

УДК 622.765.4

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ВЫБОРА СОЧЕТАНИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ВО ФЛОТАЦИИ**

С. А. Кондратьев, Д. В. Семьянова

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

Установлена связь между синергизмом сочетания анионных и неионогенных реагентов в понижении ими поверхностного натяжения раствора с синергетическим эффектом собирателей во флотации. Показано, что указанные эффекты имеют одну природу. Предложена гипотеза проявления синергизма во флотации, основанная на механизме работы физической формы сорбции собирателя в элементарном акте. Приведены экспериментальные доказательства соответствия мольных концентраций реагентов в понижении поверхностного натяжения раствора смеси и максимального извлечения полезного компонента в концентрат. Рассмотрены причины возможного отсутствия синергетического эффекта во флотации при использовании катионного и анионного собирателей, когда указанный эффект наблюдается в понижении ими поверхностного натяжения раствора. Установлена необходимость учета энергетического взаимодействия собирателя с минералом и окружающей средой. Для анализа изменения смачиваемости минералов реагентами показана возможность применения подхода, основанного на теории Лифшица–Ван-дер Ваальса и кислотно-основного взаимодействия контактирующих объектов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методик подбора сочетаний собирателей и эффективных реагентных режимов флотационного обогащения полезных ископаемых.

Флотация, синергетический эффект собирателей, поверхностное натяжение раствора, физически сорбируемый собиратель, энергетическое взаимодействие

DOI: 10.15372/FTPRPI20240616
EDN: GMWRY Y

Синергизм — свойство смеси химических соединений, применение которой с меньшей концентрацией более эффективно по сравнению с применением одного соединения. В бинарных системах различают синергизм в отношении образования мицелл, эффективности понижения поверхностного натяжения и величины понижения поверхностного натяжения для достижения критической концентрации мицеллообразования [1–5]. Во флотации синергизм — это повышение показателей процесса применения собирателей, суммарный расход которых меньше расхода в случае использования одного из собирателей. Он достигается выбором композиции собирателей, свойства каждого из которых позволяют выполнять свою индивидуальную функцию в образовании флотационного агрегата наиболее эффективно, а также усиливать эту

функцию собирателем-партнером. Использование одного собирателя, например хемосорбируемого, и генерация его различных производных форм в результате гидролиза, электронно-каталитического окисления могут не дать новых химических соединений в достаточном количестве или отвечающих требуемым свойствам. Задача получения синергетического эффекта во флотации заключается:

— в определении функций, выполняемых каждым из реагентов в элементарном акте флотации, и выборе химических соединений, способных осуществить эти функции;

— в усилении выполнения этих функций дополнительным собирателем.

Механизм работы химически и физически сорбированных флотационных реагентов-собираателей рассмотрен в ряде работ [6]. Показано, что химически закрепившийся собиратель необходим для селективной гидрофобизации флотируемого минерала, увеличения наступающего и отступающего контактных углов. Физически сорбированный собиратель (ФСС) выполняет функцию удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия — минеральную частицу и пузырек газа. Для выполнения этой функции собиратель должен обладать поверхностно-активными свойствами и создавать требуемое поверхностное давление в момент прорыва прослойки жидкости. Слабые поверхностно-активные свойства основного химически сорбируемого собирателя компенсируются поверхностной активностью дополнительного ФСС. Создание условий для появления на минерале смеси ксантогенат-ионов и диксантогена приводит к повышению показателей флотации [7]. Указанная смесь обладает поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Выбор pH флотационной системы в районе ~9 позволяет сформировать поверхностно-активные ионно-молекулярные ассоциаты при флотации олеатом. Флотация многих несulfидных минералов происходит в данном диапазоне pH [8]. Установлена связь понижения поверхностного натяжения раствора собирателя, его производных форм с повышением извлечения полезного компонента [6].

Цель настоящей работы — изучение условий проявления синергетического эффекта во флотации при применении сочетаний анионного с катионным или неионогенным собирателем, а также двух неионогенных.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Примером проявления синергизма собирателей с усилением функции удаления жидкости из прослойки является повышение показателей флотации свинцово-цинковой руды [9]. Применение сочетания собирателей ксантогената и неионогенного собирателя для угольной мелочи Флотэк-404 увеличило извлечение свинца с 77.7 до 79.9 %, а цинка с 65.9 до 66.3 %. Дополнительный собиратель Флотэк-404 закрепляется в форме микрокапель и не может повысить гидрофобность минералов, но обладает высокой скоростью растекания по границе раздела “газ – жидкость”.

Значительный эффект получен при флотации шеелита смесью собирателей анионного алкилсульфосукцината ($C_{18}H_{32}Na_2O_8S$) и пентаглицолевого эфира нонилфенола (NP5) в весовом соотношении 1:1 [10]. Отмечается, что повышение селективности и извлечения шеелита наблюдается при уменьшении дозировки смесей собирателей. Когда суммарный расход смеси указанных реагентов составил 200 г/т, селективность и извлечение шеелита достигли значений, превышающих результаты, полученные с 500 г/т одного алкилсульфосукцината. Добавление неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) привело к уменьшению адсорбции анионного собирателя для обоих минералов: шеелита и кальцита, причем данный эффект более выражен у кальцита.

В [11] рассмотрено выполнение функции удаления прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, дополнительным собирателем. Сопоставлены молярные соотношения компонентов смеси, при которых достигалось эффективное понижение поверхностного натяжения и максимальное извлечение шеелита. В эксперименте использована смесь додецилсульфата натрия и оксиэтилированного гексадецилового спирта $C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_nH$. Определен синергетический эффект в понижении поверхностного натяжения раствора смеси ПАВ. Эффективность понижения поверхностного натяжения оценивалась концентрацией смеси $C_{1,2}$, при которой происходит понижение поверхностного натяжения до 40 мН/м. Синергизм в повышении флотационного извлечения минерала достигнут при том же соотношении мольных концентраций додецилсульфата и спирта, что и синергизм в понижении поверхностного натяжения раствора. Приведенные примеры показывают, что добавление к хемосорбируемому собирателю поверхностно-активного неионогенного реагента повышает показатели флотации.

Связь между синергизмом поверхностно-активных реагентов в понижении поверхностного натяжения раствора с синергетическим эффектом во флотации, установленная для сочетаний ионогенного и неионогенного собирателей, не всегда выполняется в случае применения сочетания анионного и катионного собирателей. В [12, 13] исследовалось влияние анионных (сульфонатов $NaC_nH_{(2n+1)}SO_4$, где $n=8-16$) и катионных (децил и тетрадециламина) собирателей на понижение поверхностного натяжения их раствора, величину отступающего контактного угла на кварце, скорость перемещения линии смачивания по минеральной поверхности. Значение отступающего контактного угла на кварце в присутствии сульфоната уменьшилось, т. е. этот реагент является смачивателем поверхности кварца. Причина связана с закреплением алкильной цепи анионного собирателя на отрицательно заряженной поверхности кварца. Гидрофильная группа обращена в сторону полярной жидкости. Катионный собиратель закрепляется на отрицательно заряженной поверхности кварца в результате электростатического взаимодействия и с образованием водородной связи между аммониевой группой реагента и силанольной группой кварца [14, 15]. Увеличение смачиваемости низкоэнергетических поверхностей возможно при использовании комбинации катион активного и неионогенного реагентов [16]. Понижение поверхностного натяжения раствора не является в данном случае достаточным условием получения синергетического эффекта во флотации.

В [17] изучался вопрос селективного разделения сподумена и полевого шпата применением сочетания собирателей. Высокие показатели разделения достигнуты при использовании олеата натрия (NaOL) и хлорида додециламмония (DTAC) в мольном соотношении 9 : 1 и pH 8.0–8.5. Синергетический эффект в понижении поверхностного натяжения раствора получен при соотношении мольных концентраций собирателей 1 : 1. Дается следующая последовательность действия собирателей: предварительная гидрофобизация сподумена олеатом, затем на хемосорбированном олеате физически адсорбируются образовавшиеся в объеме раствора электронейтральные ассоциаты OL/DTAC. Наличие хемосорбированного и физически закрепившегося реагентов объясняет повышенные показатели флотации. Селективность разделения достигается избирательным закреплением олеата на сподумене. Реакционно активные фрагменты, содержащие Al, на поверхности полевого шпата недоступны для олеата, тогда как аналогичные места на сподумене взаимодействуют с олеатом. Предполагается, что места селективно закрепившегося на сподумене олеата являются местами выделения ассоциатов OL/DTAC — физической формы сорбции собирателей, дополнительно увеличивающей ее плотность. Отсутствие хемосорбированного собирателя и ассоциатов на поверхности полевого шпата обеспечивает селективность разделения минералов.

Исследование синергетических эффектов при использовании сочетания двух неионогенных растворимых ПАВ выполнено в [18]. Рассматривалась смачиваемость стекла смесью *p*-(1,1,3,3-тетрамethylбутил)феноксиполи(этиленгликоль) $[C_{14}H_{21}(CH_2CH_2O)_xOH$ ($x = 10$)] и *p*-(1,1,3,3-тетрамethylбутил) феноксиполи (этиленгликоль) $[C_{14}H_{21}(CH_2CH_2O)_xOH$ ($x = 16$)]. Показано, что смачиваемость минеральной поверхности меняется в зависимости как от суммарной концентрации ПАВ, так и от соотношения молярных концентраций компонентов.

ПОВЫШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ДАВЛЕНИЯ

Исследована возможность повышения показателей процесса усилением функции понижения поверхностного натяжения основного собирателя собирателем-партнером. Условия понижения поверхностного натяжения, образования мицелл и осадков для ряда смесей рассмотрены в [4, 5]. Применение теории регулярных растворов и измерения поверхностного натяжения позволили объяснить характеристики смешанных растворов поверхностно-активных веществ. Взаимодействие в неидеальной смешанной системе можно представить параметром β . Этот параметр связан с изменением свободной энергии при смешивании двух ПАВ: $\Delta G_{\text{mix}} = \beta X(1-X)RT$. Здесь X — мольная доля поверхностно-активного вещества 1 в смеси поверхностно-активных веществ поверхностной пленки. Отрицательное значение β смешанной системы указывает на притяжение и синергизм между поверхностно-активными веществами, положительное значение β — на антагонизм. Если $\beta = 0$, то смешивание приводит к образованию идеальной системы. Алгоритм определения β по данным поверхностного натяжения смеси и отдельных поверхностно-активных веществ описан в [3, 4, 19]. Основные уравнения для определения β в смешанном монослое на границе раздела “газ – жидкость” следующие:

$$\frac{X^2 \ln \frac{C_{1,2}\alpha}{C_1 X}}{(1-X)^2 \ln \frac{C_{1,2}(1-\alpha)}{C_2(1-X)}} = 1, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\ln \frac{C_{1,2}}{C_1 X}}{(1-X)^2}, \quad (2)$$

где C_1 , C_2 и $C_{1,2}$ — концентрации в растворе ПАВ 1 и 2 и их смеси соответственно, необходимые для достижения заданного эффекта — понижения поверхностного натяжения раствора; α — мольная доля ПАВ 1 в смеси в объеме раствора. В этих уравнениях единственными величинами, которые необходимо измерить экспериментально, являются C_1 , C_2 и $C_{1,2}$. Уравнение (1) решается численно для значения X , значение β находится из уравнения (2). В результате определяются значения параметров β и X — мольной доли ПАВ 1 в монослое на границе раздела “газ – жидкость”, а также коэффициенты активности собирателей в смеси.

Условия проявления синергизма в бинарной системе: $\beta < 0$ и $|\ln C_1^0 / C_2^0| < |\beta|$, где C_1^0 и C_2^0 — концентрации в объеме раствора чистых индивидуальных поверхностно-активных веществ 1 и 2 соответственно, необходимые для достижения заданного поверхностного натяжения (понижения). Общая концентрация смешанного поверхностно-активного вещества $C_{1,2}$, необходимая для обеспечения одинакового поверхностного натяжения (понижения), используется вместе с C_1^0 и C_2^0 в уравнениях (1) и (2) для расчета β , параметра, который связан с моле-

кулярным взаимодействием в системах, демонстрирующих синергизм. В точке максимального синергизма мольная доля α_* ПАВ 1 в объеме раствора равна его мольной доле в смешанном монослое на границе раздела “водный раствор – воздух” и определяется соотношением

$$\alpha_* = X = \frac{\ln \frac{C_1^0}{C_2^0} + \beta}{2\beta}.$$

Для выполнения расчетов по двум реагентам-собирателям на изотермах их поверхностного натяжения проводится сечение $\sigma = \text{const}$ и по точкам пересечения этой прямой с изотермами поверхностного натяжения определяется концентрация растворов индивидуальных ПАВ (C_1 , C_2) и их смеси ($C_{1,2}$), при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. В случае смеси собирателей зависимость $\sigma f(C_{1,2})$ строится для нескольких значений σ . Выбранное значение поверхностного натяжения позволяет установить требуемое поверхностное давление раствора реагентов, при котором выполняется необходимая работа по удалению прослойки жидкости. Полученные значения подставляются в (1) и (2) и находятся X_1^σ и β^σ .

ВЫБОР СОЧЕТАНИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ

Анионный и неионогенный собиратели. Это комбинация с наиболее предсказуемыми собирательными свойствами, в которой каждый из реагентов выполняет свою индивидуальную функцию. Хемосорбируемый собиратель гидрофобизирует минеральную поверхность, физически сорбированный собиратель выполняет функцию удаления жидкости из прослойки, разделяющей объекты взаимодействия — минеральную частицу и пузырек газа. Синергетический эффект может быть достигнут при выявлении функций, выполняемых каждым из реагентов в элементарном акте флотации, и выборе химических соединений, способных осуществить эти функции. В [9] повышение показателей флотации обязано сорбцией Флотэк-404 на гидрофобизированную поверхность минералов в форме микрокапель и его высокой скорости растекания по границе раздела “газ – жидкость”, которая составила ~ 23 см/с. Время индукции — параметр, характеризующий флотируемость минерала, сократилось. Использование ФСС, обладающего высокой поверхностной активностью и скоростью растекания, позволяет быстро удалить прослойку жидкости, сократив тем самым время индукции, и повысить показатели флотации (рис. 1).

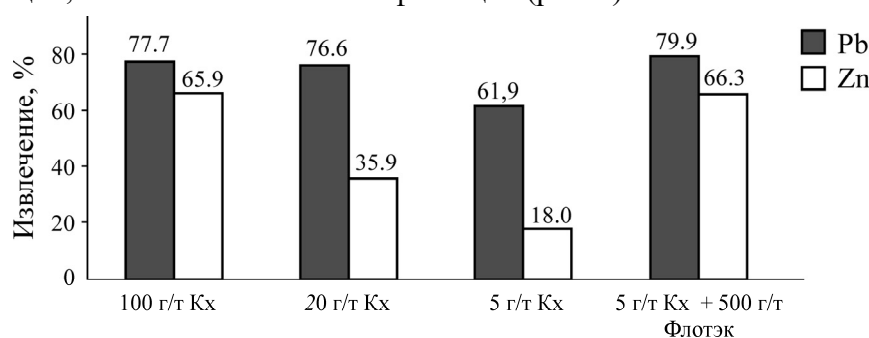


Рис. 1. Извлечение свинца и цинка в зависимости от расхода собирателей бутилового ксантогената и Флотэк-404 [9]

В данном случае потребовалась минимальная гидрофобизация цинка ксантогенатом — расход хемосорбируемого собирателя составил 5 г/т руды. Диксантоген на цинке не образуется из-за его низкой электропроводности, и образование поверхностно-активной смеси ионно-молекулярных ассоциатов, представленных ксантогенат-ионом и диксантогеном, также невоз-

можно. Повышение селективности разделения минералов в сравнении с флотацией одним ксантогенатом обусловлено минимально необходимой гидрофобизацией минералов. Хемосорбируемого реагента недостаточно для гидрофобизации минералов вмещающих пород, необходимой для закрепления ФСС.

Полученный результат аналогичен результату [10]. Каждый из собирателей выполняет свою функцию: анионный гидрофобизирует минералы, а неионогенный снимает кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса. Экспериментально установленный факт демонстрирует значительные преимущества, которые дает использование смесей анионных и неионогенных реагентов в процессах флотации, а также сокращает расход хемосорбируемого собирателя.

Установленное в [11] совпадение соотношений молярных концентраций, при которых достигается синергизм в понижении поверхностного натяжения смеси и в максимальном извлечении шеелита в концентрат, показало, что данные явления имеют одну природу. Результаты экспериментов подтвердили механизм работы физической формы сорбции в элементарном акте флотации, основанный на связи поверхностных характеристик границы раздела “газ–жидкость” с извлечением целевого компонента в концентрат. Снятие кинетического ограничения образованию флотационного комплекса осуществляется поверхностно-активной по отношению к границе раздела “газ–жидкость” физически закрепившейся формой собирателя. Экспериментальные результаты показывают, что в методику выбора сочетания анионного и неионогенного собирателей с целью получения синергетического эффекта необходимо включать определение понижения поверхностного натяжения раствора реагентов.

Анионный и катионный собиратели. В [12, 13] установлено уменьшение отступающего контактного угла на кварце и снижение скорости расширения периметра контакта сред трех агрегатных состояний в растворе катионного собирателя при добавлении анионных ПАВ (сульфонатов С8–С16). Время индукции при этом увеличилось, что указывает на снижение извлечения полезного компонента в концентрат. Причина связана с закреплением алкильной цепи анионного собирателя на отрицательно заряженной поверхности кварца. Соответственно, гидрофильная группа обращена в сторону полярной жидкости. Приведем доказательства предполагаемого закрепления анионного собирателя на кварце.

Рассчитаем энергию связи ионогенного собирателя с молекулами воды и кварцем в вакууме на основе теории Лифшица–Ван-дер Ваальса и кислотно-основного взаимодействия [20]. Компоненты LW и АВ поверхностной энергии функциональной группы гексадецилсульфоната натрия: $\gamma_d^{LW} = 30.71$; $\gamma_d^+ = 0.06$; $\gamma_d^- = 62.28$ мДж/м² [21]. Энергия образования связи между молекулами воды и функциональной группой гексадецилсульфоната $G_{AW} = -133.925$ мДж/м². Столь сильное взаимодействие воды с гексадецилсульфонатом позволяет этому длинноцепочечному собирателю растекаться по поверхности пузырька после прорыва прослойки и сокращать время индукции. В то же время энергия связи гидрофильной группы гексадецилсульфоната с минералом $G_{AQ} = -75.735$ мДж/м². Компоненты поверхностной энергии для кварца: $\gamma_m^{LW} = 39.2$, $\gamma_m^+ = 0.8$ и $\gamma_m^- = 41.4$ мДж/м² [22]. Сравнение энергий связи гидрофильной группы гексадецилсульфоната с кварцем и водой указывает на предпочтительное ее взаимодействие с водой. Энергия связи гидрофобного радикала с водой составляет $G_{RW} = -48.969$, а с минералом $G_{RQ} = -65.666$ мДж/м². На рис. 2 показано распределение энергий взаимодействия гексадецилсульфоната с кварцем и молекулами воды, которое доказывает, что функциональная группа реагента обращена в сторону полярной жидкости.

Рассчитаем энергию взаимодействия ионогенного собирателя гексадецилового сульфоната с кварцем через водную среду. Распределение энергий взаимодействия представлено ниже:

Вакуум			Водная среда		
	Вода	Энергия связи, мДж/м ²		Вода	Энергия связи, мДж/м ²
–48.97	–133.925	Собиратель	–48.97	–133.925	Собиратель
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{ONa}$			$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{ONa}$		
–65.60	–75.735	Энергия связи, мДж/м ²	–29.80	34.145	Энергия связи, мДж/м ²
	Минерал			Минерал	

В пульпе происходит переход от начального энергетического состояния к энергетическому состоянию в результате перемешивания суспензии и закрепления реагента на минерале.

Довольно близкие значения энергии взаимодействия гидрофильной группы алкилсульфата с кварцем и водой составляют $G_{QW} = -81.364$ и $G_{AW} = -133.925$ мДж/м². Значения электронно-акцепторного, электронно-донорного и Лифшица–Ван-дер-Ваальсовых компонент поверхностной энергии алкилсульфата приводятся в [23].

Силикаты флотируются сульфонатами только после их активации ионами металлов, и диапазон оптимального pH зависит от природы применяемого катиона-активатора. По электростатическому механизму кварц может быть сфлотирован сульфонатами в диапазоне $\text{pH} < 2.4$ (точки нулевого заряда), когда анионы закрепляются в двойном электрическом слое как противоионы. Флотация катионным собирателем реализуется при $\text{pH} > 9$. В щелочной области pH функциональная группа сульфоната, имеющая отрицательный заряд, будет отталкиваться от минеральной поверхности, также имеющей отрицательный заряд, что дополнит отталкивание по кислотно-основному и Лифшица–Ван-дер-Ваальсову взаимодействию. Электростатическое взаимодействие усилит ориентацию молекул алкилсульфоната на поверхности кварца с направлением гидрофильной группы в воду. Применение указанного сочетания собирателей приведет к синергетическому эффекту в понижении поверхностного натяжения раствора смеси собирателей, но закрепление ФСС на его поверхности будет невозможно или недостаточно. Как следствие, увеличится время индукции, на что указывают результаты экспериментов [13]. Снижение флотационной активности кварца при флотации композициями додециламин+олеат натрия и додециламин+додецилсульфат натрия установлено в [24]. Понижение извлечения кварца в данном случае обязано отсутствию сорбции поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ–жидкость” анионно-катионных ассоциатов на поверхности минерала.

Полученные значения энергий взаимодействия гексадецилового сульфоната с кварцем и водой показывают отсутствие хемосорбции функциональной группы реагента на минерале. При этом увеличивается гидрофильность минерала и уменьшаются значения отступающего статического и динамического контактных углов. Согласно механизму работы ФСС, малое значение отступающего контактного угла предполагает удаление большего объема жидкости из прослойки для достижения динамического отступающего контактного угла и начала движения линии контакта сред трех агрегатных состояний. Большой объемом жидкости, удаляемой из прослойки десорбировавшим с минерала собирателем, также приведет к увеличению времени индукции. Поэтому синергетический эффект в понижении поверхностного натяжения раствора смесью собирателей не всегда приводит к сокращению времени индукции и повышению извлечения. Отсутствие физической формы сорбции на минерале, небольшое значение отступающего контактного угла, увеличенный объем жидкости в прослойке и низкая скорость ее удаления из прослойки определяют малую скорость перемещения линии смачивания и значи-

тельное увеличение времени индукции. Таким образом, при использовании сочетания анионного и катионного собирателей необходимо учитывать вторичные реакции (гидрофилизацию минеральной поверхности), изменяющие условия формирования флотационного комплекса. Методика выбора сочетания анионного и катионного собирателей должна включать:

- исследование возможности понижения поверхностного натяжения основного собирателя собирателем-партнером;

- исследование энергетического взаимодействия функциональной группы и углеводородного радикала реагентов с минералом и молекулами воды.

Иной результат наблюдается при флотации сочетанием анионного и катионного собирателей и хемосорбции, например оксигидрильного собирателя на поверхности извлекаемого минерала. В [16] отмечается несовпадение отношения мольных концентраций входящих в композицию реагентов, при которых достигается синергизм в понижении поверхностного натяжения раствора собирателей и повышении показателей флотации. Установлена предварительная селективная гидрофобизация сподумена олеатом. Предложено, что образовавшиеся в пульпе электронейтральные соединения OL/DTAC адсорбируются на поверхности гидрофобизированного олеатом минерала. Флотация выполнялась при pH 8.0–8.5, что указывает на значительное содержание в пульпе олеиновой кислоты в молекулярном виде и возможность образования ионно-молекулярных ассоциатов. Полагалось, что сформировавшиеся в объеме раствора ионно-молекулярные ассоциаты олеата и электронейтральные соединения OL/DTAC совместно адсорбируются на поверхности минерала. Таким образом, олеат участвует в выполнении двух функций: гидрофобизации минеральной поверхности и снятии кинетического ограничения образованию флотационного комплекса. Суммарный расход олеата на хемосорбцию и формирование ассоциатов двух видов привел к несовпадению соотношений мольных концентраций собирателей для получения синергетического эффекта в понижении поверхностного натяжения раствора и повышении показателей флотации.

Селективность разделения минералов достигается за счет двух факторов: селективного закрепления олеата на сподумене и соадсорбции ионно-молекулярных ассоциатов олеиновой кислоты и электронейтральных соединений OL/DTAC, обладающих высокой активностью по отношению к границе раздела “газ–жидкость”. Указанные ассоциаты способны снять кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса. Методика расчета мольного отношения анионного, способного хемосорбироваться на целевом минерале, и катионного собирателей должна предусматривать увеличенный расход собирателя-гидрофобизатора.

Аналогичный результат получен при определении условий синергизма в случае использования анионного и катионного собирателей [25]. Показано, что оптимальное соотношение компонентов в смеси, при котором формируется наиболее активное на границе раздела “газ–жидкость” сочетание, не соответствует соотношению компонентов, при котором достигается максимальное извлечение целевого минерала.

Сочетание неионогенных собирателей Увеличение концентрации растворимых ПАВ в системе “твердое тело–вода–пузырек” приводит к уменьшению контактного угла смачивания, увеличению гидрофилизации минеральной поверхности. Выполнены исследования по определению влияния ПАВ на сокращение протяженности периметра контакта пузырька газа, закрепленного на твердой поверхности. В качестве твердого тела использовались сталь и уголь. Методика эксперимента заключалась в следующем. Пластина металла (угля) горизонтально помещалась в емкость, заполненную дистиллированной водой. На пластине закреплялся пузырек воздуха. Затем подавалось ПАВ (пропиловый спирт или терпинеол). Для записи перемещения линии контакта сред трех агрегатных состояний над емкостью размещалась видеокамера. Экс-

перименты показали, что с увеличением времени происходит сокращение длины периметра контакта и отрыв пузырька воздуха от поверхности. На рис. 2 приводятся три стоп-кадра перемещения линии смачивания. Время перемещения линии смачивания меняется в зависимости от концентрации ПАВ, состояния твердой поверхности и измеряется минутами.

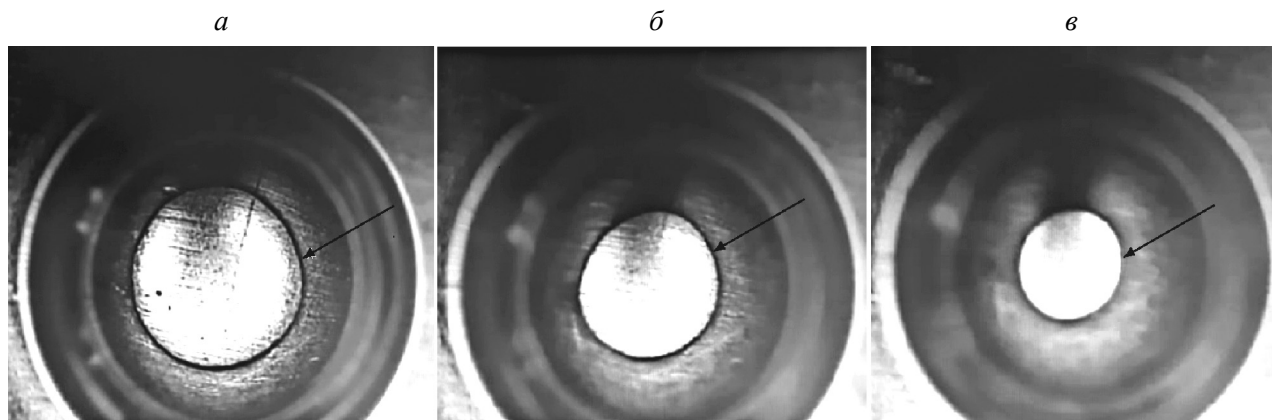


Рис. 2. Стоп-кадры трех моментов времени (а–в) пузырька, закрепленного на твердой поверхности в растворе ПАВ. Стрелка указывает положение периметра контакта сред трех агрегатных состояний

Рассчитаем энергию взаимодействия неионогенного собирателя (спирта) с молекулами воды и металлом в вакууме. Компоненты поверхностной энергии пропилового спирта: $\gamma^{LW}=22.20$; $\gamma^+=0.08$; $\gamma^-=8.70$ мДж/м² приведены в [26], алюминия $\gamma^{LW}=40.3$; $\gamma^+=1.3$; $\gamma^-=11.2$ мДж/м² в [27]. Энергия связи спирта с водой составит G_{ws} — 76.644, с металлом G_{ms} — 68.441 мДж/м². Взаимодействие спирта с подложкой пузырька на границе раздела “металл – жидкость” и его сорбция на границе раздела “газ – жидкость” приведут к понижению поверхностного натяжения на указанных границах. Поверхностное натяжение под пузырьком при этом не изменится, что будет способствовать сокращению периметра контакта сред трех агрегатных состояний и отрыву пузырька от подложки.

Компоненты поверхностной энергии бурового угля (лигнита) с плотностью 1450–1800 кг/т известны: $\gamma^{LW}=22.87$; $\gamma^+=0.2304$ и $\gamma^-=7.54$ [28]. Энергия взаимодействия спирта с углем в водной среде составит $G_{cws}=-41.169$ мДж/м², что также приведет к понижению энергии на границе раздела “уголь – жидкость”.

Смачиваемость минеральной поверхности смесью двух неионогенных ПАВ меняется в зависимости от суммарной концентрации ПАВ и соотношения молярных масс компонентов [17]. Изменение контактного угла при изменении мольного соотношения компонентов ПАВ связано с синергетическим эффектом в увеличении смачиваемости минеральной поверхности. Определение энергии взаимодействия собирателя с минералом и водой, а также воды с минералом позволит определить адсорбцию собирателей и положение молекул на границе раздела “раствор – минерал” и, как следствие, изменение контактных углов. Расчет может быть выполнен с применением теории Лифшица – Ван-дер Ваальса и кислотно-основного взаимодействия контактирующих сред отдельно для углеводородной цепи и полярной группы гетерогенного собирателя. Изменение времени индукции определится эффектами увеличения объема жидкости, находящейся в прослойке жидкости между объектами взаимодействия, в результате уменьшения динамического отступающего контактного угла и уменьшения скорости перемещения линии смачивания.

В связи со снижением гидрофобности поверхности растворимыми ПАВ во флотации, например угля, молибденита, используются плохо растворимые гетерополярные собиратели, которые закрепляются на гидрофобной поверхности в капельном виде. Указанные реагенты не понижают гидрофобность извлекаемого минерала, обладают высокой поверхностной активностью и способны снимать кинетическое ограничение образованию флотационного комплекса. В случае флотации гидрофильного материала для их попадания на поверхность минерала потребуется гидрофобизация минерала хемосорбируемым собирателем.

ВЫВОДЫ

Даны рекомендации к разработке методик выбора сочетания собирателей, позволяющего получить синергетический эффект во флотации. Установлена связь между синергизмом анионного и неионогенного реагентов-собирателей в понижении ими поверхностного натяжения раствора с синергетическим эффектом композиции собирателей во флотации. Установленная связь и экспериментальные результаты показывают, что в методику выбора сочетания анионного и неионогенного собирателей с целью получения синергетического эффекта необходимо включать определение понижения поверхностного натяжения раствора реагентов.

Нарушение связи между синергизмом анионного и катионного реагентов-собирателей в понижении поверхностного натяжения раствора с синергетическим эффектом собирателей во флотации может быть обусловлено повышением смачиваемости минеральной поверхности в результате обратной адсорбции анионного реагента. В случае хемосорбции анионного собирателя несовпадение соотношений мольных концентраций синергетических композиций в понижении поверхностного натяжения раствора и в повышении показателей флотации объясняется выполнением анионным собирателем различных функций. В методику выбора сочетания анионного и катионного собирателей необходимо дополнительно включать исследование энергетического взаимодействия функциональной группы и углеводородного радикала реагентов с минералом и молекулами воды.

В связи со снижением гидрофобности поверхности растворимыми гетерогенными ПАВ и их сочетанием во флотации в качестве собирателей следует использовать плохо растворимые неионогенные ПАВ, которые в капельном виде могут закрепляться на гидрофобной или гидрофобизированной поверхности. Закрепление композиции гетерополярных неионогенных собирателей не понизит гидрофобность минерала, но приведет к выполнению ими функции ФСС — удалению жидкости из прослойки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Rubingh D. N.** Mixed Micelle Solutions. Mittal K. L. (ed.), *Solution Chemistry of Surfactants*, 1979. — P. 337–354.
2. **Hua X. Y. and Rosen M. J.** Synergism in binary mixtures of surfactants I. Theoretical analysis, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, Vol. 90, No.1. — P. 212–219.
3. **Rosen M. J. and Hua X. Y.** Synergism in binary mixtures of surfactants: II. Some experimental data, *J. American Oil Chemist's Soc.*, 1982, Vol. 59. — P. 582–585.
4. **Rosen M. J. and Zhao F.** Binary mixtures of surfactants. the effect of structural and microenvironmental factors on molecular interaction at the aqueous solution, *Air Interface, J. Colloid Interface Sci.*, 1983, Vol. 95, No. 2. — P 443–452.

5. **Zhu B. Y. and Rosen M. J.** Synergism in binary mixtures of surfactants iv, effectiveness of surface tension reduction, *J. Colloid Interface Sci.*, 1984, Vol. 99, No. 2. — P. 435–442.
6. **Кондратьев С. А.** Подходы к выбору флотационных реагентов-собираателей // ФТПРПИ. — 2020. — № 5. — С. 109–124.
7. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М., СПб, 1993. — 206 с.
8. **Полькин С. И.** Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Недра, 1987. — С. 428.
9. **Кондратьев С. А., Коновалов И. А.** Флотационная активность солей ксантогеновой кислоты // ФТПРПИ. — 2020. — № 1. — С. 114–123.
10. **Von Rybinski W. and Schwuger M. J.** Adsorption of surfactant mixtures in froth flotation, *Langmuir*, 1986, Vol. 2. — P. 639–643.
11. **Jost F., Leiter H., and Schwuger M. J.** Synergisms in binary surfactant mixtures, *Colloid Polym Sci.*, 1988, Vol. 266. — P. 554–561.
12. **Alexandrova L., Hanumantha Rao K., Forsberg K. S. E., Grigorov L., and Pugh R. J.** Three-phase contact parameters measurements for silica-mixed cationic–anionic surfactant systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, Vol. 348. — P. 228–233.
13. **Alexandrova L., Hanumantha Rao K., Forsberg K. S. E., Grigorov L., and Pugh R. J.** The influence of mixed cationic–anionic surfactants on the three-phase contact parameters in silica–solution systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, Vol. 373. — P. 145–151.
14. **Авдохин В. М., Губин С. Л.** Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов // ГИАБ. — № 24. — 2006. — С. 324–331.
15. **Chernyshova I. V., Hanumantha Rao K., and Vidyadhar A.** Mechanism of adsorption of long-chain alkylamines on silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz, *Langmuir*, 2000, Vol. 16. — P. 8071–8084.
16. **Bogdanova Yu. G., Dolzhikova V. D., Badun G. A., and Summ B. D.** Wetting effect of aqueous binary mixed solutions of cationic and anionic surfactants, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, Vol. 52, 2003. — P. 2352–2359.
17. **Tian J., Xu L., Deng W., Jiang H., Gao Z., and Hu Y.** Adsorption mechanism of new mixed anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar flotation system, *Chemical Eng. Sci.*, 2017, Vol. 164. — P. 99–107.
18. **Szymczyk K. and Janczuk B.** Wettability of a glass surface in the presence of two nonionic surfactant mixtures, *Langmuir*, 2008, Vol. 24. — P. 7755–7760.
19. **Соболева О. А., Кривобокова М. В.** Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. — 2004. — Т. 45. — № 5. — С. 344–349.
20. **Van Oss C. J.** Interfacial forces in aqueous media. Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2006. — P. 430.
21. **Zdziennicka A. and Jańczuk B.** Modification of adsorption, aggregation and wetting properties of surfactants by short chain alcohols, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 2020, Vol. 284. — 102249.
22. **Docoslis A., Giese R.F., and Van Oss C. J.** Influence of the water–air interface on the apparent surface tension of aqueous solutions of hydrophilic solutes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2000, Vol. 19. — P. 147–162.

23. **Gonzalez-Garcia C. M., Gonzalez-Martin M. L., Gallardo-Moreno A. M., Gomez-Serrano V., Labajos-Broncano L., and Bruque J. M.** Free energy of interaction of sodium dodecyl sulfate in aqueous solution with carbon black surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, Vol. 248. — P. 13–18.
24. **Vidyadhar A., Kumari N., and Bhagat R. P.** Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in quartz–hematite flotation system, *Min. Process. and Extractive Metallurgy Rev.*, 2014, Vol. 35. — P. 117–125.
25. **Семьянова Д. В., Кондратьев С. А.** Обоснование применения параметра взаимодействия при выборе комбинации флотационных реагентов // ФТПРПИ. — 2024. — № 6. — С. 139–147.
26. **Zdziennicka A. and Jańczuk B.** Wettability of quartz in presence of nonionic surfactants and short chain alcohols mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, Vol. 343. — P. 594–601.
27. **Rudawska A. and Jacniacka E.** Evaluating uncertainty of surface free energy measurement by the van Oss-Chaudhury-Good method, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, accepted manuscript.
28. **Jie Wang, Yaqun He, Baofeng Wen, Xiangyang Ling, Weining Xie, and Shuai Wang.** Adsorption behavior of surfactants on lignite particles with different densities in aqueous medium, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2017, Vol. 3, No. 2. — P. 996–1008.

Поступила в редакцию 07/X 2024

После доработки 25/X 2024

Принята к публикации 08/XI 2024