–жидкость. В случае применения додециламина ацетата полное извлечение кварца достигается при плотности покрытия минерала 100 %, в то время как при флотации гексилламина ацетатом такое извлечение происходит при 11 % покрытия минеральной поверхности [10].

Отмечено [18], что добавление керосина или десорбируемых форм реагента не повышает селективность извлечения франколита. Селективность разделения минералов достигается только при применении амина как единственного собирателя.

#### ВЫВОДЫ

На основании анализа исследований флотуемости ряда минералов алкиламинами показана применимость гипотезы, согласно которой при низких значениях рН собирательная сила катионного реагента обусловлена выделением из раствора и осаждением на минеральной поверхности десорбируемой ионной формы реагента. В щелочной области рН собирательная сила связана с образованием и осаждением на гидрофобизированном минерале ионно-молекулярных ассоциатов. Закрепление десорбируемых форм реагента на минерале реализуется в результате гидрофобного взаимодействия их с углеводородными фрагментами реагента, сорбированного по ионно-электростатическому механизму.

Десорбируемые формы реагента переходят с минеральной поверхности на границу раздела “газ–жидкость” в момент локального прорыва прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, и увлекают в свое движение жидкость, оставшуюся в прослойке. Эффект удаления жидкости из прослойки десорбируемыми формами реагента определяется их активностью по отношению к границе раздела “газ–жидкость”. Увеличение собирательного эффекта десорбируемых форм алкиламинов приводит к снижению селективности их работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **De Bruyn P. L.** Flotation of quartz by cationic collectors, *Mining Engineering. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1955, Vol. 202. — P. 291 – 296.
2. **Fuerstenau D.W., Healy T.W., Somasundaran P.** The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation, *Mining Engineering, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1964, Vol. 229. — P. 321 – 325.
3. **Gaudin A. M., Fuerstenau D.W.** Quartz flotation with cationic collectors, *Mining Engineering, Transaction of American Institute of Mining and Metallurgical Engineer*, 1955, Vol. 202. — P. 958 – 962.
4. **Somasundaran P., Fuerstenau D.W.** On incipient flotation condition, *Mining Engineering, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1968, Vol. 241, — P. 102 – 108.
5. **Fuerstenau D. W., Pradip.** Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals, *Advances in colloid and interface*, 2005, Vol. 114 – 115. — P. 9 – 26.
6. **Laskowski J. S.** Flotation thermodynamics: can we learn anything from it? *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2007, Vol. 46, No. 3. — P. 251 – 258.

7. **Fuerstenau D. W.** Correlation of contact angles, adsorption density, zeta potentials, and flotation rate, *Transaction of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1957, Vol. 208. — P. 1365 – 1367.
8. **Takeda S., Usui S.** Adsorption of dodecylammonium ion on quartz in relation to its flotation, *Colloids and Surfaces*, 1987, Vol. 23, Issues 1–2. — P. 15 – 28.
9. **Gaudin A. M., Bloecher F. W.** Concerning the adsorption of dodecylamine on quartz, *Transaction of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1950, Vol. 187. — P. 499 – 505.
10. **Takeda S., Usui S.** Cationic flotation of quartz from an artificial mixture with hematite using hexylamin, *Colloids and Surfaces*, 1988, Vol. 29, Issues 1–2. — P. 221 – 232.
11. **Finch J. A., Smith G. W.** Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1973, Vol. 45, No. 1. — P. 81–91.
12. **Somasundaran P., Wang Dianzuo.** *Solution Chemistry, Minerals and Reagents*, 2006, Amsterdam: Elsevier. — 218 p.
13. **Smith R. W., Akhtar S.** Cationic flotation of Oxide and silicates, *Flotation*, M. C., Fuerstenau (Ed.), A. M. Gaudin Memorial Volume, 1976, Vol. 1, AIME Inc., New York. — P.87 – 116.
14. **Somasundaran P.** The Role of ionomolecular surfactant complexes in flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 1976, Vol. 3, No. 1. — P. 35 – 40.
15. **Bleier A., Goddard E.D., Kulkarni R. D.** Adsorption and critical flotation conditions, *Journal of colloid and Interface Science*, 1977, Vol. 59, No. 3. — P. 490 – 504.
16. **Долженкова А. Н., Холодницкий Б. А.** Измерение краевых углов смачивания применительно к условиям флотации // *Обогащение руд*. — 1975. — № 5. — С. 40–43.
17. **Arnold R., Brownbill E. E., Ihle S. W.** Hallimond tube flotation of schelite and calcite with amines, *International Journal of Mineral Processing*, 1978, Vol. 5. — P. 143–152.
18. **Soto H, Iwasaki I.** Selective flotation of phosphates from dolomite using cationic collectors. I. Effect of collector and nonpolar hydrocarbons, *International Journal of Mineral Processing*, 1986, Vol. 16. — P. 3 – 16.
19. **Кондратьев С. А.** Физически сорбируемые реагенты-собиратели в пенной флотации и их активность. Ч. I // *ФТПРПИ*. — 2008. — № 6. — С. 118–125.
20. **Кондратьев С. А.** Физически сорбируемые реагенты-собиратели в пенной флотации и их активность. Ч. II // *ФТПРПИ*. — 2009. — № 2. — С. 85–95.
21. **Yoon R.-H., Yordan J. L.** Induction time measurements for the quartz-amine flotation system, *Journal of colloid and Interface Science*, 1991, Vol. 141, No. 2. — P. 374 – 383.
22. **Stechemesser H., Geidel Th., Weber K.** Expansion of three-phase contact line after rupture of thin non-symmetrical films. II. Influence of pH on expansion rate at compressed electrical double-layer in the system quartz amine solution/air bubble, *Colloid & Polymer Science*, 1980, Vol. 258. — P. 1206–1207.
23. **Smit R.W.** Coadsorption of dodecylamine ion and molecule on quartz, *Trans. Soc. Min. Engr., AIME*, 1963, Vol. 226. — P. 427 – 433.
24. **Smit R.W., Lai R. W. M.** On the relationship between contact angle and flotation behavior, *Trans. Soc. Min. Engr., AIME*, 1966, Vol. 235. — P. 413 – 418.
25. **Smith R. W., Scott J. L.** Mechanisms of dodecylamin flotation of quartz, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 1990, Vol. 7. — P. 81–94, DOI: 10.1080/08827509008952667.
26. **Castro S. H., Vurdela R.M., Laskowski J. S.** The surface association and precipitation of surfactant species in alkaline dodecylamine hydrochloride solutions, *Colloids and Surfaces*, 1986, Vol. 21. — P. 87–100.
27. **Novich B. E.** Flotation response prediction from interfacial properties, *Colloid and Surfaces*, 1990, Vol. 46. — P. 255–269.
28. **Pugh R. J.** The role of the solution chemistry of dodecylamin and oleic acid collectors in the flotation of fluorite, *Colloid and Surfaces*, 1986, Vol. 18. — P. 19–41.
29. **Novich B. E., Ring T. A.** A predictive model for alkylamine-quartz flotation system, *Langmuir*, 1985, Vol. 1, No. 6. — P. 701–708.
30. **Кондратьев С. А., Рябой В. И.** Оценка собирательной силы дитиофосфатов и ее связь с селективностью извлечения полезного компонента // *Обогащение руд*. — 2015. — № 3. — С. 25–30.

*Поступила в редакцию 24/1 2016*