

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

### ФЛОТАЦИЯ КАЛЬЦИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ СОЧЕТАНИЕМ РЕАГЕНТОВ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Е. Д. Шепета<sup>1</sup>, В. А. Игнаткина<sup>2</sup>, С. А. Кондратьев<sup>3</sup>, Л. А. Саматова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт горного дела ДВО РАН,

E-mail: elenashepeta56@mail.ru, ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",

E-mail: woda@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,

E-mail: kondr@misd.ru, Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия

Проведены теоретические и экспериментальные исследования влияния неионогенных соединений в сочетании с олеатом натрия на контрастность флотоактивности кальциевых минералов. Флотационные и адсорбционные анализы выполнены на мономинеральных фракциях кальцита и шеелита, технологические флотационные — на рудном материале, расклассифицированном по крупности –44 и –15 мкм. Найден технологический режим, при котором наблюдаются наибольшая разница в адсорбции олеата и контрастность в извлечении кальциевых минералов шеелита и кальцита. Установлены условия максимальной депрессии кальцита в основном цикле флотации.

*Флотация, кальцит, шеелит, шеелит-сульфидная руда, контрастность флотации, адсорбция, сочетание, олеат, неионогенные соединения, неонол, эксол-Б, реагентный режим, депрессия кальцита, извлечение*

DOI: 10.15372/FTPRPI20190613

Проблема регулирования контрастности флотационных свойств разделяемых минералов актуальна. Флотационное разделение несulfидных руд — сложная технологическая задача, поскольку целевые и породные минералы обладают близкими технологическими свойствами и флотируются оксигидрильными (мыла жирных карбоновых кислот и др.) или катионными классами собирателей.

С конца 50-х гг. XX в. для повышения собирательного действия оксигидрильных соединений используют:

- синтез новых соединений с дополнительными химически активными группами или атомами либо изомерией углеводородного радикала для регулирования собирательной активности (Аэрозоль 22, Аспарал-Ф и др.) [1–3];

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 17-05-00241, 18-05-00361).

- сочетание собирателей одного класса, но с разными параметрами длины углеводородного радикала или степени ненасыщенности связей углеводородного радикала, что приводит к синергизму их действия [4, 5];
- сочетание собирателей разных классов соединений (оксигидрильных и алкилсульфонатов, оксигидрильных и гидроксамовых кислот и т. п.) [6, 7];
- сочетание ионогенных собирателей с аполярными или малополярными органическими соединениями [8 – 10].

Сочетанием собирателей одного класса, но с разной структурой углеводородного радикала добиваются более равномерного адсорбционного слоя собирателей на поверхности целевого минерала за счет адсорбции на участках поверхности с различной поверхностной энергией.

Высокомолекулярные разветвленные карбоновые кислоты ( $C > 15$ ) при расходах 25 – 75 г/т флотируют апатит с более высоким извлечением, чем кислоты нормального строения, расход которых достигает 2000 г/т [11]. Высокая флотоактивность разветвленных высокомолекулярных кислот связана со стерическими эффектами и большей площадью, занимаемой одной молекулой на границе раздела сред. Согласно механизму работы физически сорбируемых собирателей, высокая флотоактивность обусловлена большей скоростью растекания по поверхности воды. Эффект углеводородных групп боковой цепи в понижении поверхностного натяжения составляет 2/3 от эффекта таких групп в основной цепи [12 – 14].

В [15] высказана идея, что собирательная активность флотационного реагента зависит от мощности поверхностного потока его физически сорбируемых форм. Мощность поверхностного потока производных форм собирателя определяется произведением поверхностного потока на поверхностное давление растекающейся пленки. Физическая форма сорбции осушает грани минерала вне зависимости от состояния минеральной поверхности. Значение химической формы сорбции (хемосорбция талового масла) в образовании флотационного контакта увеличивается, а избирательность извлечения требуемого компонента возрастает для коротко- ( $n < 12$ ) и длинноцепочечных ( $n > 12$ ) собирателей относительно собирателя с максимальной мощностью потока ( $n = 12$  атомов углерода). Механизм действия физической формы сорбции обеспечивает высокие собирательные свойства смеси олеата с ПЭНФ-4 (полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенолов) по отношению к извлекаемым минералам. Низкое поверхностное натяжение и высокое поверхностное давление сокращают время удаления прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, т. е. устанавливают собирательный эффект данной смеси.

К недостаткам мыл жирных карбоновых кислот относится склонность к мицеллообразованию, т. е. повышенному пенообразованию во флотации. Применение аполярных соединений (керосина) снижает пенообразование, вследствие солюбилизации увеличивается растворимость мыл жирных кислот при расходах последних  $> 350$  г/т. Неионогенные аполярные органические соединения повышают вероятности закрепления частиц на пузырьках при столкновении в пульпе [15, 16]. Диспергирующими и пеногасящими свойствами обладают и другие неионогенные малополярные соединения. Их технологические свойства определяются исходя из расчета гидрофильно-лиофильного баланса. Для расширения понимания технологической роли компонентов различной молекулярной структуры органических соединений в процессах флотации введено понятие “реагенты вторичного действия” (жирные спирты, оксигидрированные соединения, эфиры фосфорных кислот и т. п.) [17, 18]. Получение ассоциатов с разной структурой поверхностного слоя происходит в результате самоорганизации по законам образования водородной связи. Ассоциаты активны по отношению к границе раздела “газ – жидкость” [19].

Экспериментальные данные о влиянии оксиэтилированных алифатических спиртов на флотацию апатита из хвостов магнитной сепарации мылами карбоновых кислот позволили предположить, что неионогенные соединения обладают выраженной гетерополярностью. Это свойство обуславливает их контактирование с гидратированной минеральной поверхностью с широким спектром взаимодействий [20]. Установлено, что спирты закрепляются на поверхности минерала только после обработки собирателем, т. е. по механизму уравнивания полярностей [21]. Согласно механизму действия физически сорбируемых собирателей, оксиэтилированные спирты выполняют функцию снятия кинетического ограничения образования флотационного контакта, т. е. удаляют прослойку жидкости, заключенную между минеральной частицей и пузырьком газа. Как и у N-ацилированных аминокислот, наблюдается некоторое оптимальное количество оксиэтиленовых групп, равное или меньшее 6; увеличение количества указанных групп изменяет поверхностные свойства спирта и снижает его флотационную активность.

При сочетании собирателей катионного и оксигидрильного типов, адсорбция которых протекает на разных катионных, анионных активных центрах поверхности, повышается эффективность флотации несulfидных минералов. N-ацилированные аминокислоты применяются самостоятельно в смеси с аполярными и гетерополярными соединениями для обратной флотации силикатов из железных руд, а также флотации тонкозернистого вольфрамита и шеелита [20].

Цель настоящей работы — изучение влияния реагентов разной молекулярной структуры и их сочетаний на контрастность флотоактивности кальцийсодержащих минералов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Применялись мономинеральные фракции монофазного кальцита и шеелита и две пробы скарновой шеелит-сульфидной руды месторождения Восток-2. В пробе 1 содержалось  $WO_3$  0.55 %, P — 0.19,  $CaCO_3$  — 20.5, S — 4.2 %; в пробе 2  $WO_3$  — 0.69 %, P — 0.22,  $CaCO_3$  — 10.5, S — 3.5 %. По данным фазового анализа, вольфрам в руде представлен в виде шеелита (99.5 %), кальцит — известняком (25 %) и мраморами (75 %) с разной степенью мраморизации.

Использовался олеат натрия марки ХЧ. Раствор реагента с 0.1 %-й концентрацией готовился на дистиллированной воде, рабочие растворы — методом разведения дистиллированной водой с pH 9–9.5, которое создавалось NaOH. Бралась натриевая соль технической олеиновой кислоты Б-115 с рабочей концентрацией раствора 5 %. Омыление выполнялось на водяной бане в 100 мл дистиллированной воды, подогретой до 80 °С, вводились 1.6 г NaOH и 10 г технической олеиновой кислоты Б-115. Продолжительность омыления 30 мин, далее доводилось горячей водой до 200 мл.

При исследовании действия неионогенных соединений (жидкие изопарафины фракции  $C_{13}$ - $C_{17}$ , циклические изоспирты фракции  $C_{13}$ - $C_{17}$  и алифатические изоспирты фракции  $C_{12}$ - $C_{16}$ ) применялась эмульсия с концентрацией 0.1 %, приготовленная на гомогенизаторе MPW-324. Эмульгирование длилось 10 мин при скорости вращения рабочих лопастей 8000 об./мин. Парафины фракции  $C_{13}$ - $C_{17}$  — маслянистая жидкость светло-желтого цвета, вторичные спирты фракции  $C_{13}$ - $C_{17}$  — маслянистая бесцветная жидкость. Основную массу составляют изоспирты с алициклическим углеводородным радикалом. Реагент эксол-Б — побочный продукт производства изооктилового спирта, т. е. смесь соединений, состоящая из алифатических изоспиртов фракции  $C_{12}$ - $C_{16}$  (75–78 %), непредельных изоспиртов с длиной углеводородного радикала  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{20}$  (20–22 %) и изоальдегидов (2–5 %).

Неонол АФ 9-6 с концентрацией 100 % плохо растворяется в воде, поэтому в пульпу вводился каплями из микродозатора, пределы регулирования массы капли 10–100 мг. Усредненное число оксиэтильных групп  $n = 6$  ( $i - C_9H_{19} - C_6H_4 - O(CH_2CH_2O)_nH$ ).

Флотационные опыты проводились на мономинеральных фракциях минералов крупностью  $-0.05 + 0.010$  мм в трубке Халлимонда емкостью  $50 \text{ см}^3$ . Навеска минерала  $0.5 \text{ г}$  загружалась в нижний стакан трубки. Реагенты нужной концентрации готовились в колбе объемом  $50 \text{ см}^3$ , раствор заливался через верхнее колено трубки. Кондиционирование минерала с раствором флотореагентов длилось  $3 \text{ мин}$  с помощью магнитной мешалки. Продолжительность флотации  $5 \text{ мин}$  при расходе воздуха  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ , который контролировался объемом вытесненного газа.

Адсорбционные исследования выполнялись в статических условиях при перемешивании  $1 \text{ г}$  минерала в  $50 \text{ мл}$  раствора в стаканчике на магнитной мешалке. Жидкая фаза отделялась центрифугированием. Исходная и остаточная концентрации олеата натрия контролировались на ИК-спектрофотометре Spesord M-80 при волновом числе  $1710 \text{ см}^{-1}$  по специальной программе.

Проба к измерению подготавливалась следующим образом. От жидкой фазы отбиралась аликвота объемом  $20 \text{ мл}$ , которая подкислялась соляной кислотой до  $\text{pH } 2$ , затем олеиновая кислота порционно экстрагировалась  $\text{CCl}_4$  ( $60 \text{ мл}$ ) в делительной воронке при интенсивном встряхивании в течение  $5 \text{ мин}$ . Объединенные экстракты в мерном стакане помещали на водяную баню, и органическая часть отгонялась до  $5 \text{ мл}$ . Полученный раствор размещали в неразборные кюветы толщиной  $3.15 \text{ мм}$  с окнами из  $\text{KBr}$ . Предварительно при данной толщине кюветы строилась калибровочная прямолинейная зависимость интенсивности поглощения при волновом числе  $1710 \text{ см}^{-1}$  от концентрации олеата до  $150 \text{ мг/л}$ .

Эксперименты по флотации руды выполнялись в механических флотомашинах (Механобр). В коллективном цикле с объемом камер  $3$  и  $1$  ( $0.5$ ) л время флотаций основной и контрольной по  $10 \text{ мин}$ , перечистки —  $5$ . На стадии селекции черновых шеелитовых концентратов использовались машины с объемом камер  $0.5$  и  $0.3$  ( $0.1$ ) л, время флотации перечисток I, II —  $5 \text{ мин}$ , контрольной дофлотации —  $8$ . Флотационные опыты проводились на водопроводной воде  $\text{pH } 6.7$  в открытом цикле,  $\text{pH}$  флотации  $8.7$ , жестокость пульпы  $2.24 \text{ мг-экв./л}$ .

Содержание класса  $-80 + 0$  мкм в питании флотации  $77.2 \%$ , распределение  $\text{WO}_3$  —  $82.5 \%$ ,  $\text{P}$  —  $80.7$ ,  $\text{CaCO}_3$  —  $79.0 \%$ . Содержание в исходной руде и продуктах обогащения по всем элементам определялись рентгенометрическим анализом. Схема флотационных опытов на руде включала следующие циклы:

- сульфидный — жидкое стекло  $100 + 50 \text{ г/т}$ , сульфидный собиратель ИМА-И413п  $15 \text{ г/т}$ , сосновое масло  $10 \text{ г/т}$ . Промпродукт сульфидной перечистки вводился в питание шеелитовой флотации для снижения потерь шеелита с сульфидами;

- шеелитовый — карбонат натрия  $1.2 \text{ кг/т}$ ,  $\text{pH } 9.8$ , жестокость пульпы  $0.56 \text{ мг-экв./л}$ , жидкое стекло  $350 \text{ г/т}$ , в опытах с повышенным расходом —  $1.5 \text{ кг/т}$ .

В зависимости от задачи теста соотношение оксигидрильного собирателя натриевой соли технической кислоты Б-115, оксиэтилированного соединения неонола АФ 9-6 или эксолола-Б изменялось. Кондиционирование с каждым реагентом по  $2 \text{ мин}$ . Температура основной шеелитовой флотации  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ . Схема основного шеелитового цикла включала основную и контрольную флотации, а также перечистку объединенного концентрата.

Доводка (цикл десорбции) черновых концентратов выполнялся по методу Петрова. По стандартной схеме в пропарке поддерживалось отношение  $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 1$ , длительность стандартной пропарки в среде жидкого стекла при  $88 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$  составляла  $60 \text{ мин}$ . Расход и остаточная концентрация жидкого стекла определялись в стандартном опыте качеством конечного концентрата. Схема селекции включала две перечистки и контрольную дофлотацию на “голодном” по собирателю расходе. Температура перечистных операций  $24 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В тестах по изучению флотоактивности кальцийсодержащих минералов руды в присутствии эксоло-Б питание шеелитовой флотации классифицировалось по граничной крупности 44 мкм путем отмывки на сетке 44 мкм и температурой воды 22 °С. Проба – 44 + 0 мкм отстаивалась 24 ч, затем методом седиментации материал классифицировался по крупности 15 мкм (снятие класса – 15 мкм один раз, время осаждения пробы 14.5 мин, высота водного столба 160 мм). В табл. 1 приведены режимы проведения опытов на рудном материале.

ТАБЛИЦА 1. Реагентные режимы тестирования флотационных свойств эксоло-Б

Опыт	Условия проведения основного цикла
133, 133А Нулевой опыт	Стандартные условия: рН водопроводной воды 6.98, рН флотации 8.65, жесткость 4.8 мг-экв./л, сода 900 г/т, рН 10.11, жесткость 0.76 мг-экв./л, жидкое стекло 350 <sub>осн</sub> + 100 <sub>пер</sub> г/т, олеат натрия 250 <sub>осн</sub> + 50 <sub>контр</sub> + 30 <sub>дов</sub> г/т
137	В основном цикле жидкое стекло 520 г/т, олеат натрия 390 г/т
134	Стандартные условия, но в основной флотации олеат натрия + эксол-Б 65 г/т
141	Эксол-Б 100 г/т перед подачей олеата натрия, агитация 3 мин
	Разделение питания WO <sub>3</sub> флотации по 44 мкм Q (класс + 44 мкм) 400 г, (класс – 44 мкм) 540 г
139	Класс + 44 мкм: сода 1 кг/т, рН 10.6, жесткость 0.8 мг-экв./л, жидкое стекло 250 г/т, олеат натрия 190 г/т + эксол-Б 50 г/т. Класс – 44 + 0 мкм: сода 930 г/т, рН 10.2, жесткость 0.88 мг-экв./л, жидкое стекло 460 г/т, олеат натрия 440 г/т + эксол-Б 80 г/т. Суммарный расход на навеску: сода 910 г/т, жидкое стекло 350 г/т, олеат натрия 250 г/т + эксол-Б 67 г/т
135	Класс + 44 мкм: олеат натрия 230 г/т + эксол-Б 65 г/т. Класс – 44 + 0 мкм: жидкое стекло 350 г/т, олеат натрия 500 г/т + эксол-Б 65 г/т. Суммарный расход на исходную навеску: сода 910 г/т, жидкое стекло 290 г/т, олеат натрия 360 г/т + эксол-Б 65 г/т
136	Класс – 44 + 0 мкм: жидкое стекло 700 г/т, олеат натрия 500 г/т + эксол-Б 130 г/т. Суммарный расход на исходную навеску: сода 910 г/т, жидкое стекло 480 г/т, олеат натрия 360 г/т + эксол-Б 96 г/т
	Разделение питания WO <sub>3</sub> флотации по 15 мкм Q (класс + 15 мкм) 775 г, (класс – 15 мкм) 165 г
140	Класс + 15 мкм без подачи эксоло. Класс – 15 + 0 мкм: жидкое стекло 790 г/т, олеат натрия 610 г/т + эксол-Б 120 г/т. Суммарный расход на исходную навеску: сода 1.0 кг/т, жидкое стекло 320 г/т, олеат натрия 250 г/т + эксол-Б 20 г/т
138	Класс + 15 мкм: сода 800 г/т, рН 10.4, жесткость 1 мг-экв./л, жидкое стекло 280 г/т, олеат натрия 200 г/т + эксол-Б 50 г/т (совместная подача в пульпу). Класс – 15 + 0 мкм: сода 3.3 кг/т, рН 10.3, жесткость 0.84 мг-экв./л, жидкое стекло 2.3 кг/т, олеат натрия 1.6 кг/т + эксол-Б 420 г/т. Суммарный расход на исходную навеску: сода 1.2 кг/т, жидкое стекло 600 г/т, олеат натрия 425 г/т + эксол-Б 110 г/т

Примечание. Олеат натрия и эксол-Б подавались в пульпу одновременно, за исключением опыта 141

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты опытов по изучению влияния рН на флотоактивность кальциевых минералов крупностью – 50 + 10 мкм (шламовая фракция), рН корректировалось NaOH. Кальциевые минералы стабильно флотируются до рН 10, затем флотоактивность снижается для всех кальциевых минералов, что связано с гидрофилизацией поверхности гидроксил-ионами (рис. 1а). Шламовая фракция шеелита и кальцита имеет близкую флотоактивность до концентрации олеата 110 – 125 мг/л; при концентрации олеата 200 мг/л извлечение шеелита ниже, чем кальцита, что сопряжено с соадсорбцией на поверхности шеелита мицелл олеата (рис. 1б).

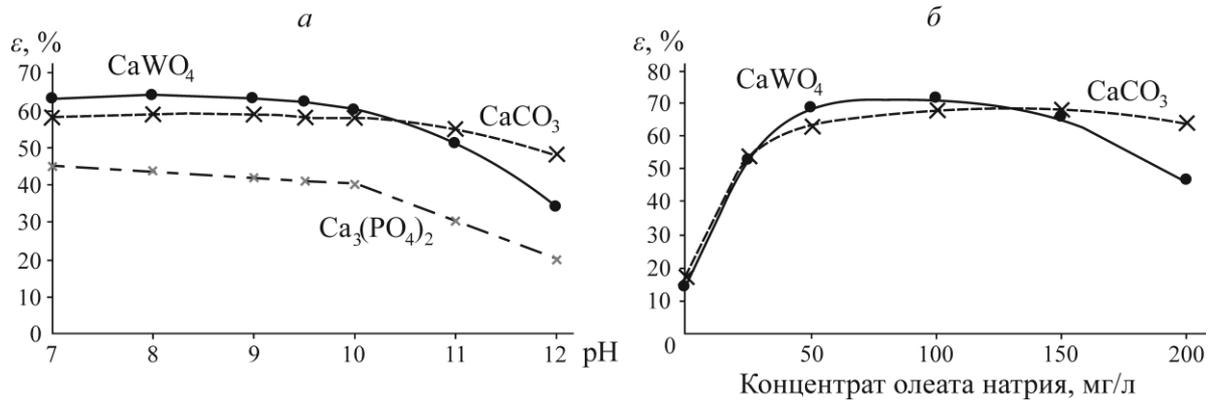


Рис. 1. Влияние pH среды (а) и концентрации олеата натрия (б) на флотоактивность кальцита, шеелита и апатита. Концентрация олеата 50 мг/л, pH 9

Рассмотрим результаты исследований контрастности флотоактивности между шеелитом (целевым минералом) и кальцитом (породным минералом) в трубке Халлимонда при использовании сочетания олеата и неионогенных соединений. В [22] критические концентрации мицеллообразования олеата натрия  $\text{ККМ}_1$ ,  $\text{ККМ}_2$  с применением разных методов определялись в области концентраций  $1.3 \cdot 10^{-5} - 2.4 \cdot 10^{-3}$  моль/л (4–731 мг/л). В [23] с помощью фотометрического метода  $\text{ККМ}_1$  составила  $3.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л (110 мг/л), т. е. имеется зависимость от способа измерения и чистоты самого реагента.

На рис. 2 показано влияние концентрации изопарафина  $\text{C}_{13}\text{-C}_{17}$  в сочетании с олеатом натрия на флотоактивность шламовой мономинеральной фракции шеелита и кальцита. Сочетание олеата и изопарафинов повышает флотоактивность шеелита на 18–21 % (зависимости 2, 4), а флотоактивность кальцита — на 9–14 % (зависимости 1, 3) по сравнению с индивидуальным использованием. Наблюдается снижение извлечения шеелита при увеличении концентрации изопарафинов в сочетании  $> 60$  мг/л. Для кальцита прирост извлечения происходит при концентрации изопарафинов до 5–20 мг/л, затем оно падает. Малые концентрации аполярного реагента способствуют росту извлечения кальциевых минералов. Увеличение концентрации изопарафинов  $> 20$  мг/л снижает извлечение кальциевых минералов, что является следствием поглощения олеата микрокаплями аполярного реагента.

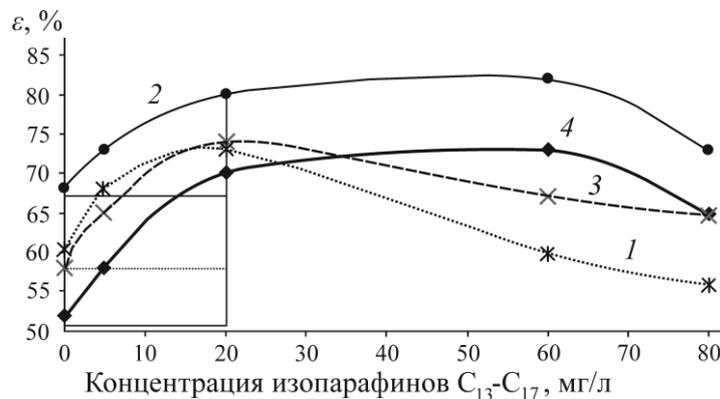


Рис. 2. Влияние концентрации изопарафина  $\text{C}_{13}\text{-C}_{17}$  в сочетании с олеатом натрия при его постоянной концентрации в смеси 50 мг/л (1, 2) и 200 мг/л (3, 4) на флотоактивность шеелита (2, 4) и кальцита (1, 3). Крупность минералов – 50 + 10 мкм, pH 9

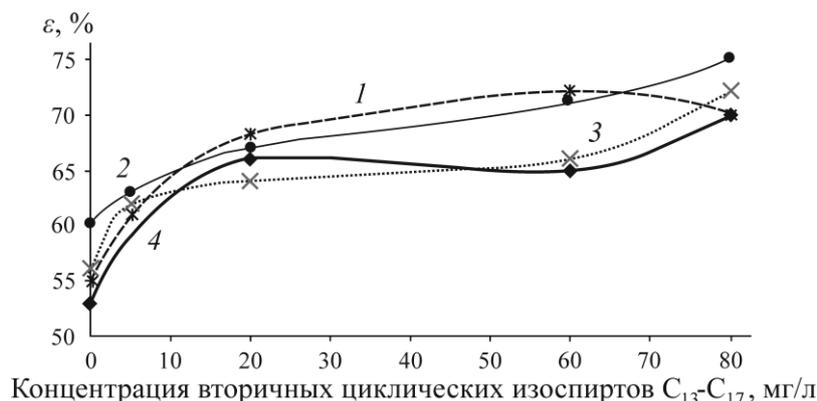


Рис. 3. Влияние концентрации вторичных циклических изоспиртов  $C_{13}$ - $C_{17}$  в сочетании с олеатом натрия при его постоянной концентрации в смеси 50 мг/л (2, 3) и 200 мг/л (1, 4) на флотоактивность шеелита (2, 4) и кальцита (1, 3). Крупность минералов – 50 + 10 мкм, pH 9

На рис. 3 приведены зависимости извлечения шеелита и кальцита сочетанием олеата (постоянная концентрация 50 и 200 мг/л) и циклических изоспиртов (концентрация изменяется от 0 до 80 мг/л). Вторичные циклические изоспирты  $C_{13}$ - $C_{17}$  повышают извлечение в концентрат кальцита и шеелита равнозначно на 6–17% по сравнению с индивидуальным использованием олеата натрия. При концентрации олеата в смеси  $> 100$  мг/дм<sup>3</sup> и соотношения “олеат : вторичные циклические изоспирты” от 10 : 1 до 1.8 : 1.0 наблюдается флокуляция кальцита. Вторичные циклические изоспирты в смеси с олеатом не обеспечивают контрастности флотоактивности между шеелитом и кальцитом.

На рис. 4 отражено влияние алифатических изоспиртов  $C_{12}$ - $C_{16}$  (эксол-Б) в сочетании с олеатом натрия на флотоактивность шламовых фракций шеелита и кальцита. Применение алифатических жирных изоспиртов в наибольшей степени обеспечивает контрастность флотации между флотоактивностью шеелита и кальцита. Прирост извлечения шеелита составляет 10–30%, кальцита — 1–9%. Это наилучший результат в контрастности флотоактивности между шеелитом и кальцитом.

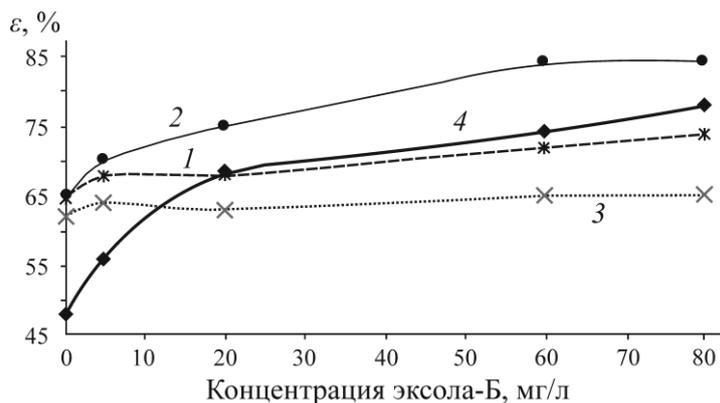


Рис. 4. Влияние концентрации алифатических изоспиртов  $C_{12}$ - $C_{16}$  в сочетании с олеатом натрия при его постоянной концентрации в смеси 50 мг/л (2, 3) и 200 мг/л (1, 4) на флотоактивность шеелита (2, 4) и кальцита (1, 3). Крупность минералов – 50 + 10 мкм, pH 9

Наибольшей селективностью действия на флотоактивность шеелита (повышает извлечение) и кальцита (не влияет) обладает сочетание олеата натрия и высших алифатических изоспиртов. Лучшие показатели флотации достигаются при массовом отношении “олеат : высшие

алифатические изоспирты” от 4 : 1 до 2 : 1. Исследованные неионогенные соединения способствуют повышению извлечения минералов в области мицеллообразования олеата натрия за счет увеличения растворимости олеата.

На рис. 5 приведены зависимости влияния неионогенных соединений на адсорбцию олеата натрия в смеси с изопарафинами, циклическими изоспиртами и алифатическими изоспиртами на кальците; адсорбции олеата натрия в смеси с алифатическими изоспиртами на шеелите.

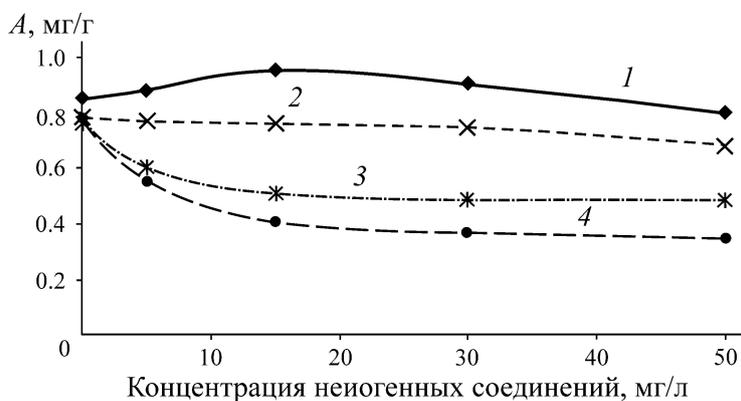


Рис. 5. Зависимость влияния неионогенных соединений на адсорбцию олеата натрия на шеелите (1) и кальците (2–4): 1, 4 — алифатические изоспирты  $C_{12}$ – $C_{16}$ ; 2 — изопарафины  $C_{13}$ – $C_{17}$ ; 3 — циклические изоспирты  $C_{13}$ – $C_{17}$ . Крупность –  $0.01 + 0.05$  мм, рН 9, концентрация олеата в смеси 50 мг/л

Изопарафины  $C_{13}$ – $C_{17}$  не влияют на адсорбцию олеата на кальците (рис. 5, зависимость 2), в то время как флотоактивность кальцита олеатом с тем же сочетанием при концентрации изопарафина 5–20 мг/л возрастает (рис. 2, зависимость 2). При концентрации олеата натрия в смеси 50 мг/л (мицеллообразование незначительное) алифатические изоспирты снижают адсорбцию олеата на кальците до 55 % (рис. 5, зависимость 4) и повышают на шеелите до 11 % (рис. 5, зависимость 1). Наибольшая разница в адсорбции олеата соответствует растворимой форме изоспиртов (рис. 5, зависимости 3 и 4). Аналогичная зависимость получена при концентрациях олеата 110–200 мг/л (мицеллообразование фиксируется оптическим методом [23]) в присутствии алифатических изоспиртов, т. е. прирост адсорбции олеата на шеелите — 15–20 %, снижение адсорбции олеата на кальците — 35–55 %. Циклические изоспирты в меньшей степени влияют на адсорбцию олеата и контрастность флотоактивности шеелита и кальцита.

Сравнение расчетных значений гидрофильно-лиофильного баланса  $H$  неионогенных соединений по методу Гриффина показало, что для алифатических изоспиртов фракции  $C_{12}$ – $C_{16}$   $H$  изменяется от 1.40 до 1.83, для циклических изоспиртов фракции  $C_{13}$ – $C_{17}$  — 1.33–1.71, для гидрофобных соединений изопарафинов фракции  $C_{13}$ – $C_{17}$  — 0. Изученные неионогенные соединения обладают пеногасящей способностью, повышают растворимость олеата натрия.

Результаты экспериментов на мономинералах продемонстрировали, что в присутствии аполярного реагента прирост флотоактивности минералов происходит без увеличения адсорбции собирателя. Наибольшая контрастность в извлечении кальциевых минералов шеелита и кальцита наблюдается при использовании алифатических жирных изоспиртов. Установленный механизм действия алифатических изоспиртов в сочетании с олеатом заключается в соадсорбции алифатических изоспиртов на шеелите в виде межмолекулярных ассоциатов “олеат–спирт”, димеров и микрокапель. На кальците сорбируется растворимая форма жирных изоспиртов, а также соадсорбируются ассоциаты изоспиртов. Значительную роль играют стерические эффекты углеводородного радикала. Алифатические жирные изоспирты обладают более компактной структурой углеводородного радикала относительно олеата натрия, что обеспечи-

вает их большую поверхностную активность к поверхности кальцита, вследствие снижается доля хемосорбированного олеата на поверхности кальцита, уменьшая вероятность образования устойчивого флотокомплекса “минерал – пузырек”.

Исследования показали снижение относительной смачиваемости порошка шеелита при совместном использовании смеси олеата и алифатических изоспиртов оптимального соотношения, кроме того, относительная смачиваемость порошка кальцита неизменна при тех же условиях обработки [23].

*Исследования на руде.* На рудном материале скарновой шеелит-сульфидной руды изучены свойства неионогенных поверхностно-активных веществ из класса оксиэтилированных алкилфенолов типа неололов АФ 9-6. В последние годы неололы широко применяются при флотации несulfидных руд (апатит-карбонатных руд, силикатных, алюмосиликатных минералов и силвина при обогащении калийных руд), угля и техногенного сырья [24, 25].

С помощью проведенных опытно-промышленных испытаний флотации апатита из апатито-нефелиновой руды на оборотной воде в условиях понижения температуры пульпы до 13 °С обнаружено, что при комбинации неолола АФ 9-6 и жирнокислотной фракции талового масла образуется хорошо минерализованная и легкоразрушаемая пена, наблюдается стабильность ведения процесса с высокими технологическими показателями. Аналогичный результат по низкотемпературной флотации шеелита олеатом натрия с оксиэтилированным лауриловым спиртом получен в [26]. Высокие собирательные свойства сочетания собирателей объясняются выбором структуры и состава гидрофобного фрагмента, представленного 12.5  $\text{C}_{\text{H}_2}$ -группами. Здесь эффект в понижении поверхностного натяжения от фенильной группы равен таковому у 3.5  $\text{C}_{\text{H}_2}$ -групп. При более высокой температуре пульпы потребуется увеличение гидрофобной части молекулы.

Применение неолола АФ 9-25 при обогащении калийсодержащих руд позволило получить более высокое извлечение силикатных и алюмосиликатных минералов в шламовый продукт, уменьшить расход собирателя на 15 % и повысить извлечение хлористого калия на 0.6 %.

На основе данных растворимости порошков кальциевых образцов, изучения структур пенных продуктов, анализа ИК-спектров, разделения апатита и кальцита флотацией в трубке Халлимонда оксиэтилированные нонилфенолы вносят контрастность в флотоактивность апатита и кальцита за счет различий в совместной их адсорбции с олеатом натрия на поверхности минералов. В [27, 28] высказано предположение, что оксиэтилированные нонилфенолы адсорбируются на более гидратированной поверхности кальцита, что приводит к снижению доли адсорбированного на кальците олеата натрия. Физически адсорбированные молекулы неионогенного соединения (неолола) легче десорбируются с поверхности минерала, в результате наблюдается заметное снижение выхода кальцита в пенный продукт по сравнению с обычными условиями флотации.

Максимальный эффект повышения флотоактивности апатита зависит от расположения оксиэтиленовых групп ( $-\text{O}-\text{C}_{\text{H}_2}-\text{C}_{\text{H}_2}-$ ) относительно гидрофильной группы собирателя, количества оксиэтиленовых групп в молекуле спирта, длины углеводородного радикала. Согласно механизму работы физически сорбированного собирателя, между длинами углеводородной цепи и количеством оксиэтилированных групп должно быть определенное соотношение, обусловленное температурой пульпы. Оно устанавливается требуемой скоростью растекания молекул собирателя по границе “газ – жидкость” и его сорбцией на минеральной поверхности в виде микрокапель, т. е. когезией молекул собирателя и их адгезией к молекулам воды. Переход в адсорбированное состояние зависит от количества оксиэтилированных групп, уменьшение количества групп увеличивает адсорбцию молекул на минерале и сокращает требуемую концентрацию поверхностно-активного вещества в растворе [29].

На первом этапе исследования флотационной активности АФ 9-6 для скарновой шеелит-сульфидной руды (проба 1) проанализировано извлечение кальциевых минералов от расхода олеата, неонола и их смесей в основной шеелитовой флотации. Извлечение шеелита и кальцита из скарновой шеелит-сульфидной руды показано на рис. 6. В смеси олеата с неонолом доля неионогенного соединения составила 36%. Агитация с компонентами смеси проводилась раздельно по 2 мин, продолжительность флотации 5 мин.

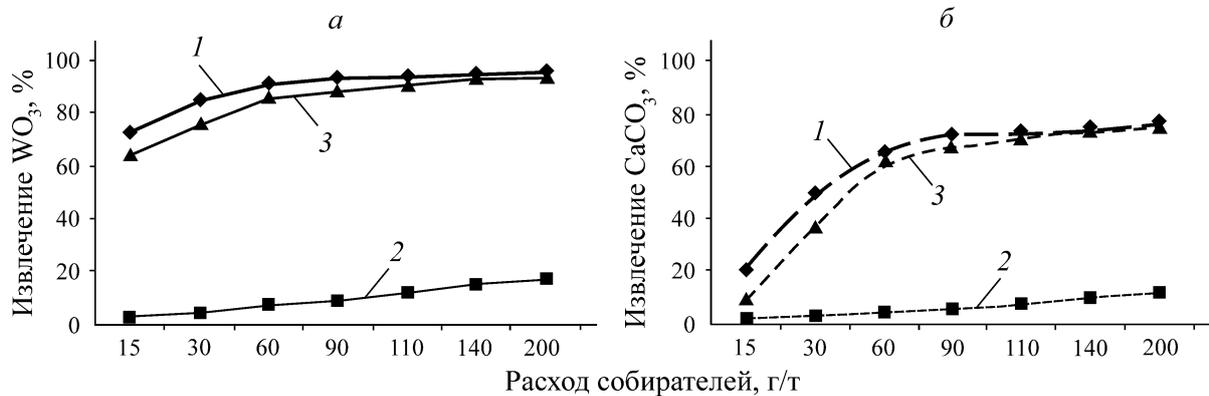


Рис. 6. Зависимость извлечения шеелита (а) и кальцита (б) от расхода собирателей: 1 — OI Na; 2 — АФ 9-6; 3 — АФ 9-6 + OI Na

Индивидуальное использование неонола АФ 9-6 при расходе до 200 г/т обеспечивает низкое извлечение шеелита (17%) и кальцита (12%). В тесте с олеатом натрия максимальное извлечение шеелита — 95%, кальцита — 77%, степень контрастности — 1.2. Неонол закрепляется на поверхности кальцита и других кальциевых минералах, на что указывают ИК-спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения, вместе с тем механизм закрепления отличен от алифатических изоспиртов [28].

Замена части олеата натрия на неонол (вводился первым) привела к снижению извлечения кальцийсодержащих минералов. Максимальная степень контрастности, равная 6.8, достигнута при расходе 15 г/т, извлечение шеелита 64.5%. Сопоставимые показатели на смеси относительно олеата достигнуты при суммарном расходе собирателей > 140 г/т, степень контрастности 1.3. Очередность подачи собирателей в их комбинации при обогащении скарновой шеелит-сульфидной руды не сказалось на изменении флотоактивности минералов. При одновременной агитации неонола и олеата натрия (суммарный расход 200 г/т) извлечение шеелита 92%, кальцита — 79. На смеси реагентов образовалась объемная, легкоразрушаемая пена, наблюдались коричневые биотитовые побежалости. Пенный слой на олеате натрия более устойчив.

Для уточнения флотоактивности кальциевых минералов в последующих перечистных операциях основного цикла поставлены опыты полного цикла. Показатели обогащения на стадии выделения коллективного черного концентрата в разных реагентных режимах представлены на рис. 7. Максимальная эффективность депрессии кальцита (90%) в основном цикле (режим 10\*) достигнута при расходе жидкого стекла в основную флотацию 1.5 кг/т на комбинации реагентов 120 г/т неонола и 130 г/т олеата натрия. Извлечение породного минерала кальцита относительно стандартного режима (режим 2) снизилось на 53%, при этом потери извлечения шеелита возросли на 10.6%.

В [28] выполнены исследования на кальциевых мономинералах. Установлено, что введение в комбинацию собирателей неонола ослабляет прочность закрепления собирателя на поверхности. С помощью технологических разработок на скарновой шеелит-сульфидной руде уточнено

поведение кальцийсодержащих минералов в менее жестких условиях пропарки по температуре и остаточной концентрации жидкого стекла. Опыты выполнялись на водопроводной воде в открытом цикле. Результаты тестирования представлены в табл. 2.

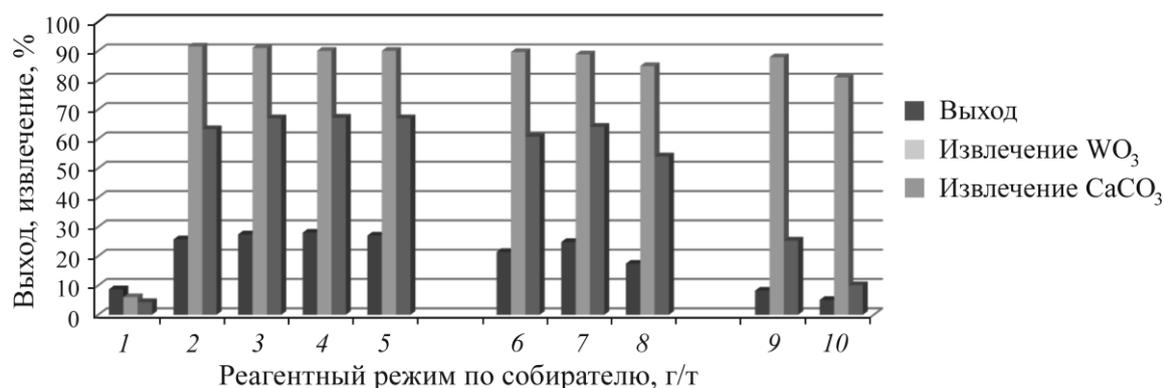


Рис. 7. Показатели обогащения на разных реагентных режимах основной шеелитовой флотации, г/т: 1 — 250 (неонол); 2 — 250 (олеат натрия); 6 — 180; 9 — 250. Комбинация реагентов неонол + олеат натрия, г/т: 3 — 40 + 250; 4 — 120 + 130, порционная подача 30 + 30, 35 + 40, 35 + 40, 20 + 20; 5, 10 — 120 + 130, порционная подача 100 + 110, 20 + 20; 7 — 40 + 180; 8 — 40 + 80

ТАБЛИЦА 2. Результаты обогащения скарновой руды на разных режимах доводки

Условия WO <sub>3</sub> цикла (расход, г/т)	Условия пропарки			Качество WO <sub>3</sub> концентрата			Извлечение WO <sub>3</sub> концентрата, %	Потери, % (основной + доводочный циклы WO <sub>3</sub> )
	C <sub>ост</sub> , %	P, кг/т	T, °C	WO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	S		
Расход жидкого стекла в основной шеелитовой флотации 350 г/т								
Неонол (210 + 40 + 30)	1.15	0.83	77	3.51	59.07	10.1	0.64	3.78–76.5
OINa (210 + 40 + 30)	5.30	19.60	88	51.40	18.59	1.28	85.61	2.69–3.00
Неонол (60 + 10 + 5)	2.84	5.10	76	3.78	52.09	9.99	84.44	4.38–2.95
OINa (210 + 40 + 30)	7.70	19.60	88	31.92	28.54	4.03	83.54	4.55–4.51
Неонол* (100 + 20 + 15)	3.90	8.40	77	32.56	27.93	4.01	78.13	9.30–4.86
OINa* (110 + 20 + 15)	3.34	6.30	75	36.84	22.77	4.82	76.22	8.39–5.08
Неонол** (100 + 20 + 15)	6.80	19.40	89	58.81	12.72	1.00	77.62	3.64–4.93
OINa** (110 + 20 + 15)	4.10	11.10	88	48.50	26.40	1.98	81.83	3.00–6.23
Неонол (60 + 10 + 5)								
OINa (140 + 40 + 30)								
Расход жидкого стекла в основную флотацию увеличен до 1.5 кг/т								
OINa (210 + 40 + 30)	5.75	4.90	89	54.54	15.87	1.17	77.90	2.72–7.37
Неонол* (100 + 20 + 15)	1.20	1.10	78	35.98	54.17	2.00	78.48	1.57–7.81
OINa* (110 + 20 + 15)	2.30	2.80	77	49.04	26.78	3.76	77.21	4.81–9.42
Неонол** (100 + 20 + 15)	2.00	0.83	77	54.03	19.90	1.73	73.97	4.66–10.35
OINa** (110 + 20 + 15)								

Примечание. \* Фракционная подача реагентов; \*\* режим реагентов; (210 + 40 + 30) — расход собирателя в основную + контрольную флотацию + дофлотацию в цикле селекции. Расход реагентов и показатель извлечения даны от руды

Кондиционирование пульпы с неонолом и олеатом в основном цикле выполнялось на разных режимах. Время флотации в основном цикле на стандартном режиме по олеату (210 + 40 г/т) составило 15 мин. При фракционной подаче реагентов (неонол + OINa = 30 + 30; 35 + 40; 35 + 40;

20 + 20 г/т) суммарное время кондиционирования пульпы 16 мин, флотации — 20, а на режиме реагентов (неонол + OINa = 100 + 110, 20 + 20 г/т) время агитации 4 мин, флотации — 15. При фракционной подаче реагентов в основную шеелитовую флотацию на перерасчету направлялся объединенный концентрат основной флотации.

Как видно из сравнения полученных показателей обогащения (табл. 2), лучшие результаты по извлечению шеелита в кондиционный концентрат достигнуты при стандартном расходе олеата 210 + 40 + 30 г/т (качество концентрата WO<sub>3</sub> 51.4%, извлечение 85.6%, температура пропарки 88 °С, остаточная концентрация жидкого стекла 5.3 %).

Снижение температуры пропарки и остаточной концентрации жидкого стекла как на стандартном расходе олеата, так и при комбинации собирателей не обеспечило прирост извлечения шеелита в доводке, при этом отсутствовало кондиционное содержание концентрата по основному элементу и содержанию серы. Кондиционный концентрат получен на увеличенном расходе жидкого стекла в основном цикле до 1.5 кг/т, на смеси реагентов при суммарных расходах неонола (135 г/т) и олеат натрия (145 г/т). Извлечение шеелита составило 74 %.

Влияние эксоло-Б на флотацию кальцийсодержащих минералов изучалось на пробе 2 (реагентный режим основного цикла представлен в табл. 1). Сульфидный цикл стандартный без изменений во всех опытах. Ввиду различия оптимальных концентраций основных реагентов для минералов разной крупности эксоло-Б тестировался в интервале расходов 20 – 100 г/т на стандартных режимах и при фракционной агитации питания флотации по крупности 44 (15) мкм.

Содержание класса – 44 + 0 мкм по фракции – 250 + 44 мкм для выбранной методики разделения классов составило 4.2 %, распределение шеелита — 1.7, апатита — 1.6, кальцита — 1.9 %. Содержание класса 250 + 44 мкм по фракции – 44 + 0 мкм по выходу — 1.3 %, распределение шеелита — 0.8, апатита — 1.1, кальцита — 1.4 %. Эффективность снятия шламов при разделении питания флотации по 15 мкм 95.5 %.

Результаты обогащения, полученные при подаче комбинации реагентов на стадии основного шеелитового цикла, представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. Показатели обогащения WO<sub>3</sub> черного концентрата при различных комбинациях реагентов, %

Опыт	Выход черного концентрата	Содержание			Извлечение			Хвосты основного цикла WO <sub>3</sub>	
		WO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	P	WO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	P	Содержание	Извлечение
Стандартная технология обогащения скарновой шеелит-сульфидной руды									
133	17.47	3.55	36.09	0.82	89.41	60.09	65.49	0.063	6.25
133A	17.78	3.44	34.19	0.80	89.13	59.42	64.65	0.063	6.28
137	21.86	2.86	29.48	0.65	90.57	61.78	65.00	0.062	5.94
Введение эксоло-Б в основную шеелитовую флотацию									
134	19.51	3.18	31.89	0.70	90.22	60.83	63.81	0.059	5.63
141	24.43	2.59	21.82	0.61	91.88	52.05	67.33	0.045	4.07
Разделение питания флотации при агитации реагентами по 44 мкм									
139	18.85	3.31	27.36	0.70	90.87	48.79	59.23	0.051	5.02
135	21.47	2.92	28.12	0.65	91.09	56.97	63.04	0.051	4.88
136	19.94	3.19	31.12	0.67	91.91	54.73	63.03	0.040	3.91
Разделение питания флотации при агитации реагентами по 15 мкм									
140	22.37	2.84	23.89	0.64	91.74	51.18	64.04	0.048	4.49
138	21.07	3.06	30.54	0.68	92.94	62.96	65.32	0.039	3.66

В тестах на руде подтвержден вывод, сделанный по результатам флотации кальциевых минералов на мономинеральных фракциях, о повышении контрастности с помощью подачи в пульпу алифатических жирных изоспиртов. Введение эксолоа-Б в основную шеелитовую флотацию при росте извлечения шеелита в черновой концентрат на 0.95–3.67% привело к снижению извлечения апатита на 1.0–5.8%, кальцита — на 0–8.6. Лучшие показатели наблюдаются при раздельной агитации питания флотации по классам 15 и 44 мкм.

В стандартных условиях при увеличении расхода эксолоа-Б до 100 г/т (40% от расхода собирателя) прирост извлечения шеелита 2.6%, максимальный рост выхода черного концентрата 6.7%, что в замкнутом цикле приведет к росту объема циркуляции промпродукта. При минимальном росте выхода черного концентрата и стандартном расходе реагентов лучшие показатели при 65 г/т эксолоа-Б (опыт 139): прирост извлечения на 1.6%, снижение флотации апатита на 6%, кальцита — на 11. В оптимальных условиях по расходу реагентов для зернистой и шламовой фракции наблюдалось увеличение суммарного расхода от руды жидкого стекла и олеата натрия в 1.7 раз. Максимальный прирост извлечения шеелита составляет 3.6% (опыт 138), расход эксолоа-Б — 110 г/т. В опыте без разделения питания на фракции и эксолоа-Б, но с увеличением расхода от руды жидкого стекла и олеата в 1.6 раз (опыт 137) прирост извлечения шеелита 1.3% (среднее значение относительно, опыты 133, 133А).

Результаты по конечному шеелитовому концентрату, выделенному в цикле селекции из черновых кальцийсодержащих концентратов, представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Качество конечного WO<sub>3</sub> концентрата в разных условиях флотации руды, %

Опыт	Качество WO <sub>3</sub> концентрата, %			Хвосты цикла селекции, WO <sub>3</sub> %		Условия проведения пропарки ( <i>T</i> = 85–90 °С, <i>t</i> = 60 мин)
	Содержание		Извлечение WO <sub>3</sub>	Содержание	Извлечение	
	WO <sub>3</sub>	P				
Стандартная технология обогащения скарновой шеелит-сульфидной руды						
133	62.00	0.41	80.79	0.17	3.64	<i>C</i> = 4.3%, <i>P</i> = 67.5 (11.4) кг/т
133А	54.14	0.62	81.91	0.13	2.91	<i>C</i> = 4.2%, <i>P</i> = 61.1 (11.2) кг/т
137	61.30	0.36	81.42	0.15	4.10	<i>C</i> = 5.3%, <i>P</i> = 77.7 (16.4) кг/т
Введение эксолоа-Б в основную шеелитовую флотацию						
134	57.00	0.84	82.36	0.12	2.94	<i>C</i> = 4.3%, <i>P</i> = 58.7 (11.2) кг/т
141	66.62	0.38	80.76/81.74*	0.14	4.23	<i>C</i> = 4.8%, <i>P</i> = 56.5 (13.1) кг/т
Разделение питания флотации при агитации реагентами по 44 мкм						
139	65.88	0.45	81.32/82.06*	0.15	3.54	<i>C</i> = 5.4%, <i>P</i> = 85.1 (15.7) кг/т
135	25.62	1.06	85.55	0.07	1.92	<i>C</i> = 4.4%, <i>P</i> = 55.8 (11.7) кг/т
136	45.83	0.80	84.21	0.13	3.19	<i>C</i> = 5.2%, <i>P</i> = 70.0 (13.7) кг/т
Разделение питания флотации при агитации реагентами по 15 мкм						
140	53.21	0.73	82.76	0.13	3.42	<i>C</i> = 4.8%, <i>P</i> = 80.2 (17.1) кг/т
138	43.29	0.76	85.28	0.11	2.68	<i>C</i> = 4.5%, <i>P</i> = 76.6 (14.9) кг/т

Примечание. \*Приведенное извлечение WO<sub>3</sub> к качеству 62%; *C* — остаточная концентрация жидкого стекла в пропарке; *P* — расход жидкого стекла на питание пропарки, в скобках — на 1 т исходной руды

В одинаковых условиях пропарки относительно нулевого опыта введение 65 г/т эксолола-Б позволяет выделить кондиционный концентрат по основному элементу на стандартном расходе основных реагентов. Прирост извлечения  $WO_3$  в конечный концентрат 0.45 %. В схемах с отдельной агитацией и повышенными расходами основных реагентов требуется увеличение расхода жидкого стекла в пропарку на 4–6 кг/т руды. Прирост извлечения в приведенные конечные концентраты к качеству (опыт 133А) может составить 1.1–1.7 %.

### ВЫВОДЫ

В присутствии аполярного реагента прирост флотоактивности для шеелита и кальцита происходит без увеличения адсорбции собирателя. Наибольшая контрастность в извлечении кальциевых минералов шеелита и кальцита наблюдается при использовании алифатических жирных изоспиртов. При растворимой форме олеата натрия в смеси соответствующая концентрация 50 мг/л, алифатические изоспирты снижают адсорбцию олеата на кальците до 55 % и повышают на шеелите до 11 %. Наибольшая разница в адсорбции олеата соответствует растворимой форме жирных изоспиртов. Аналогичная зависимость получена при концентрациях олеата 110–200 мг/л в присутствии алифатических изоспиртов: прирост адсорбции олеата на шеелите до 20 % и снижение адсорбции олеата на кальците до 55 %. Циклические изоспирты незначительно влияют на адсорбцию олеата и контрастность флотоактивности шеелита и кальцита.

Малополярные оксиэтилированные спирты (неонол) на шеелите выполняют функцию снятия кинетического ограничения образованию флотационного контакта, т. е. удаляют прослойку жидкости, заключенную между минеральной частицей и пузырьком газа. На кальците отмечено увеличение количества свободной воды в присутствии неонола.

На руде максимальная эффективность депрессии кальцита 90 % в основном цикле достигнута при расходе жидкого стекла в основную флотацию 1.5 кг/т на комбинации реагентов 120 г/т неонола и 130 г/т олеата натрия. Снижилось извлечение минерала кальцита относительно стандартного режима на 53 %, при этом возросли потери извлечения шеелита на 10.6 %.

Введение жирных алифатических изоспиртов (эксолола-Б) в основную шеелитовую флотацию привело при росте извлечения шеелита в черновой концентрат на 0.95–3.67 % к некоторому снижению извлечения апатита на 1.0–5.8 %, кальцита — на 0–8.6. Лучшие показатели получены при отдельной агитации питания флотации по классам 15 и 44 мкм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Полькин С. И.** Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. — М.: Недра, 1987. — 428 с.
2. **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.
3. **Kupka N. and Rudolph M.** Froth flotation of scheelite — a review, *Int. J. Min. Sci. and Tech.*, 2018, Vol. 28, No. 3. — P. 373–384.
4. **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. J. Min. Proc.*, 2016, Vol. 157. — P. 210–215.

5. **Арсентьев В. А., Горловский С. И., Устинов Н. Д.** Комплексное действие флотационных реагентов. — М.: Недра, 1992. — 162 с.
6. **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, *Int. J. Min. Eng.*, 2015, Vol. 81. — P. 18–28.
7. **Yuesheng Gao, Zhiyong Gao, Wei Sun, and Yuehua Hu.** Selective flotation of scheelite from calcite: a novel reagent scheme, *Int. J. Min. Proc.*, 2016, Vol. 154. — P. 10–15.
8. **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, *J. Min. Eng.*, 2014, Vol. 66–68. — P. 135–144.
9. **Filippov L. O., Duverger A., Filippova I. V., Kasaini H., and Thiry J.** Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: the role of non-ionic reagent on cationic flotation, *J. Min. Eng.*, 2012, Vol. 36–38. — P. 314–323.
10. **Filippov L. O., Filippova I. V., Lafhaj Z., and Fornasiero D.** The role of a fatty alcohol in improving calcium minerals flotation with oleate, *Colloids Surf*, 2019, Vol. 560. — P. 410–417.
11. **Алейников Н. А.** Флотация апатита синтетическими карбоновыми кислотами // Обогащение руд. — 1962. — № 1. — С. 14–20.
12. **Кондратьев С. А., Семьянова Д. В.** Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами // ФТПРПИ. — 2018. — № 6. — С. 161–172.
13. **Кондратьев С. А.** Влияние структуры углеводородного фрагмента оксигидрильных и катионных реагентов на их собирательную активность // Интерэкс ГЕО-Сибирь. Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Геоэкология: сб. материалов XIV Междунар. науч. конф. в 6 т. — Новосибирск: СГУГиТ, 2018. — Т. 6. — С. 65–77.
14. **Huang Z., Zhong H., Wang S., Xia L., Zou W., and Liu G.** Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis (dimethyl-dodecyl-ammonium bromide), *Chem. Eng. J.*, 2014, Vol. 257. — P. 218–228.
15. **Кондратьев С. А.** Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации. — Новосибирск: Наука, 2018. — 184 с.
16. **Мелик-Гайказян В. И.** Аполярные реагенты. Физико-химические основы теории флотации. — М.: Наука, 1983. — С. 182–188.
17. **Курков А. В.** Реагенты вторичного действия — инструмент повышения эффективности флотации несulfидных руд // II Конгресс обогатителей стран СНГ: тез. докл. — 1999. — С. 63.
18. **Курков А. В., Пастухова И. В.** Компьютерная визуализация структуры и механизма действия нового класса фосфорорганических собирателей // Цв. металлы. — 2013. — № 1. — С. 30–34.
19. **Quast K.** Flotation of hematite using C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> saturated fatty acids, *J. Min. Eng.*, 2006, No. 19. — P. 582–597.
20. **Алейников Н. А., Иванова В. А.** Синтез и применение новых флотационных реагентов при обогащении руд // Обогащение руд и проблема безотходной технологии. — Л.: Наука, 1980. — С. 163–183.
21. **Leja J.** Interactions at interfaces in relations to froth flotation, *Proc. 2nd Int. Congress Surface Activity*, Butterworths, London, 1957, Vol. 3. — P. 273–296.
22. **Яковлева А. А., Чыонг С. Н., Придатченко Ю. В., Шуваева Е. М.** К вопросу о критической концентрации мицеллообразования олеата натрия // Прикл. химия и биотехнология. — 2013. — № 1 (4). — С. 105–114.

23. **Игнаткина В. А.** Экспериментальные исследования изменений контрастности флотационных свойств кальциевых минералов // ФТПРПИ. — 2017. — № 5. — С. 113–122.
24. **Titkov S., Gurkova T., Sabirov R., Novoselov V., Aliferova S., Chumakova T., and Malishev U.** Reciprocal effect of depressants and frothers on collectors interaction with minerals, Proc. XXIII Int. Min. Proc. Congr., Istanbul, Turkey, 2006, Vol. 8.
25. **Yunash A. A., Ivanov G. V., and Petukhov V. N.** Increasing of efficiency for the apolar reagents' influence by their modification, Bulletin of the Kuzbas State Technical University, 2004, Vol. 4. — P. 76–78.
26. **Zhu H., Qin W., Chen C., and Liu R.** Interactions between sodium oleate and polyoxyethylene ether and the application in the low-temperature flotation of scheelite at 283 K, J. Surfact Deterg, 2016, Vol. 19. — P. 1289–1295.
27. **Ivanov V. A. and Mitrophanova T. V.** Innovation in complex and integrated reprocessing of mineral raw material, Proc. of Plaksin Readings, 2013. — P. 473–475.
28. **Ignatkina V. A., Usichenko S. D., and Milovich F. O.** Effect of nonionic oxyhydril compounds and their mixtures with oleate on flotation activity of calcite, Min. Inform. and Analyt. Bul., 2018, Vol. 10. — P. 169–179.
29. **Pugh R. J.** The interaction of polyethylene oxide non-ionic surfactant layers adsorbed on hydrophobic minerals, Int. J. Min. Proc., 1991, Vol. 33. — P. 307–320.

*Поступила в редакцию 10/X 2019*

*После доработки 18/X 2019*

*Принята к публикации 27/XI 2019*