

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ И СЕЛЕКТИВНОСТЕЙ РАБОТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМ СОРБЦИИ РЕАГЕНТА

С. А. Кондратьев¹, Н. П. Мошкин², Е. А. Бурдакова¹

¹Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: kondr@misd.nsc.ru,
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия

²Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, E-mail: nikolay.moshkin@gmail.com,
просп. Академика Лаврентьева, 15, 630090, г. Новосибирск, Россия

Обсужден вопрос взаимодействия минеральной частицы с пузырьком газа применительно к условиям пенной флотации. Рассмотрено истечение жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия, обусловленное преимущественно гидрофобной составляющей расклинивающего давления. Предположено, что для извлекаемого минерала электростатическое взаимодействие оказывает значительно меньшее влияние на сближение объектов и утончение жидкой прослойки. В этой связи основное внимание уделено влиянию степени гидрофобности минеральной поверхности на скорость удаления жидкости из прослойки. Установлено, что расход жидкости за счет гидрофобной составляющей расклинивающего давления меньше расхода жидкости, вызванного действием физической формы сорбции реагента. Высказано предположение, что гидрофобизация минерала имеет своим назначением создание участков поверхности, на которых активные по отношению к границе раздела “газ – жидкость” формы реагента закрепляются по правилу уравнивания полярностей. Физически закрепившиеся формы реагента удаляют жидкость из прослойки после ее прорыва и тем самым снимают кинетическое ограничение образованию флотационного контакта.

Флотация, гидрофобность, минеральные частицы, физическая и химическая формы сорбции, расклинивающее давление, селективность, прослойка жидкости

В практике пенной флотации селективное извлечение требуемого минерала из суспензии достигается за счет повышения свободной энергии границы раздела “твердое тело – жидкость” введением в раствор соответствующих реагентов — собирателей и регулированием pH и Eh пульпы. В результате химического взаимодействия анионов сульфгидрильного реагента с катионами кристаллической решетки (хемосорбции) образуется адсорбционный слой с “обратной” ориентацией. Термодинамически невыгодная ориентация (вопреки правилу уравнивания полярностей Ребиндера) возможна, если обусловленное этим возрастание свободной поверхностной энергии тела σ_{S-L} компенсируется ее убылью за счет энергии хемосорбционного взаимодействия. Для сульфгидрильных реагентов взаимодействие осуществляется в присутствии кислорода — удаление кислорода из пульпы приведет к усилению смачиваемости. Для оксигидрильных реагентов величина Eh пульпы является менее значимой. В обоих случаях гидро-

фобный углеводородный радикал обращается в полярную водную среду, а функциональные группы реагента закрепляются на минеральной поверхности. Образование подобных адсорбционных слоев вызывает гидрофобизацию твердой поверхности и снижение смачивания.

В свою очередь выделение физической формы сорбции происходит при объемной концентрации ионов собирателя, соответствующей условиям начальной стадии мицеллообразования, а закрепление — по правилу уравнивания полярностей и поэтому не может повысить степень гидрофобности минеральной поверхности.

Для извлекаемых минералов повышение гидрофобности поверхности помимо хемосорбции достигается изменением их поверхностного заряда. Электрохимические эксперименты на металлах показывают, что прослойка воды между пузырьком и металлом наиболее неустойчива в области максимума электрокапиллярной кривой. Мгновенный разрыв прослойки водного раствора Na_2SO_4 на поверхности ртути наблюдается при поляризации 0.5 В относительно каломельного электрода. Увеличение заряда поверхности при поляризации в катодную или анодную области от значения 0.5 В приводит к увеличению стабильности прослойки [1].

Установлено, что при адсорбции кислорода отрицательный заряд поверхности сульфидов уменьшается, а затем приобретает положительное значение. Изоэлектрическое состояние, например галенита, наступает через 6.5 мин [2]. Соответствующий электродный потенциал составляет 0.203 В относительно водородного электрода. Можно предположить, что прослойка жидкости на поверхности галенита будет наиболее неустойчива при указанном электродном потенциале. Таким образом, повышение свободной поверхностной энергии σ_{S-L} на границе раздела “сульфид–жидкость” достигается за счет энергии хемосорбционного взаимодействия и энергии, затрачиваемой на смещение электродного потенциала до потенциала нулевого заряда. Эффект заряженной минеральной поверхности как составная часть входит в напряженность поля поверхностных сил и влияет на взаимодействие минерала с диполями воды.

Многочисленные экспериментальные результаты доказывают два основных способа повышения свободной поверхностной энергии на границе раздела “сульфид–жидкость”. Зависимость прочности закрепления пузырька газа на галените от его потенциала показана в [3]. В растворе этилового ксантогената ($2 \cdot 10^{-3}$ М), барботируемом воздухом или кислородом, с уменьшением рН электродный потенциал галенита возрос с 0.04 до 130 мВ. Закрепление пузырька на галените не наблюдается при рН > 9, слабое закрепление пузырька отмечается в области рН 8.5, прочное — при рН < 7. Можно полагать, что с уменьшением рН состояние минеральной поверхности приближается к изоэлектрическому состоянию, а σ_{S-L} достигает значения, близкого к максимальному.

В [4] показано, что потенциал пульпы после измельчения руды в стальной мельнице находится в пределах $-520 \div -493$ мВ. Скорость флотации медно-никелевых руд незначительна в начале выполнения испытаний. В конце процесса потенциал пульпы поднимается до $-23 \div -1$ мВ, а скорость флотации резко возрастает, особенно после окисления натертого железа. Смещение окислительно-восстановительного потенциала в положительную сторону указывает на приближение к изоэлектрическому состоянию поверхности сульфидов. Одновременно снижается влияние электростатического взаимодействия частицы минерала с пузырьком газа на флотационное извлечение сульфидов меди, никеля и пирротина.

Другим назначением операции изменения потенциала минеральной поверхности является окисление сульфидрильного реагента и формирование ионно-молекулярных смесей. При использовании сульфидрильных собирателей изменением параметров Eh и рН флотационной системы значение потенциала извлекаемого минерала выбирается соответствующим потенциалу окисления собирателя [5]. Для этилового ксантогената это -37 мВ. При его достижении на минерале формируется поверхностно-активная по отношению к границе раздела “газ–жид-

кость” смесь ионной и молекулярной форм реагента. В момент прорыва прослойки смесь десорбируется с минерала и в виде поверхностного потока растекается по пузырьку [6]. Окислительно-восстановительный потенциал диэтилдитиофосфата натрия равен +0.225 В. Высокий потенциал окисления диэтилдитиофосфата становится причиной малого количества его окисленной формы на минерале, что снижает собирательную способность реагентов этого класса. Закрепление таких смесей осуществляется по правилу уравнивания полярностей, и наибольшая прочность закрепления достигается при максимальной свободной поверхностной энергии σ_{S-L} на границе раздела “сульфид – жидкость”. Следует отметить, что формирование ионно-молекулярной смеси непосредственно на сульфидных минералах снижает жесткие требования к ним по достижению потенциала нулевого заряда.

При длительном воздействии кислорода или поляризации на поверхности сульфидов возможны фазовые переходы, приводящие, например, с увеличением анодного потенциала к окислению минерала и снижению его флотуемости. “Еh – рН” диаграммы системы “сульфидный минерал – вода – кислород” устанавливают области образования окислов и гидроксидов на минеральной поверхности. При длительности флотационного процесса, исчисляемой минутами, продуктов окисления на галените не наблюдается и его поверхность сохраняет свои проводящие свойства [3].

Наиболее известный оксигидрильный реагент — олеиновая кислота. Хемосорбционное закрепление олеата на кальците, флюорите, апатите установлено методом диффузного отражения ИК-фурье спектроскопии [7]. Хемосорбция возможна и при отрицательном значении ζ -потенциала минерала. Флотационные системы “несульфидные минералы – вода” являются рН контролируемые; контроль ведется по гидролизу реагента. При заданной концентрации реагента рН пульпы выбирается из условия начала интенсивного гидролиза или начальной стадии мицеллообразования [5]. В результате на гидрофобных участках минеральной поверхности выделяются физические формы сорбции реагента. Наиболее активные по отношению к границе раздела “газ – жидкость” формы образуются при гидролизе олеиновой кислоты в области рН 7–8. На основе работ С. И. Полькина в [8] приводятся извлечения колумбита, циркона, танталита, ильменита, рутила, граната, турмалина, альбита и перовскита в зависимости от рН. Области рН максимального извлечения минералов и образования активных на границе раздела “газ – жидкость” ионно-молекулярных ассоциатов совпадают.

К физически сорбируемым формам реагента можно отнести и олеат кальция. Его выделение из раствора приводит к формированию многослойного сорбционного покрытия [9]. Результаты исследования показали, что концентрация ионов кальция и рН раствора — факторы, определяющие форму и количество адсорбата при сорбции на флюорите. Полученные данные свидетельствуют о преимущественном образовании диолеата кальция в растворе и последующем выделении его на гидрофобизированных фрагментах минеральной поверхности.

Адсорбция катионных реагентов несульфидными минералами может реализоваться путем ионно-электростатического взаимодействия. Установлено, что ζ -потенциалу минерала в этом процессе принадлежит ведущее значение. Сорбция реагента происходит, если поверхность минерала имеет отрицательный заряд. Основные требования к параметрам флотации заключаются в следующем: выбор области рН, при которой в результате сорбции реагента достигается нулевой или близкий к нулевому заряд минеральной поверхности; выбор объемной концентрации ионов собирателя, соответствующей условиям начала интенсивного гидролиза или начальной стадии мицеллообразования [5]. Экспериментальные работы по флотуемости кварца додециламином подтверждают обоснованность этих требований. Сопоставление объемной концентрации реагента и плотности его сорбции с флотуемостью минерала в кислой и щелочной областях рН выполнено в [10]. Установлено, что в области рН 5.0 достаточно нескольких 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. Низкая плотность сорбции реагента объясняется малой величиной ζ -потенциала кварца при рН 5.0, а требуемая высокая концентрация необходима для выделения ионной формы реагента на гидрофобизированных нейтральных участках минерала. Повышение рН до 9.8 в условиях ~10-кратного снижения объемной концентрации реагента ($4 \cdot 10^{-5}$ М) привело к увеличению плотности сорбции реагента до значения, превышающего емкость условного монослоя, и полному извлечению минерала в концентрат. В щелочной области выделение заряженных ионно-молекулярных ассоциатов одновременно нейтрализовало заряд минеральной поверхности и обеспечило появление на ней десорбируемых форм (ДФ) реагента.

Приобретение минеральной поверхностью заряда после сорбции ионно-молекулярных ассоциатов реагента приводит к взаимодействию его с диполями воды и вытеснению физически закрепившихся ДФ реагента. С учетом возможности образования ионно-молекулярных ассоциатов оптимальный диапазон рН: $pK_a > pH > pH_{ТНЗ}$.

Анализ приведенных работ показывает, что основное влияние на критическую толщину разрыва прослойки, разделяющей извлекаемую минеральную частицу и пузырек газа, оказывает гидрофобная составляющая расклинивающего давления. Ее величина определяется плотностью сорбции реагента и зарядом на минеральной поверхности. При отсутствии стабилизирующего действия двойного электрического слоя критическая толщина h_{cr} прорыва прослойки зависит от контактного угла Θ и размера нанопузырьков, выделившихся на гидрофобизированной минеральной поверхности [11]. Контактный угол характеризует один из параметров мениска, образовавшегося в момент прорыва жидкой прослойки. Второй параметр, определяющий его форму, — радиус шейки мениска. В [11] он принят равным радиусу нанопузырьков. Прорыв возможен только в том случае, если частица приблизится к границе раздела “газ–жидкость” на расстояние, при котором возможно образование начального мениска высотой h_{cr} , с наступающим контактным углом Θ_{Acr} и размером R_{cr} шейки мениска, равным размеру нанопузырьков.

Гидрофобные силы имеют больший радиус действия, чем силы гидрофильного отталкивания. Радиус действия этих сил увеличивается с ростом степени гидрофобности взаимодействующих поверхностей. Измеренные их значения достигают 60–80 нм в зависимости от условий проведения экспериментов [12]. Под гидрофобными силами понимаются силы, природа которых связана со структурными изменениями граничных слоев воды, а также образованием пузырьков газа на гидрофобных поверхностях и их коалесценцией. В ряде случаев гидрофобное притяжение обнаруживается на расстоянии до 100 нм [13]. Предполагается, что на больших расстояниях гидрофобное притяжение обусловлено взаимодействием нанопузырьков. Учитывая дальное действие гидрофобных сил, химическая форма сорбции и заряд минеральной поверхности могут оказать влияние на скорость сближения объектов взаимодействия на расстояниях, больших критической толщины прослойки, т. е. до ее прорыва.

Автор работы [14] расценивает механизм формирования флотационного агрегата как процесс коалесценции микропузырька на минерале и транспортного пузырька. Следует пояснить, что микропузырьки выделяются на минералах в области импеллера, где существенны перепады давления в пульпе. Нанопузырьки могут формироваться на гидрофобных поверхностях в статических условиях, размер их значительно меньше размера микропузырьков. Механизм появления тонких пузырьков на минерале определяет в известной степени селективность формирования флотационного агрегата. Зарождение нанопузырьков на гидрофобной поверхности вне зависимости от перепадов давления указывает в данном случае на большую избирательность процесса формирования флотационных контактов.

Цель работы — оценка расхода жидкости из прослойки и скорости сближения объектов в результате действия силы, обусловленной гидрофобной составляющей расклинивающего давления. Указанные сведения необходимы для понимания назначения химической и десорбируемой в момент прорыва прослойки физической форм сорбции в элементарном акте флотации, оценки вклада сил, оказываемых ими на удаление жидкости из прослойки. Необходимые для технологического процесса свойства химической и физической форм сорбции реагента находятся исходя из назначения каждой из них в формировании флотационного контакта. В свою очередь структура флотационного реагента выбирается исходя из соответствия его производных форм, образующихся в результате гидролиза, окисления или нестехиометрического взаимодействия с солями металлов, формам, оптимальным для выполнения этих функций.

В соответствии с поставленной целью первоначально определен закон изменения расклинивающего давления в прослойке в зависимости от расстояния между объектами взаимодействия h . После прорыва прослойки на минеральной поверхности остается тонкий слой молекул воды толщиной $h_{\text{ост}}$. Толщина $h_{\text{ост}}$ остаточной прослойки и равновесный краевой угол Θ связаны между собой известной формулой [15]:

$$\cos\Theta_0 = 1 - \frac{1}{\sigma} \int_{h_{\text{ост}}}^{\infty} \Pi(h) dh, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение, Н/м; $\Pi(h)$ — изотерма расклинивающего давления, Па; h — толщина прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, м.

Уравнение изотермы $\Pi(h)$ запишем в следующем виде:

$$\Pi(h) = \frac{A_{130}}{6\pi h^3} - A \exp\left(-\frac{h}{k}\right), \quad (2)$$

где первый член отражает дисперсионные силы отталкивания границ раздела “газ – жидкость” и “минерал – жидкость”, а второй — гидрофобное притяжение указанных границ раздела в зависимости от h . Здесь $A_{130} = 7.2 \cdot 10^{-21}$ Дж; $A = 4.8 \cdot 10^7$ Н/м² [12].

Решая совместно уравнения (1) и (2), можно оценить равновесную толщину $h_{\text{ост}}$ слоя жидкости, оставшегося на минеральной поверхности, и константу гидрофобных сил k . Толщина $h_{\text{ост}}$ на гидрофобных поверхностях мала, в нашем случае ее размер составил $(2 \div 4) \cdot 10^{-10}$ м.

Значения равновесного краевого угла для ряда минералов приводятся в таблице.

Результаты определения равновесных и предельных контактных углов (наступающих и отступающих) по методу “прикрепленного пузырька” на ряде минералов

Условия	Среднее значение, град		
	θ_0	θ_A	θ_R
Галенит			
Исходный образец	50	94	8
После обработки 0.1 % ксантогента бутилового	52	93	13
Пирротин			
Исходный образец	39	75	9
После обработки 0.1 % ксантогента бутилового	51	79	9
Кварц			
Исходный	18	19	18
После обработки 0.1 % катионного флотационного реагента	35	59	10

Кинетика изменения толщины смачивающих прослоек изучалась в [16–18]. Как и в указанных работах, будем предполагать, что объекты взаимодействия “минеральная частица – пузырек газа” сблизились на расстояние, при котором проявилось гидрофобное взаимодействие. Изменение расклинивающего давления в прослойке от P до $P + \Delta P$ в момент времени $t = 0$ приведет

к возникновению осесимметричного течения жидкости из прослойки и сближению объектов на расстояние $\Delta h \ll h$. Для таких прослоек оно может быть описано следующими дифференциальными уравнениями и граничными условиями [16]:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \mu \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0; \quad (4)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad (5)$$

$$\zeta(0, r) = 0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad \zeta(t, R) = \Delta h, \quad t > 0, \quad (6)$$

$$v_r(0, r) = v_z(0, r) = 0, \quad (7)$$

$$v_z(t, r) = \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad \frac{\partial v_r}{\partial z} = 0, \quad \text{при } z = h - \xi, \quad (8)$$

где $v_r(z, r)$, $v_z(z, r)$ — соответственно радиальная и осевая составляющие вектора скорости жидкости в прослойке; $\xi(t, r)$ — локальное изменение толщины прослойки; μ — вязкость жидкости. Предполагается, что $\xi(t, r) \ll h$. С точностью до малых первого порядка условие (8) можно перенести на $z = h$, т. е. на известную границу:

$$v_z(t, r) = \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad \frac{\partial v_r}{\partial z} = 0 \quad \text{при } z = h. \quad (8^*)$$

Интегрируя (3)–(7) и (8*), получим

$$v_r(z, r) = \frac{z^2}{2\mu} \frac{\partial P}{\partial r} + zB(r), \quad v_z(z, r) = \frac{-z^3}{6\mu r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) - \frac{z^2}{2r} \frac{\partial}{\partial r} (rB), \quad 0 \leq r \leq R, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{-h^3}{6\mu r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) - \frac{h^2}{2r} \frac{\partial}{\partial r} (rB), \quad (10)$$

где $B(r)$ — неизвестная функция, которая находится из условия $\partial v_r / \partial z = 0$ при $z = h$:

$$B(r) = -\frac{h}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} = \frac{h}{\mu} \frac{\partial \Pi(h - \xi)}{\partial r}.$$

Здесь принято допущение, что при малом изменении толщины прослойки жидкости $\xi(t, r) \ll h$ можно считать $\frac{\partial P}{\partial r} = -\frac{\partial \Pi}{\partial r}$.

Давление в прослойке P отличается от давления в объемной жидкости при той же температуре на величину расклинивающего давления Π , $P = P_0 - \Pi$.

В условиях флотационного процесса основное влияние на краевой угол оказывают гидрофобная и молекулярная составляющие изотермы расклинивающего давления, поэтому в своих расчетах будем учитывать только их вклад. Величину гидрофобной и молекулярной составляющих расклинивающего давления в зависимости от толщины прослойки жидкости принято аппроксимировать выражением (2).

Уравнение (10) при $\xi(t, r) \ll h$ запишется в виде

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{h^3}{3\mu r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Pi(h)}{\partial h} \frac{\partial \xi}{\partial r} \right) \quad (11)$$

с краевыми условиями:

$$\xi(0, r) = 0, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial r} = 0 \quad \text{для } r = 0, \quad (13)$$

$$\xi(t, R) = \Delta h \quad \text{для } r = R. \quad (14)$$

Задача (11)–(14) решалась численно. Для этого вводились безразмерные переменные:

$$\eta = \frac{\xi}{\Delta h}, \quad x = \frac{r}{R}, \quad \tau = \frac{t}{T},$$

где $T = \frac{3\mu R^2}{\left(A \frac{h^3}{k} \exp(-h/k) - \frac{A_{130}}{2\pi h} \right)}$.

Для $\eta(\tau, x)$ получим уравнение

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \eta}{\partial x} \right). \quad (15)$$

Начальное условие $\eta(0, x) = 0$, краевые условия $\eta(\tau, 1) = 1$, $\partial \eta / \partial x = 0$ при $x = 0$.

В результате численного решения находим $\xi(t, r)$. По этому решению вычисляем расход жидкости

$$Q(t) = 2\pi \int_0^R r \xi(t, r) dr$$

и работу по удалению жидкости из прослойки

$$W(t) = \Pi \cdot Q = \left(\frac{A_{130}}{6\pi h^3} - A \exp\left(\frac{-h}{k}\right) \right) Q(t).$$

Зависимость толщины жидкой прослойки от ее радиуса для трех моментов времени приведена на рис. 1, а расход жидкости из прослойки в зависимости от времени — на рис. 2. Сплошные горизонтальные линии показывают исходную толщину пленки $h = 4 \cdot 10^{-8}$ м и толщину пленки в новом равновесном положении $h - \Delta h$. Уравнение (15) решалось конечно-разностным методом на равномерной сетке. Расчеты выполнены при следующих значениях параметров: $h = 4.0 \cdot 10^{-8}$ м, $\Delta h = 5.0 \cdot 10^{-9}$ м, $A_{130} = 7.2 \cdot 10^{-21}$, $k = 1.0 \cdot 10^{-8}$ м, $A = 4.8 \cdot 10^7$.

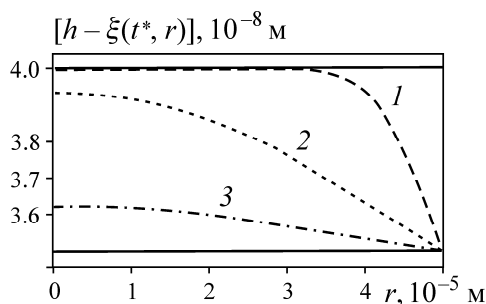


Рис. 1. Зависимость толщины жидкой прослойки от ее радиуса при t^* , с: 1 — $1.07 \cdot 10^{-5}$; 2 — $8.16 \cdot 10^{-5}$; 3 — $4.31 \cdot 10^{-4}$

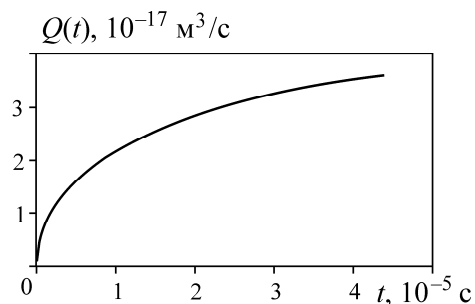


Рис. 2. Зависимость расхода жидкости из прослойки, обусловленного гидрофобной составляющей расклинивающего давления, от времени

На момент времени $4.00 \cdot 10^{-8}$ с расход жидкости составил $1.439 \cdot 10^{-17}$ м³/с, что меньше расхода, связанного с созданием локального градиента поверхностного натяжения в момент прорыва прослойки. По данным [6], расход жидкости из прослойки в момент времени $4.00 \cdot 10^{-5}$ с после прорыва прослойки составил $\sim 3.74 \cdot 10^{-14}$ м³/с. Из этого следует, что основной эффект на сближение объектов взаимодействия на заключительных стадиях формирования флотационного контакта оказывают физически закрепившиеся формы реагента.

Собирательную способность физической формы сорбции реагента можно характеризовать мощностью поверхностного потока растекающейся пленки десорбируемых форм. Под мощностью потока ДФ реагента в данном сечении понимается полная энергия, которую пронесит по-

ток через это сечение в единицу времени. В различных точках поперечного сечения потока пленка реагента, представленная ДФ, имеет различную энергию вследствие сообщения части ее прилегающим слоям жидкости. Мощность потока можно выразить в виде произведения удельной энергии (энергии, отнесенной к единице площади) поверхностного потока растекающейся пленки в данной точке на его массовый поверхностный расход Q_m : $N = \pi_0 Q_m$. Здесь π_0 — поверхностное давление, Н/м; Q_m — поверхностный поток десорбируемых форм реагента, м²/с. Незначительное количество окисленной формы дитиофосфата на минерале сокращает поверхностный Q_m и величину $\pi_0 Q_m$ дитиофосфатов, что указывает на их слабую собирательную способность по сравнению с ксантогенатами. Высокая поверхностная активность ионно-молекулярных ассоциатов олеиновой кислоты в нейтральной области рН приводит в указанной области рН к повышению $\pi_0 Q_m$ и собирательной способности реагента. Прямая корреляционная связь между динамическим поверхностным натяжением раствора олеата натрия и флотиремостью апатита, кальцита и флюорита, обнаруженная в [19], доказывает зависимость собирательной способности реагента от поверхностного потока его десорбируемых форм.

Повышение собирательной способности реагента находит свое отражение в такой практической рекомендации, как выбор объемной концентрации ионов оксигидрильного и катионного собирателей, соответствующей условиям гидролиза или начальной стадии мицеллообразования. Образовавшиеся ионно-молекулярные ассоциаты выделяются на гидрофобизированных участках извлекаемых минералов в зависимости от свободной энергии σ_{S-L} границы раздела “минерал – жидкость”. Для сульфгидрильных реагентов аналогичное требование заключается в достижении минеральной поверхностью потенциала, при котором происходит окисление сульфгидрильного реагента и формирование ионно-молекулярных смесей. Несовпадение потенциала окисления сульфгидрильного реагента и изоэлектрического состояния минеральной поверхности частично компенсируется формированием ионно-молекулярной смеси непосредственно на минерале. Высокий потенциал минерала, превышающий окислительно-восстановительный потенциал реагента и потенциал его нулевого заряда, может привести к десорбции ионно-молекулярной смеси. В [20] установлено, что первоначально образовавшийся на поверхности пирита диксантогенид полностью сорбирован минеральной поверхностью. Его закрепление происходит на гидрофобизированных участках поверхности. При более высоких значениях потенциала пирита часть диксантогенита в форме эмульсии находится в жидкости. Можно предположить, что в данном случае при высоком поверхностном потенциале пирита часть молекулярного реагента была десорбирована по причине отличия потенциала поверхности от потенциала максимума электрокапиллярной кривой.

Экспериментально установлено, что достаточная для извлечения требуемого минерала плотность химической формы сорбции составляет 2–20% от условного монослоя. Низкая плотность сорбции мозаично закрепившегося реагента указывает на возможность фрагментарной гидрофобизации минерала для выполнения условий образования флотационного контакта. Можно предположить, что гидрофобизация минерала имеет своим назначением создание участков поверхности, на которых активные по отношению к границе раздела “газ – жидкость” формы реагента закрепляются по правилу уравнивания полярностей. Физически закрепившиеся формы реагента удаляют жидкость из прослойки после ее прорыва и тем самым снимают кинетическое ограничение образованию флотационного контакта. ДФ реагента, растекаясь по поверхности пузырька, захватывают в свое движение прилегающие слои жидкости и осушают грань минерала, обращенную к пузырьку, вне зависимости от ее фрагментарной гидрофобности и шероховатости.

Большая разница в толщине прорыва прослоек у гидрофобных и гидрофильных минералов обеспечивает высокую селективность извлечения полезного компонента. В практике флотации традиционный метод повышения селективности извлечения достигается увеличением различия в плотности сорбции реагента, т. е. увеличением различия в σ_{S-L} и величине заряда на извле-

каемом минерале и минералах вмещающих пород. Это различие поверхностных свойств приводит к увеличению разности h_{cr} глубин прорыва прослоек на разделяемых минералах. Высокая селективность дитиофосфатов в значительной мере объясняется большей величиной их произведения растворимости. Гидрофобность поверхности извлекаемого минерала при применении дитиофосфатов достаточна для образования мениска с высотой, соответствующей толщине h_{cr} прослойки. В то же время недостаточная гидрофобность минералов породы препятствует их попаданию в концентрат.

Другим методом повышения селективности извлечения полезного компонента является выбор мощности потока десорбируемых форм реагента на границе раздела “газ–жидкость”, при котором мощность потока $\pi_0 Q_m$ на извлекаемом минерале достаточна для его извлечения, а на минералах породы нет. Высокий потенциал окисления диэтилдитиофосфата и малое количество его десорбируемых форм объясняют высокую селективность работы этого класса собирателей. Мощность поверхностного потока его ДФ сравнительно мала. Эффект удаления жидкости из прослойки ДФ проявляется на границе раздела “газ–жидкость” и не зависит от состояния минеральной поверхности, с которой удаляется прослойка. По причине малого вклада потока ионно-молекулярной смеси в суммарную работу химической и физической форм сорбции по удалению жидкости из прослойки селективность диэтилдитиофосфатов превышает селективность ксантогенатов. Аналогичный эффект наблюдается при применении короткоцепочечных карбоновых кислот, которые обладают повышенной селективностью извлечения полезного компонента. Указанный метод повышения селективности извлечения неразрывно связан с уменьшением собирательной способности реагента.

ВЫВОДЫ

Показано, что значение расклинивающего давления в прослойке, разделяющей извлекаемую минеральную частицу и пузырек газа, обусловлено преимущественно его гидрофобной составляющей. Сила гидрофобного взаимодействия характеризуется плотностью сорбции химически закрепившегося реагента и зарядом, находящимся на минеральной поверхности.

Определен расход жидкости из прослойки в зависимости от гидрофобности минеральной поверхности, характеризуемой величиной равновесного краевого угла. Установлено, что расход жидкости из прослойки, обусловленный химической формой сорбции, меньше расхода, связанного с работой, выполняемой физической формой сорбции реагента в формировании флотационного контакта.

Предположено, что гидрофобизация минерала имеет своим назначением создание фрагментов участков поверхности с близким к нулю зарядом, на которых выделяются активные по отношению к границе раздела “газ–жидкость” формы реагента.

Качество флотационного концентрата зависит от соотношения работ по удалению жидкости из прослойки, выполняемых химической и физической формами сорбции реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А., Городецкая А. Об явлениях смачивания и прилипания пузырьков. Ч. 2. Механизм прилипания пузырьков к поверхности ртути // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 12. — Вып. 5–6. — С. 511–520.
2. Чантурия В. А. Роль электрохимических и полупроводниковых свойств минералов в процессе флотации // Физико-химические основы теории флотации. — М.: Наука, 1983. — С. 70–89.

3. **Ahmed S. M.** Electrochemical studies of sulphides, I. The electrocatalytic activity of galena, pyrite and cobalt sulphide for oxygen reduction in relation to xanthate adsorption and flotation, *Int. J. Miner. Process.*, 1998, Vol. 5. — P. 163–174.
4. **Kirjavainen V., Schreithofer N., Heiskanen K.** Effect of some process variable on floatability of sulfide nickel ores, *Int. J. Miner. Process.*, 2002, Vol. 65. — P. 59–72.
5. **Абрамов А. А.** Требования к выбору и конструированию селективных реагентов-собирателей. Ч. 2. Требования к физико-химическим свойствам селективного собирателя // *Цв. металлы*. — 2012. — № 5. — С. 14–17.
6. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П.** Оценка собирательной силы флотационного реагента // *ФТПРПИ*. — 2015. — № 1. — С. 137–144.
7. **Rao H. K., Forssberg K. S. E.** Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation, *Mineral Engineering*, 1991, Vol. 4, Nos. 7–11. — P. 879–890.
8. **Fuerstenau D. W.** A century of developments in the chemistry of flotation processing, *Centenary of Flotation Symposium*, Brisbane, Australia, 2005. — P. 47.
9. **Free M. L., Miller J. D.** The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry analysis, *Int. J. Miner. Process.*, 1996, Vol. 48. — P. 197–216.
10. **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.
11. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П., Бурдакова Е. А.** Определение оптимального соотношения активностей разных форм сорбции реагента на сульфидных минералах // *ФТПРПИ*. — 2015. — № 5. — С. 150–158.
12. **Чураев Н. В.** О силах гидрофобного притяжения в смачивающих пленках водных растворов // *Коллоид. журн.* — 1992. — Т. 54. — № 5. — С. 169–173.
13. **Чураев Н. В.** Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // *Успехи химии*. — 2004. — Т. 73. — № 1. — С. 26–38.
14. **Crozier R. D.** Sulphide collector mineral bonding and the mechanism of flotation, *Mineral Engineering*, 1991, Vol. 4, Nos. 7–11. — P. 839–858.
15. **Дерягин Б. В.** Теория капиллярной конденсации и других капиллярных явлений с учетом расклинивающего действия полимолекулярных жидких пленок // *Журн. физ. химии*. — 1940. — Т. 14. — № 2. — С. 137–147.
16. **Старов В. М., Чураев Н. В.** Кинетика изменения смачивающих пленок // *Коллоид. журн.* — 1975. — Т. 37. — № 4. — С. 711–715.
17. **Radoev B. P., Dimitrov D. S., Ivanov I. B.** Hydrodynamics of thin liquid films effect of the surfactant on the rate of thinning, *Colloid and Polymer Science*, 1974, Vol. 252, Issue 1. — P. 50–55.
18. **Dimitrov D. S., Ivanov I. B.** Hydrodynamics of thin liquid films. On the rate of thinning of microscopic films with deformable interface, *J. Colloid and Interface Science*, 1978, Vol. 64, No. 1. — P. 97–106.
19. **Pugh R., Stenius P.** Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector, *Int. J. Miner. Process.*, 1985, Vol. 15. — P. 193–218.
20. **Wang X.-H., Forssberg K. S. E.** Mechanisms of pyrite flotation with xanthates, *Int. J. Miner. Process.*, 1991, Vol. 33. — P. 275–290.

Поступила в редакцию 11/V 2016