

УДК 622.765

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ КонтРАСТНОСТИ  
ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ

В. А. Игнаткина

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”  
E-mail: woda@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Изучены взаимодействия жирнокислотного собирателя олеата натрия и высших изоспиртов в жидкой фазе и на поверхности разделяемых минералов — шеелита и кальцита. Изложены результаты исследования монофазного кальцита и шеелита, приведены их рентгенограммы и ИК-спектры. На основании экспериментальных данных продемонстрирован вклад межмолекулярных взаимодействий в сочетаниях оксигидрильных собирателей разной степени ионогенности на повышение контрастности флотоактивности шеелита и кальцита. Данными ИК-спектроскопии установлено, что максимальная интенсивность межмолекулярных водородных связей олеат:изоспирт в области  $3400-3200\text{ см}^{-1}$  соответствует мольному отношению 2. Роль изоспиртов в поверхностном слое шеелита заключается в нивелировании гидрофилизующего эффекта мицелл олеата за счет образования гетеромолекулярных ассоциатов посредством водородных связей, дополнительном разрыхлении гидратного слоя и повышении вероятности закрепления пузырька воздуха при их столкновении; адгезия капель изоспирта также способствует повышению флотоактивности шеелита; высшие изоспирты снижают флотоактивность кальцита. Максимальный эффект контрастности наблюдается для шламовых классов при концентрациях олеата в сочетании, соответствующем процессам мицеллообразования.

*Флотация, кальцит, шеелит, контрастность, сочетание собирателей, смачиваемость, мицеллообразование, водородные связи*

DOI: 10.15372/FTPRPI20170513

Проблема получения качественных концентратов при требуемом технологическом извлечении из руд, содержащих смесь кальциевых минералов, по-прежнему актуальна. Повышение контрастности технологических свойств минералов флотационной крупности может достигаться за счет использования селективных реагентных режимов [1–4]. Результативность применения энергетических воздействий на примере предварительной электроимпульсной обработки мономинеральных проб для повышения контрастности флотационных свойств между кальцитом, шеелитом и флюоритом не столь эффективна, как для сульфидных и благородных минеральных ассоциаций. Согласно данным [5], прирост извлечения в пенный продукт составил, %: шеелита — 10–12, флюорита — 5–6, кальцита — 7–8.

Предконцентрация процессами тяжелосредной или радиометрической сепарации с целью выведения породных минералов в отвальные хвосты в голове процесса весьма эффективна на стадии лабораторных и укрупненно-лабораторных исследований. Внедрение в технологию действующих обогатительных фабрик требует значительных капитальных затрат [6, 7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-05-00241\17).

Разработка селективных реагентных режимов флотации несulfидных руд, содержащих солеобразные минералы, включает два подхода:

- реагентные режимы на основе собирателей различной молекулярной структуры [8–11];
- реагентные режимы с применением разных депрессоров, таких как жидкое стекло, включая его модифицирование катионами поливалентных металлов, хлористым кальцием, совместно с операцией пропарки по методу Петрова; производными растительного сырья, например крахмалом, танином, полифосфатами и др. [2, 6, 12, 13].

В [14, 15] показано, что сочетание олеата натрия и высших жирных изоспиртов приводит к изменению закрепления олеата натрия на поверхности шеелита и кальцита, что позволяет достичь подавления флотоактивности кальцита в цикле доводки при более мягких условиях проведения пропарки (концентрация жидкого стекла в цикле пропарки снижена с 5.5 до 4.2%, а температура — с 80 до 67 °С). Методом ИК-спектроскопии установлено закрепление высших изоспиртов на поверхности кальцита посредством водородных связей, что приводит к снижению адсорбции олеата на поверхности кальцита при их совместном использовании. С другой стороны, на шеелите соадсорбция межмолекулярных ассоциатов олеата с изоспиртами с помощью водородных связей способствует повышению флотуемости шеелита из-за снижения гидрофилизирующего действия димеров и мицелл олеата.

Исследования механизма действия оксиэтилированных фенолов при разделении кальцита и апатита продемонстрировали [16], что собиратель на основе таллового масла и модификатора типа оксиэтилированных нонилфенолов (неонолы) в соотношении от 3 : 1 до 1 : 1 снижает флотоактивность кальцита в 5 раз и повышает флотоактивность апатита в 3 раза и более за счет преимущественной адсорбции неонолов на кальците и перераспределения адсорбции жирнокислотного собирателя между апатитом и кальцитом.

Согласно данным [17], соединения, подобные этоксилированному сульфонату, способны влиять на ионный состав пульпы, растворимость соединений. Сочетание олеата калия ( $7.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и этоксилированного сульфоната ( $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л) позволило исключить образование осадка олеата кальция в жидкой фазе.

В [18, 19] для малополярных оксигидрильных соединений предложен термин — реагенты вторичного действия (РВД), т. е. реагенты, способные к межмолекулярным взаимодействиям благодаря водородным связям, что влияет на контрастность собирательных свойств по отношению к разделяемым минералам. К таким соединениям отнесены высшие изоспирты, эфиры алкилфосфорных кислот и др. в сочетании с оксигидрильными или комплексообразующими собирателями. Расчетами и экспериментальными исследованиями показано, что водородные связи, стерические эффекты и гидрофобные взаимодействия играют важную роль в образовании коллоидных ассоциатов и их стабильности. В [20] отмечено, что совместное применение жирнокислотных собирателей с Аспаралом Ф позволяет повысить критическую концентрацию мицелообразования и флотировать при температуре чуть более 10 °С.

В [11] представлены результаты влияния потенциалопределяющих ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  на флотоактивность кальцита олеатом натрия при совместном использовании хлорида кальция и соды с депрессорами (исходная концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Снижение флотоактивности мономинеральной фракции кальцита депрессорами в присутствии потенциалопределяющих ионов, что соотносится с повышением смачиваемости его поверхности, располагается в следующем порядке: гексаметафосфат > крахмал > жидкое стекло, при одновременном снижении концентрации депрессора в 2–4 раза. Контроль концентрации ионов кальция в жидкой фазе показал снижение концентрации катионов при совместном использовании потенциалопределяющих ионов с депрессором, что позволяет предположить снижение растворимости кальцита. В работе отсутствует сравнение с флотоактивностью других кальцийсодержащих минералов в этих условиях.

Для повышения контрастности флотации мономинеральных фракций шеелита и кальцита синтетическими жирными кислотами фракций  $C_{12-16}$  исследованы следующие депрессоры: жидкое стекло с модулем 2.4, гексаметофосфат, танин и крахмал [12]. При одинаковой концентрации синтетических жирных кислот 30 мг/л в опытах с разными подавителями только жидкое стекло при концентрации от 100 до 350 мг/л обеспечило контрастность флотации, селективно снизив извлечение кальцита с 82 до 4 %; при этом извлечение шеелита оставалось на уровне 81–77 %.

Таким образом, применение селективных реагентных режимов — наименее затратное направление в повышении технологических показателей флотации. Сочетание оксигидрильных ионогенных собирателей и малополярных оксигидрильных соединений является перспективным реагентным режимом при флотации высококарбонатных тонковкрапленных руд кальцийсодержащих минералов.

Цель проведенных исследований — уточнить механизм действия сочетаний оксигидрильных соединений, отличающихся разной степенью гидрофобно-лиофильных взаимодействий, как в жидкой фазе, так при флотации мономинеральных фракций шеелита и кальцита.

#### МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучены образцы мономинеральных фракций кальцита и шеелита флотационной и шламовой фракций рентгенографическим методом с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser на Cu-излучении; обработка полученных результатов проводилась на программном комплексе TOPAS 4.2. Минералы исследованы на ИК-спектрофотометре “Спекорд М-80” с применением программного продукта “Soft spectra”; минералы крупностью –2 мкм снимали в суспензии бутанола путем нанесения пленки на КВг-пластины.

Согласно данным рентгенофазового анализа, образец является однофазным кальцитом  $CaCO_3$ . Все линии его рентгенограммы (рис. 1а) индицируются в ромбоэдрической ячейке, пр. гр. R-3c, с уточненными параметрами элементарной ячейки  $a = 4.9901 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.0657 (5) \text{ \AA}$ . На рис. 1б приведен ИК-спектр кальцита, который также показывает, что в исследованиях применен однофазный кальцит. На ИК-спектре кальцита четко идентифицируются полосы валентных колебаний — сильная полоса с максимумом интенсивности при волновом числе  $1416 \text{ см}^{-1}$ , а также узкие полосы при  $876$  и  $712 \text{ см}^{-1}$  [21].

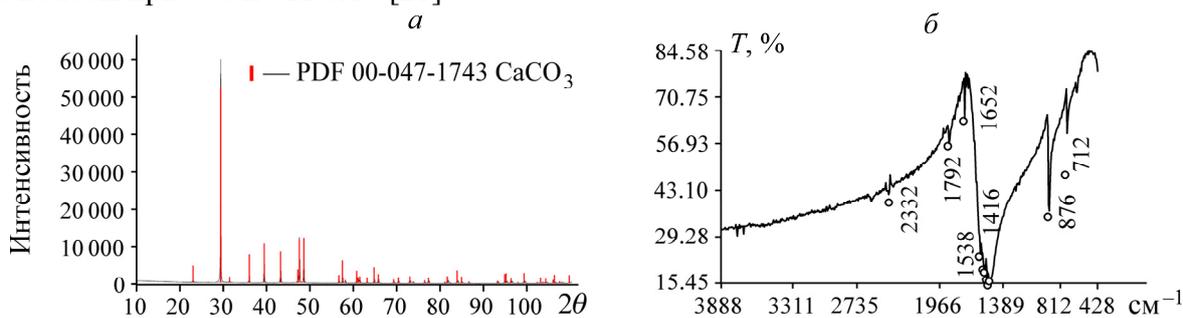


Рис. 1. Рентгенограмма образца кальцита (а) и его ИК-спектр (б)

На рис. 2а представлена рентгенограмма шеелита. По данным рентгенофазового анализа, основной фазой (более 90 %) в образце является шеелит  $CaWO_4$  тетрагональный, пр. гр.  $I4_1/a$ , уточненные параметры его элементарной ячейки:  $a = 5.2445 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.3770 (2) \text{ \AA}$ . На рис. 2б приведен ИК-спектр шеелита, на котором фиксируются следующие характеристические полосы при волновых числах,  $\text{см}^{-1}$ : 796 (сильная полоса) и 440 (узкая полоса), соответствующие валентным колебаниям в тетраэдре  $[WO_4]$ . Отмечены слабые полосы переменной интенсивности в области  $1700-1400 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к микропримесям шеелита, деформационным колебаниям воды.

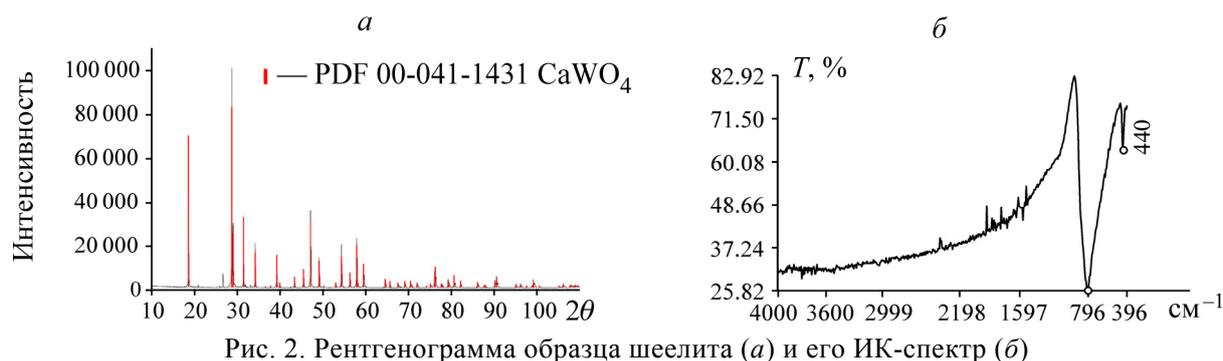


Рис. 2. Рентгенограмма образца шеелита (а) и его ИК-спектр (б)

По данным химического анализа, %:  $\text{WO}_3$  — 78.8,  $\text{CaO}$  — 19.15,  $\text{SiO}_2$  — 0.2,  $\text{MgO}$  — 0.31,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0.06,  $\text{Fe}$  — 0.14,  $\text{F}$  — 0.07. Содержание  $\text{CaWO}_4$  в пробе 98.5 %.

Реагенты — олеат натрия марки ХЧ, изододециловый спирт (ИДС) марки ХЧ, смесь изо-спиртов под торговой маркой Эксол-Б (ТУ-6-01-26-17-87). Для приготовления рабочих растворов заданной концентрации использованы свежеприготовленные 0.1 % и  $10^{-3}$  моль/л раствор олеата натрия марки ХЧ, а также 0.05 % и  $10^{-3}$  моль/л эмульсии высших изоспиртов и марки ХЧ.

Для исследования дисперсного состояния растворов реагентов от концентрации использован турбидиметрический метод анализа на спектрофотометре “Спекорд М 400” (Карл Цейс Йена) при длине волны 316 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 см; в канале сравнения помещался водный раствор с исследуемым значением рН либо раствор олеата натрия соответствующей в смеси концентрации.

ИК-спектроскопические исследования водных растворов собирателей осуществляли в вытяжках  $\text{CCl}_4$ . Вытяжки помещали в кюветы из  $\text{KBr}$  толщиной 1 мм, в канал сравнения устанавливали  $\text{KBr}$ -кювету с  $\text{CCl}_4$ . ИК-спектры растворов снимали на ИК-спектрофотометре “Спекорд М-80”.

Термогравиметрический метод применен для изучения относительной смачиваемости поверхности кальцита и шеелита [22]. Навеску минерала массой 1 г, крупностью  $-0.1 + 0.05$  мм обрабатывали раствором реагентов при рН 9 в течение 20 мин; жидкая фаза удалялась посредством бумажного фильтра в течение 60 мин, затем пробу минерала высушивали в эксикаторе с осушителем для удаления основной массы свободной воды в течение суток и более, что контролировалось взвешиванием фильтра с пробой минерала до постоянной его массы. Среднюю пробу минерала массой 300 мг помещали в платиновый тигель, микропипеткой добавляли определенную дозу дистиллированной воды, обеспечивали максимальный контакт воды с поверхностью порошка; затем тигель с пробой заключали в камеру дериватографа МОМ; нагрев образца проводили с минимальной скоростью 10 град/мин. На термограмме по зависимости 1-й производной по времени потери массы воды (DTG) определяли площадь теплового эффекта и температуру, соответствующую минимуму на DTG. За эталон принимали температуру пика и площадь пика DTG минерала, обработанного только рН водой. При сравнении результатов относительную смачиваемость ( $\Gamma_r$ ) находили по отношению температуры пика образца, подвергнутого обработке, к температуре минерала, обработанного только рН водой.

Флотацию в трубке Халлимонда проводили для оценки влияния реагентного режима на извлечение мономинералов крупностью  $-0.1 + 0.05$  и  $-0.44 + 0.01$  мм. Одиночные пузырьки воздуха создавались вытеснением воздуха водой из склянки Дрекселя с помощью системы стеклянных капилляров, помещенных в магистральную силиконовую трубку, и капилляром, встроенным в нижний стакан трубки. Масса навески в опытах составляла 0.5 г, объем трубки Халлимонда 50 мл. Время кондиционирования с собирателем — 5 мин, продолжительность флотации — 5 мин, расход воздуха —  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При флотации несulfидных минералов большое влияние оказывают ионно-молекулярное и дисперсионное состояния оксигидрильных собирателей [15, 22–25]. На рис. 3а приведены зависимости интенсивности пропускания света от концентрации олеата натрия и малополярных соединений ИДС и Эксол-Б.

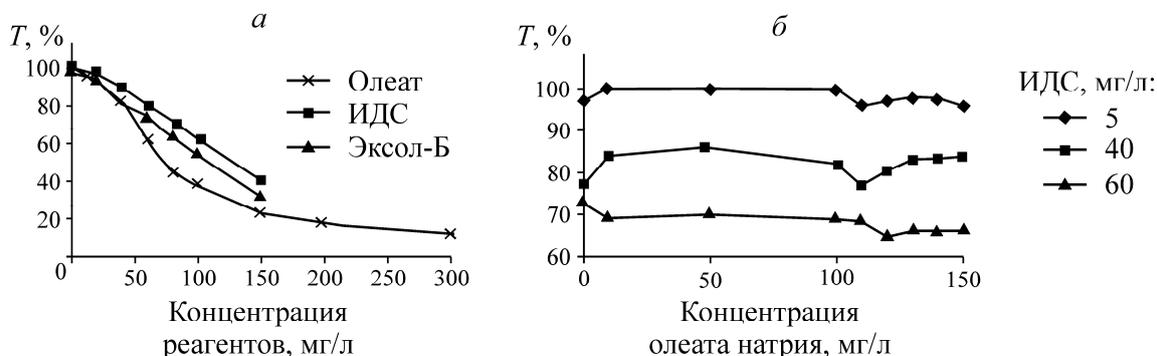


Рис. 3. Зависимости: а — интенсивности пропускания от концентрации реагентов в растворе; б — влияния добавок изододецилового спирта на интенсивность пропускания раствора олеата натрия

Как видно из зависимости интенсивности пропускания раствора олеата натрия (рис. 3а), до его концентрации 100 мг/л интенсивность пропускания изменяется прямо пропорционально концентрации реагента. Затем характер зависимости изменяется — наблюдается несколько слабовыраженных точек перегиба (110 и 200 мг/л), что свидетельствует о появлении процессов мицеллообразования в растворе. После концентрации олеата 200 мг/л интенсивность растворов низкая ( $T < 20\%$ ) и меняется незначительно. Согласно данным [3, 23], критическая концентрация мицеллообразования олеата натрия составляет  $1.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что соответствует концентрации 334 мг/л. На основании отклонения от линейной зависимости интенсивности пропускания изоспиртов установлено, что растворимость ИДС составляет 40 мг/л, а растворимость Эксола-Б — 20 мг/л.

Как показано в [3, 22, 23], активность флотационных реагентов в мицеллярном состоянии резко снижается по сравнению с ионно-молекулярными растворами. При адсорбции мицелл на поверхности шеелита часть молекул, входящих в мицеллу, оказываются ориентированными солидофильной группой в водную фазу и могут взаимодействовать с ионами кальция, находящимися в растворе, что малоэффективно во флотационном отношении, а также гидрофилизировать участки поверхности минерала за счет упрочнения граничного слоя воды.

Полученные данные о значениях концентраций олеата, при которых зафиксированы изменения в оптических свойствах растворов реагента, коррелируют с результатами флотации в трубке Халлимонта мономинеральных фракций шеелита и кальцита при температуре 18–20 °С, когда извлечение шеелита снижается при концентрации олеата более 80 мг/л, а кальцита только после 150 мг/л. Таким образом, флотируемость шеелита в большей степени зависит от коллоидно-дисперсного состояния собирателя. На рис. 3б приведены результаты исследований влияния добавки изоспиртов к раствору олеата натрия на интенсивность пропускания раствора смеси собирателей, при этом использован прием компенсации поглощения олеата.

При совместном присутствии в растворе растворимой формы ИДС и олеата интенсивность пропускания растворов выше, чем при индивидуальном применении ИДС. В случае растворимой формы ИДС (5 и 20 мг/л) и достижения точки образования ассоциатов олеата (110 мг/л)

наблюдается минимум пропускания, а затем его интенсивность растет, раствор становится более “прозрачным”. Увеличение концентрации ИДС до 60 мг/л приводит к смещению минимума пропускания в сторону больших концентраций олеата. Появление минимума интенсивности пропускания на зависимости интенсивности пропускания растворов сочетаний реагентов олеат натрия : ИДС при концентрациях, соответствующих растворимой форме ИДС и присутствию димеров молекул олеиновой кислоты (за счет гидролиза олеата) в растворе, может быть следствием увеличения количества ассоциатов, имеющих водородные связи в воде. Дальнейшее увеличение концентрации олеата приводит к процессу диспергирования молекул олеиновой кислоты в системе, что отражается на зависимости интенсивности пропускания в повышении “прозрачности” раствора. Затем количество ассоциатов увеличивается и интенсивность пропускания растворов вновь падает. При концентрации ИДС, соответствующей нерастворимой форме, и незначительной доле димеров олеата влияние неионогенных соединений посредством водородных связей на систему “спирт – вода – олеат” уменьшается и возрастает роль взаимного диспергирования за счет гидрофобных взаимодействий микрокапель изоспирта и димеров олеиновой кислоты.

На рис. 4а приведены зависимости интенсивности пропускания раствора олеата натрия при концентрациях, соответствующих процессам мицеллообразования, от концентрации ИДС. Видно, что растворимая форма изоспирта в большей степени влияет на увеличение интенсивности пропускания раствора олеата; присутствие изоспирта в сочетании с олеатом повышает интенсивность пропускания растворов с 15 – 19 до 63 – 47 % в зависимости от исходной концентрации олеата в растворе. Таким образом происходит диспергирование олеата.

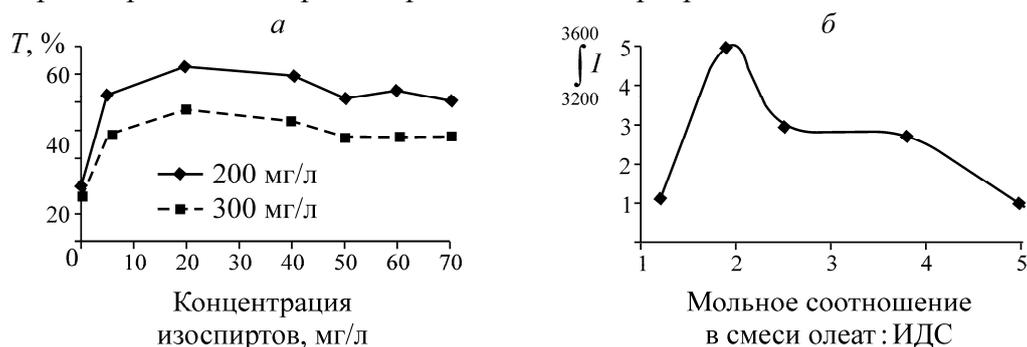


Рис. 4. Зависимости: а — влияния концентрации изоспиртов на интенсивность пропускания растворов олеата концентрацией 200 и 300 мг/л; б — интенсивности полосы поглощения в области  $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей водородной связи между олеатом и ИДС, от мольного отношения компонентов в смеси

На рис. 4б представлена зависимость интенсивности водородной связи в области ИК-спектра  $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$  между олеатом и изоспиртом при исходной концентрации олеата в смеси 400 мг/л.

Площадь характеристической полосы в области  $3650 - 3000 \text{ см}^{-1}$  отражает межмолекулярные взаимодействия посредством водородных связей в ассоциатах спиртов ( $3640 \text{ см}^{-1}$ ), олеиновой кислоты ( $3536 \text{ см}^{-1}$ ); ИДС : олеат ( $3400 - 3200 \text{ см}^{-1}$ ) изменяется при разных мольных

отношениях в смеси и имеет максимальное значение  $\left( \int_{3200}^{3600} (I) dI = 17.35 \right)$  при мольном отношении 1.96, которое соответствует концентрациям смеси 400 мг/л олеата натрия и 125 мг/л изододецилового спирта. Эксперименты показали, что присутствие в растворах молекулярной формы олеата приводит к образованию межмолекулярных ассоциатов, соединенными водородными связями. Образование подобных ассоциатов на поверхности шеелита должно влиять на смачиваемость поверхности минералов.

Выполненные термографические исследования по влиянию сочетания собирателей на изменение относительной смачиваемости шеелита и кальцита показали, что олеат натрия при концентрации 50 мг/л снижает смачиваемость шеелита до  $\Gamma_T = 0.88$  (75 °С); при концентрации 100 мг/л на кривой появляется второй пик с площадью  $S_2 = 17 \text{ см}^2$  и смачиваемость повышается до  $\Gamma_{T_2} = 0.96$  ( $T_1 = 75 \text{ °С}$  и  $T_2 = 82 \text{ °С}$ ). При концентрации олеата 300 и 400 мг/л относительная смачиваемость поверхности ( $\Gamma_{T_2}$ ) находится в диапазоне 0.96–0.98, при этом площадь второго пика с ростом концентрации олеата увеличивается до 26 и 37  $\text{см}^2$  соответственно.

Таким образом, с ростом исходной концентрации олеата на поверхности шеелита возрастает доля мицелл олеата, которая в большей степени удерживает воду в поверхностном слое, а относительная смачиваемость шеелита возрастает. На термограммах кальцита, обработанного олеатом натрия при аналогичных условиях, зафиксировано снижение степени смачиваемости поверхности до значения  $\Gamma = 0.84$  при концентрации олеата до 200 мг/л; на термограммах не наблюдается двойных пиков на кривой DTG подобно термограммам шеелита. Это подтверждает, что олеат адсорбируется на поверхности кальцита в ионной форме.

На рис. 5 приведены зависимости DTG при разных режимах обработки шеелита.

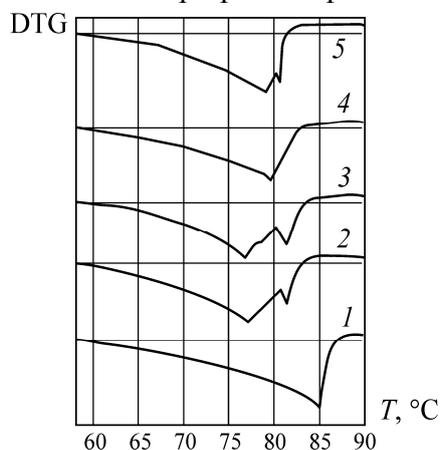


Рис. 5. Зависимости DTG при разных условиях обработки шеелита: 1 — эталонный образец шеелита; 2 — 100 мг/л олеата; 3 — 100 мг/л олеата + 10 мг/л ИДС; 4 — 100 мг/л олеата + 32 мг/л ИДС; 5 — 100 мг/л олеата + 100 мг/л олеата

Оптимальному мольному соотношению сочетания олеат : изоспирт (100 : 32 мг/л), равному 1.96, соответствует один пик на кривой DTG (4) и  $\Gamma_T = 0.93$  вместо  $\Gamma_{T_2} = 0.96$ . Данный эффект подтверждает образование в поверхностном слое межмолекулярных ассоциатов олеат : спирт посредством водородных связей, существование которых зафиксировано на ИК-спектрах растворов сочетания реагентов. Образование данных ассоциатов способствует дополнительной гидрофобизации поверхности минерала. При мольном отношении 0.6 (100 : 100 мг/л) площадь второго пика меньше ( $S = 12 \text{ см}^2$ ) и относительная смачиваемости  $\Gamma_{T_2} = 0.95$  ( $T_2 = 81 \text{ °С}$ ) близка к смачиваемости одного олеата натрия (5) за счет прироста доли ионной формы олеата путем диспергирования мицелл.

При мольном отношении олеат : ИДС, близком к 2, для образцов шеелита, обработанных смесью реагентов при концентрации олеата натрия в смеси 300 и 400 мг/л, степень гидрофобности повышается с  $\Gamma_{T_2} = 0.96$  и 0.98 до 0.94 и 0.95 соответственно. Происходит уменьшение площади второго пика, например для сочетания олеат : изоспирт (400 : 125 мг/л) она уменьшилась с 37 до 25  $\text{см}^2$ . Уменьшение площади второго пика (“связанной” воды) может быть следствием более плотного сорбционного слоя реагентов на шеелите, максимальная часть которых ориентирована углеводородными радикалами в воду.

Анализ результатов относительной смачиваемости кальцита от концентрации ИДС показал, что наибольшее значение степени гидрофобности ( $\Gamma = 0.72$ ) соответствует  $10 \text{ мг/дм}^3$  изоспирта. Дальнейшее увеличение концентрации реагента сопровождается устойчивым снижением степени гидрофобности; при концентрации ИДС  $60 \text{ мг/л}$  относительная смачиваемость соответствует эталонному образцу кальцита, при дальнейшем росте концентрации ИДС она достигает  $\Gamma_T = 1.1$ . Механизм действия изоспиртов заключается в активном взаимодействии с дефектами поверхности кальцита по донорно-акцепторному механизму полярными группами. С увеличением концентрации изододецилового спирта на поверхности кальцита адсорбируются уже ассоциаты спирта, приводящие к упрочнению структуры воды в поверхностном слое, что способствует повышению температуры испарения воды с исследуемых образцов. На термограммах не наблюдается появления второго пика на кривой DTG. Относительная смачиваемость поверхности шеелита при обработке ИДС снижается до  $0.85$  при концентрации спирта  $100 \text{ мг/л}$ , затем незначительно повышается до  $0.87$ , что может быть следствием адгезии микрокапель изоспирта в поверхностном слое шеелита.

Совместное использование олеата и ИДС на кальците незначительно влияет на относительную смачиваемость по сравнению с одним олеатом. На термограммах кальцита при концентрации олеата в смеси  $100 \text{ мг/л}$  и ИДС отмечается появление второго пика; при этом температура, соответствующая максимальной потере массы воды, не меняется.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о различиях в относительной смачиваемости поверхности шеелита и кальцита, обработанных смесью олеата и ИДС. Добавочная подача изоспирта к олеату до массового соотношения  $1 : 1$  (мольное отношение  $0.6$ ) способствует дополнительной гидрофобизации поверхности шеелита. На кальците совместное применение олеата натрия и изоспирта незначительно влияет на степень гидрофобности олеата по сравнению с одним собирателем. Индивидуальное использование ИДС гидрофилизует поверхность кальцита и гидрофобизирует поверхность шеелита. Установлено, что на поверхности шеелита присутствие димеров олеиновой кислоты зафиксировано при более низкой исходной концентрации олеата ( $100 \text{ мг/л}$ ) по сравнению с жидкой фазой ( $110 \text{ мг/л}$  олеата).

Результаты беспенной флотации кальцита и шеелита разных классов крупности (рис. 6) показывают, что извлечение кальцита одним олеатом натрия больше, чем шеелита. Совместное использование олеата и изоспирта способствует контрастности флотиремости шеелита и кальцита. При исходной концентрации олеата в смеси  $50 \text{ мг/л}$  (рис. 6а) для флотационной крупности прирост извлечения шеелита достигает  $18\%$  (с  $42$  до  $60\%$ ), а кальцита, напротив, снижается на  $18-10\%$  (с  $60$  до  $42-50\%$ ); для шламового класса извлечение шеелита увеличивается на  $21\%$  (с  $58$  до  $79\%$ ), а извлечение кальцита уменьшается с  $30$  до  $20\%$ .

При исходной концентрации олеата в смеси  $200 \text{ мг/л}$  прирост извлечения шламового класса шеелита составляет  $54\%$  (с  $20$  до  $74\%$ ), наибольший эффект наблюдается для растворимой формы изоспирта. Отмечена интенсивная селективная флокуляция тонкого шеелита на всем исследуемом диапазоне сочетаний концентраций.

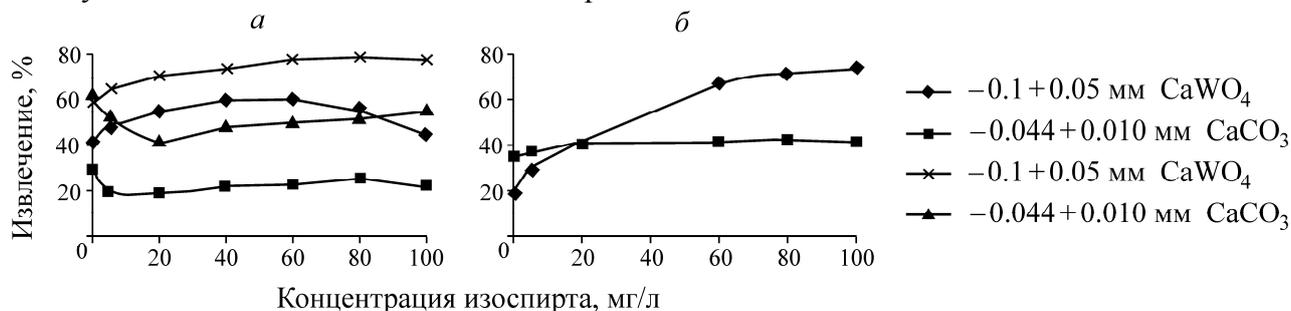


Рис. 6. Флотация шеелита и кальцита сочетанием олеата и изоспирта при исходной концентрации олеата, мг/л: а — 50; б — 200

Таким образом, на основании экспериментальных данных уточнен вклад межмолекулярных взаимодействий в сочетаниях оксигидрильных собирателей разной степени ионогенности. Высшие изоспирты в комбинации с олеатом натрия до массового соотношения 1 : 1 (мольное отношение 0.6) дополнительно гидрофобизируют поверхность шеелита за счет взаимодействия растворимой формы изоспирта на поверхности шеелита посредством водородных связей с молекулярной формой олеата, а также за счет адгезии микрокапель ИДС.

Роль изоспиртов в поверхностном слое шеелита заключается в нивелировании гидрофилизирующего эффекта мицелл олеата в поверхностном слое, дополнительном разрыхлении гидратного слоя и повышении вероятности закрепления пузырька воздуха при их столкновении. При этом высшие изоспирты снижают флотоактивность кальцита.

### ВЫВОДЫ

Результаты изучения мономинеральных фракций кальцита и шеелита методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии хорошо согласуются между собой и с данными химического анализа. Исследован монофазный образец кальцита и шеелита с долей основного минерала 98.5 %.

Экспериментально показано, что малополярные оксигидрильные соединения типа высших изоспиртов способны к образованию межмолекулярных ассоциатов посредством водородных связей, повышают ионно-молекулярную концентрацию олеата в 2–4 раза, снижают интенсивность процесса образования димеров и мицелл жирных кислот в жидкой фазе. На данный эффект в большей степени оказывает влияние растворимая форма высших изоспиртов.

Установлено, что наибольшая интенсивность водородных связей молекулярной формы олеата и изоспирта соответствует мольному отношению 2. Это приводит к различиям в структуре поверхностного слоя олеата на шеелите и кальците и по-разному отражается на смачиваемости поверхности кальциевых минералов, что способствует селективному разделению минералов при флотации.

Индивидуальное использование высших изоспиртов повышает относительную смачиваемость поверхности кальцита и снижает смачиваемость шеелита. Сочетание олеата и изоспирта снижает смачиваемость поверхности шеелита и практически не меняет смачиваемость поверхности кальцита по сравнению с действием одного олеата натрия.

Наибольшая разница извлечения в концентрат в присутствии высших алифатических изоспиртов наблюдается на шеелите и кальците (для всех классов крупности). Максимальный прирост извлечения шеелита шламового класса достигает 54 % при концентрации олеата 200 мг/л, которая соответствует процессу мицеллообразования, а прирост извлечения кальцита в этих условиях не превышает 7–8 % за счет диспергирования олеата. Высшие алифатические изоспирты способствуют селективной флокуляции шеелита на всем исследуемом диапазоне сочетаний концентраций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами // ГИАБ. — 2006. — № 12. — С. 334–340.
2. Сорокин М. М. Флотационные методы обогащения. Модификаторы. Физические основы. Практика. — М.: МИСиС, 2016. — 372 с.
3. Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А. Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1990. — 363 с.
4. Бочаров В. А., Игнаткина В. А. Технология обогащения полезных ископаемых. Т 2. — М.: Руда и металлы, 2007. — 408 с.

5. **Рязанцева М. В., Бунин И. Ж., Копорулина Е. В.** Использование импульсных энергетических воздействий для модифицирования структурно-функционального состояния поверхности и технологических свойств кальцийсодержащих минералов // ФТПРПИ. — 2016. — № 6. — С. 134–141.
6. **Барский Л. А., Кононов О. В., Ратмирова Л. И.** Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. — М.: Недра, 1979. — 232 с.
7. **Шепета Е. Д., Саматова Л. А., Алушкин И. В., Щипчин В. Б., Корнеев И. Г.** Повышение эффективности переработки бедных шеелитовых руд // ФТПРПИ. — 2016. — № 1. — С. 190–196.
8. **Филиппов Л. О., Самыгин В. Д., Игнаткина В. А.** Реагентные режимы селективной флотации с малополярными неионогенными добавками // Цв. металлы. — 2002. — № 1. — С. 25–34.
9. **Yang F., Sun W., Hu Y., and Long S.** Cationic flotation of scheelite from calcite using quaternary ammonium salts as collector: Adsorption behavior and mechanism, *Minerals Engineering*, 2015, Vol. 81. — P. 18–28.
10. **Filippova I. V., Filippov L. O., Duverger A., and Severov V. V.** Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH, *Minerals Engineering*, 2014, Vol. 66–68. — P. 135–144.
11. **Gao Y., Gao Z., Sun W., and Hu Y.** Selective flotation of scheelite from calcite: A novel reagent scheme, *Int. Journ. of Mineral Processing*, 2016, Vol. 154. — P. 10–15.
12. **Shi Q., Feng Q., Zhang G., and Deng H.** A novel method to improve depressants actions on calcite flotation, *Minerals Engineering*, 2014, Vol. 55. — P. 186–189.
13. **Liu Ch., Feng Q., Zhang G., Chen W., and Chen Y.** Effect of depressants in the selective flotation of scheelite and calcite using oxidized paraffin soap as collector, *Int. Journ. of Mineral Processing*, 2016, Vol. 157. — P. 210–215.
14. **Филиппов Л. О., Шохин В. Н., Енбаева Л. И., Игнаткина В. А.** Повышение технологических показателей флотации шеелита с применением сочетания реагентов олеата натрия и эксола-Б // Цв. металлы. — 1993. — № 1. — С. 60–64.
15. **Шепета Е. Д., Игнаткина В. А., Саматова Л. А.** Повышение контрастности свойств кальцийсодержащих минералов при флотации шеелиткарбонатных руд // Обогащение руд. — 2017. — № 3. — С. 41–48.
16. **Иванова В. А., Митрофанова Г. В.** Действие оксиэтилированных фенолов при разделении кальцийсодержащих минералов // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения, 16-19 сентября 2013). — Томск: Изд-во ТПУ, 2013. — С. 473–476.
17. **Somasundran P., Xiao L., and Wang D.** Solution chemistry of flotation of sparingly soluble mineral, *Mineral and Metallurgical Processing*, 1991, Vol. 8, No. 3. — P. 115–118.
18. **Курков А. В.** Реагенты вторичного действия — инструмент повышения эффективности флотации несulfидных руд // II Конгресс обогатителей стран СНГ: тез. докл., 1999. — 63 с.
19. **Курков А. В., Пастухова И. В.** Компьютерная визуализация структуры и механизма действия нового класса фосфорорганических собирателей // Цв. металлы. — 2013. — № 1. — С. 30–34.
20. **Киенко Л. А., Саматова Л. А., Воронова О. В., Плюснина Л. Н.** Применение смесей собирателей при флотации тонковкрапленных карбонатно-флюоритовых руд // Обогащение руд. — 2009. — № 3. — С. 25–28.
21. **Плюснина И. И.** Инфракрасные спектры минералов. — М.: МГУ, 1976. — 175 с.
22. **Филиппов Л. О., Игнаткина В. А., Лебедев В. А.** Определение относительной смачиваемости поверхности минеральных порошков термографическим методом // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1996. — № 1. — С. 3–6.
23. **Сорокин М. М.** Флотационные методы обогащения. — М.: МИСиС, 2011. — 411 с.
24. **Рибиндер П. А.** Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. — М.: Наука, 1978. — 371 с.
25. **Класен В. И., Мокроусов В. А.** Введение в теорию флотации. — М.: Госгортехиздат, 1959. — 636 с.

*Поступила в редакцию 30/VIII 2017*