РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

2022

УДК 622.765.4

ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ

С. А. Кондратьев

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

Рассмотрены параметры, характеризующие флотируемость минералов: контактный угол и время индукции. Дана оценка соответствия предсказанной ими флотируемости экспериментальным и практическим результатам. Установлено, что гидрофобность, характеризуемая контактным углом, не всегда является количественной характеристикой процесса флотации. Изменение флотируемости минералов, предсказанное на основе изменения времени индукции с применением механизма работы физически сорбированных собирателей, соответствует имеющимся экспериментальным и практическим сведениям. Последовательность изменения флотационной активности сульфгидрильных и оксигидрильных собирателей при переходе от одного типа реагента к другому не совпадает с оценкой силы собирателя, определенной по энергии связи функциональной группы собирателя с катионом минеральной поверхности. Сила, определенная как мера воздействия физически сорбированного собирателя на заключенную между пузырьком и частицей прослойку жидкости, адекватно характеризует флотируемость минералов. Установлено, что механизм работы физически сорбированного собирателя универсален по отношению к разным типам реагентов и применим к описанию взаимодействия пузырька газа и частицы независимо от ее природы, в элементарном акте флотации позволяет выбрать структуру и состав радикала эффективного собирателя.

Флотация, реагенты-собиратели, физическая форма сорбции, поверхностная активность, время индукции, контактный угол

DOI: 10.15372/FTPRPI20220511

Цель многих исследовательских работ — поиск критериев, определяющих активность флотационного реагента-собирателя. Обоснование выбора и применения реагента осуществляется при помощи установления выполняемых им функций в элементарном акте флотации. Знание этих функций позволяет определить свойства, которыми должен обладать реагент или композиция реагентов, насколько они соответствуют задаче образования флотационного комплекса. Исходя из термодинамических представлений принимается, что основной функцией реагента-собирателя является гидрофобизация минеральной поверхности. Количественно гидрофобизацию можно оценить краевым углом смачивания, значение которого часто принимают за критерий собирательной активности реагента. Необходимость гидрофобизации, доказанная на основе термодинамического анализа элементарного акта флотации, не учитывает кинетику процесса формирования флотационного комплекса.

Nº 5

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 22-27-00084), https://rscf.ru/project/22-27-00084/.

Поставлена задача теоретического обоснования применимости критерия, принимающего во внимание кинетику процесса образования флотационного комплекса и работу различных форм сорбции собирателя или композиции собирателей в элементарном акте флотации. Критерии, учитывающие термодинамику образования флотационного комплекса и его кинетику, позволят осознанно определить структуру и состав молекул собирателя, регламентный режим процесса обогащения.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Применимость контактного угла для характеристики флотируемости минерала. В качестве параметра, характеризующего флотируемость минерала, предложен контактный угол [1]. Этот параметр состояния поверхности материала не всегда может предсказать его извлечение. В [2] отмечается отсутствие жесткой количественной корреляции между контактным углом на минералах и их флотируемостью. Показано, что время индукции хорошо коррелирует с соответствующим извлечением в процессе флотации угля. Для оценки флотируемости угля в динамичной флотационной системе время индукции является лучшей численной характеристикой в сравнении с контактным углом [3]. В [4] исследовалась флотируемость углей трех плотностей — 1.4; 1.4-1.6 и больше 1.6 г/см³. Время индукции для первых двух фракций составило 8.34 и 11.25 мс, контактные углы равны 64.5, 64.0° . Для оценки флотируемости угольных частиц рассчитан индекс гидрофобности ($1-\cos \alpha$). Его значение для первых двух фракций практически одинаковое — 0.5695 и 0.5616, указывающее на более точное определение флотируемости по времени индукции. Следует отметить, что трудно найти систему с воспроизводимыми контактными углами из-за необходимости контроля множества параметров при их измерении [5].

В [6] изучена связь краевого угла на кварце и касситерите с флотируемостью этих минералов. Экспериментально доказано отсутствие зависимости извлечения кварца в концентрат от значения краевого угла смачивания, в то же время для касситерита такая зависимость обнаружена (рис. 1). Установлена корреляция между средним значением контактного угла и силой прилипания к нему пробной коллоидной частицы. Силу адгезии пробной частицы к минералам определяли атомно-силовой микроскопией. Корреляция между средним значением контактного угла и силой прилипания свидетельствует о зависимости локального прорыва прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа, от гидрофобности. Экспериментальный результат подтверждает выводы работы [7], в которой установлена зависимость глубины локального прорыва прослойки жидкости (критическая толщина) от гидрофобности поверхности. Локальный прорыв прослойки жидкости не является достаточным условием для формирования флотационного комплекса, но различие в глубинах прорыва прослойки на разделяемых минералах определит селективность процесса. К такому же выводу приходят авторы работы [8]. Экспериментально показано, что на более гидрофобной поверхности, характеризуемой бо́льшим контактным углом, прорываются более толстые прослойки жидкости.



Рис. 1. Извлечение минералов в концентрат (*a*) и контактный угол смачивания минеральной поверхности (б) в зависимости от концентрации собирателя *C*, моль/л [6]: *1* — касситерит; *2* — кварц

В заключении [6] отмечается, что отсутствие корреляции между контактным углом на поверхности кварца и флотируемостью является предметом дальнейших исследований, т. е. теория флотации в традиционном ее изложении не является законченной.

Как альтернативный параметр для предсказания флотируемости в [9] предложено время индукции. Предсказание времени индукции довольно сложно из-за отсутствия методов как теоретического, так и простого экспериментального его определения. Указанные трудности привели к более простому, но не надежному методу оценки флотируемости по контактному углу. Применяются методы измерения контактного угла чистых минералов с целью исследования влияния рН и Еh флотационной системы на физические свойства минералов, например на потенциал поверхности [9–11]. Для выбора флотационного реагента-собирателя применяется определение контактного угла минералов, обработанных реагентом [12, 13].

Время индукции — один из немногих параметров, который безошибочно характеризует флотируемость целевого компонента. Измерение времени индукции в сочетании с другими параметрами может быть использовано для прогнозирования результатов флотации или интерпретации их изменений [9].

Анализ состояния теории флотации. Проблема заключается не в выборе параметра, адекватно предсказывающего флотируемость требуемого минерала, она значительно глубже. Суть ее в ином подходе к теории и практике флотации, в ином подходе к выбору реагентовсобирателей и технологий обогащения полезных ископаемых в целом. Можно предложить две схемы, по которым могут решаться задачи развития флотационных технологий и выбора реагентов-собирателей:

a) повышение прочности закрепления + повышение плотности сорбции собирателя на минерале \rightarrow гидрофобизация \rightarrow контактный угол;

 δ) минимальная гидрофобизация — физическое закрепление молекулярной формы физически сорбированного собирателя (ФСС), обладающей активностью по отношению к поверхности, разделяющей газ и жидкость — уменьшение продолжительности времени индукции.

В течение столетия развитие теории и частично практики флотации в части, касающейся выбора флотационного реагента и технологии флотационного обогащения, идет по первой схеме (a). Ведется поиск реагента-собирателя, селективно и прочно закрепляющегося на извлекаемом минерале. Определяются плотность сорбции и контактный угол. Если эти два параметра имеют сравнительно высокие значения, химическое соединение принимается как реагентсобиратель для дальнейших технологических исследований. Между контактным углом, плотностью сорбции и флотируемостью есть определенная корреляция. Она обусловлена образованием на минеральной поверхности комплекса химических соединений. Некоторые их них обладают физико-химическими свойствами, в той или иной мере приближающимися к требуемым свойствам, что обеспечивает флотируемость минерала. Например, установлена удовлетворительная корреляция между контактным углом, адсорбцией и флотируемостью галенита ксантогенатом [14]. Флотируемость галенита обусловлена образованием на минеральной поверхности химически закрепившегося ксантогената свинца и поверхностно-активных осадков ксантогената свинца. В [15] ИК-спектроскопией установлена природа сорбционного слоя на галените в системе "сульфид свинца-раствор ксантогената". Первый слой образовался в результате обменной реакции сульфид иона из кристаллической решетки минерала на ксантогенат-ион из раствора собирателя. Затем на гидрофобизированную поверхность минерала выделяется ксантогенат свинца в молекулярной форме. Экспериментально доказано наличие указанных форм собирателя на минерале и зависимость флотируемости образцов галенита от их

растворимости, то есть от концентрации ионов свинца в растворе. В выводах статьи различие в показателях флотации образцов галенита из разных месторождений, выполненной в идентичных условиях, автор объясняет этим обстоятельством. Зависимость извлечения от наличия физически закрепившейся молекулярной формы собирателя подтверждает механизм работы ФСС.

Изменение свободной поверхностной энергии флотационной системы, определяющее условие фиксации минеральной частицы на пузырьке и соответствующее первой схеме (*a*), записывается в виде

$$\Delta G = \sigma_{IG}(\cos\theta - 1) < 0, \tag{1}$$

где σ_{LG} — поверхностное натяжение на границе раздела "жидкость – газ", Н/м [16]. Неравенство (1) доказывает необходимость гидрофобизации минеральной поверхности химически закрепившимся собирателем и не предполагает каких-либо других дополнительных условий.

Как указано ранее, корреляция между контактным углом и флотируемостью выполняется не всегда. Контактный угол — параметр равновесной системы. Время индукции — параметр, характеризующий динамику взаимодействия минеральной частицы и пузырька газа, поэтому для динамической системы — флотационной пульпы — более приемлемым параметром может быть время индукции [17]. Неравенство (1) не учитывает кинетику процесса формирования флотационного агрегата. Можно сказать, что по первой схеме (*a*) ищется соединение, повышающее вероятность прорыва прослойки [7], но не характеризующее время индукции.

По второй схеме находится соединение, снимающее кинетическое препятствие образованию флотационного комплекса. Кинетическим препятствием является объем жидкости, находящийся между пузырьком газа и минеральной частицей. Удаление жидкости с поверхности минерала возможно, если поверхностные энергии граничащих тел значительно различаются и прочность сцепления между ними невелика. Количественная характеристика смачивания определяется косинусом краевого угла:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}},\tag{2}$$

здесь σ_{SG} , σ_{SL} — поверхностное натяжение на границе раздела "твердое – газ" и "твердое – жидкость" соответственно, Н/м.

Смачивание минерала затруднено при значительном краевом угле (малое значение $\cos\theta$). Из уравнения (2) следует, что для расширения площади, охватываемой периметром контакта, после локального прорыва прослойки и удаления жидкости из прослойки величина σ_{st} должна превышать σ_{sg} . Использование реагентов-собирателей приводит к повышению поверхностного натяжения на границе контакта минерала с жидкостью (σ_{st}). На границе контакта минерала с газом, образовавшейся после прорыва прослойки жидкости, поверхностное натяжение (σ_{SG}) можно принять равным значению поверхностного натяжения углеводородов. Превышение σ_{SL} над σ_{SG} указывает всего лишь на возможность замещения границы раздела "твердое тело-жидкость" границей раздела "твердое тело-газ". Рассмотрим условие реализации этой возможности. Повышение гидрофобности целевых минералов (рост σ_{sL} и понижение σ_{sG}) одновременно приводит к увеличению θ , уменьшению значения $\cos \theta$ и выполнению уравнения (2). Из этого следует, что после локального прорыва прослойки жидкости флотационная система из неравновесного состояния перешла в термодинамически равновесное. Для самопроизвольного расширения "сухого" пятна на минерале необходимо снова перевести систему в неравновесное положение. Таким образом, нахождение на минерале одной химической фор-112

мы сорбции собирателя, или, другими словами, его гидрофобизации, недостаточно для образования флотационного комплекса. Для самопроизвольного осушения минеральной поверхности необходимо уменьшить θ до θ_R^D , т. е. нарушить термодинамическое равновесие и выполнить неравенство

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} < \sigma_{LG} \cos \theta_R^D. \tag{3}$$

где θ_R^D — отступающий динамический контактный угол. Условие (3) выполняется при достижении контактным углом θ_A значения θ_R^D [18]. Здесь θ_A — наступающий контактный угол, образовавшийся в момент прорыва прослойки. Зависимость скорости передвижения периметра контакта трех агрегатных состояний по минеральной поверхности от значения динамического отступающего угла θ_R^D дается в [19]. Показано, что уменьшение θ_R^D приводит к увеличению скорости перемещения линии смачивания и, следовательно, сокращению времени индукции.

Перевод системы в термодинамически неравновесное состояние ($\theta_A \rightarrow \theta_R^D$) имеет ясный физический смысл. Он показывает поворот вектора силы, приложенной и распределенной по периметру контакта и действующей в разделяющей газ и жидкость плоскости, к грани минеральной частицы. В результате сложения сил, действующих на границах раздела "твердое тело – жидкость" и "газ – жидкость", происходит перемещение линии смачивания (рис. 2).



Рис. 2. Поворот вектора силы, обусловленной поверхностным натяжением на границе раздела "газ – жидкость", к грани минеральной частицы: a — состояние системы после локального прорыва прослойки; δ — выполнение неравенства (3) и перемещение линии смачивания по твердой поверхности; e — возвращение системы в термодинамически равновесное состояние

На минеральных частицах, для которых характерны геометрическая и химическая неоднородности, наблюдается гистерезис краевого угла ($\theta_R^D < \theta_0 < \theta_A$). Выполнение (3) достигается сокращением толщины прослойки и соответствующим изменением формы мениска с контактным углом θ_A до формы мениска с отступающим динамическим контактным углом θ_R^D . Для флотационного обогащения природно-гидрофобных минералов (например, молибденита, антимонита или угля) используют плохо растворимые физически сорбируемые реагенты. Причина их использования заключается в необходимости удаления жидкости из прослойки и достижения формы мениска, отвечающей контактному углу θ_R^D . На природно-гидрофобных минералах значения соѕ θ и σ_{sc} - σ_{sL} малы. После локального прорыва прослойки равенство (2) выполняется и перемещения линии смачивания не происходит. Удаление жидкости из прослойки и трансформация $\theta_A \rightarrow \theta_R^D$ приведет к несбалансированности энергетических состояний на границах раздела трех агрегатных состояний. Нарушенный баланс поверхностных энергий приведет к релаксации системы и возвращению ее к равновесному состоянию путем перемещения линии смачивая. В результате перемещения линии смачивания по твердой поверхности и увеличения контактного угла до значения равновесного краевого угла баланс энергий восстанавливается (рис. 2 ϵ).

Эффективность ряда флотационных процессов повышается при использовании неионогенных гетерополярных собирателей: длинноцепочечных спиртов, ароматических и непредельных углеводородов. Указанные реагенты не увеличивают гидрофобность поверхности, они находятся на ней в форме микрокапель и таким образом увеличивают ее неоднородность. Основная функция, выполняемая гетерогенными собирателями в элементарном акте флотации, заключается в сокращении времени индукции за счет быстрого снятия кинетического препятствия формированию флотационного контакта. Аполярные реагенты с нулевым дипольным моментом являются слабыми собирателями и без добавок поверхностно-активных веществ не используются. По градации свойств ФСС к таким аполярным собирателям можно отнести и ряд ионогенных соединений с сильным латеральным взаимодействием углеводородных фрагментов, например насыщенные длинноцепочечные карбоновые кислоты (C > 14). Данные кислоты слабые собиратели в силу увеличенных сил когезии, препятствующих растеканию их по поверхности воды и, как следствие, незначительного влияния на время индукции.

Во флотации несульфидов физической формой сорбции являются молекулы длинноцепочечного собирателя или его ионно-молекулярные ассоциаты. Во флотации сульфидов физическая форма сорбции представлена ионно-молекулярными ассоциатами "диксантоген – ксантогенат ион". Все указанные соединения обладают активностью по отношению к границе раздела "газ – жидкость", растекаются по ней и захватывают в свое движение жидкость из прослойки. Можно сказать, что по второй схеме (δ) ведется поиск соединения или соединений, которые реализуют образование флотационного комплекса.

Различие схем выбора флотационного реагента заключается в следующем. По первой схеме задача решается химически сорбируемым собирателем. Ищется реагент, который закрепляется на требуемом минерале и гидрофобизирует его в соответствии с (1). По второй схеме задача решается обеими формами сорбции для гидрофильных материалов и одной физически сорбируемой формой для гидрофобных материалов. Находится реагент или несколько реагентов, которые выполняют две функции: гидрофобизируют минеральную поверхность (для слабо гидрофобных материалов) и осуществляют расширение локального "сухого" пятна, образовавшегося после прорыва. Отличие функций, выполняемых собирателями, по первой и второй схемам предполагает различие в их свойствах. Эти свойства, в свою очередь, определят состав, структуру молекул собирателя, их оптимальное сочетание и реагентный режим процесса флотации.

Исследование по адекватности схем проводилось методом сопоставления силы собирателя, строения и состава его углеводородных радикалов со значениями контактного угла и времени индукции на основе имеющегося экспериментального и практического материала. Переход от структуры и состава молекулы собирателя к его флотационной активности осуществлялся на основе механизма работы ФСС.

АНАЛИЗ СХЕМ ВЫБОРА РЕАГЕНТА

Определение силы собирателя на основе контактного угла и времени индукции. По первой схеме (*a*) сила сульфгидрильных собирателей определяется энергией связи функциональной группы реагента с катионом минерала. Увеличение энергии связи достигается усилением отталкивания электронного облака углеводородным радикалом в сторону функциональной группы [20]. Методы конструирования сильных реагентов заключаются в увеличении длины углеводородного остатка или осуществляются введением в молекулу реагента электронодонорных групп — заместителей атомов водорода или углерода, усиливающих отталкивание электронного го облака в сторону функциональной связи.

Сила собирателя возрастает с увеличением числа атомов углерода в радикале и положительного индукционного эффекта, который заметен до четвертого атома углерода. Низкий собирательный эффект углеводородов с коротким радикалом во флотации несульфидных минералов объясняется повышенной гидрофильностью последних, а снижение флотационной активности длинноцепочечных собирателей их малой растворимостью. Предполагается, что во флотации угля слабые собирательные свойства короткоцепочечных реагентов связаны с попаданием молекул реагента в поры угля, а длинноцепочечных — с повышенной вязкостью, недостаточным растеканием по поверхности угля и, как следствие, недостаточной гидрофобизацией. Такое же мнение относительно короткоцепочечных собирателей представлено в [21]. Однако по физически сорбируемым длинноцепочечным собирателям высказана другая точка зрения: собиратели должны закрепляться в капельном виде, уплощение капель, их растекание по поверхности угля приведет к утрате "прокалывающего" эффекта. Это предположение обосновано снижением времени индукции и повышением скорости флотации, что наблюдается при применении плохо растворимых физически закрепляющихся собирателей.

В рамках второй схемы (б) уменьшение времени индукции достигается применением физически сорбированного собирателя, обладающего определенной силой. Под силой физически сорбированного реагента-собирателя понимается мера воздействия пленки его производных форм на жидкость в прослойке, заключенной между минералом и пузырьком газа в момент ее прорыва. Сила определится, во-первых, поверхностно-активными по отношению к границе раздела "газ – жидкость" свойствами ФСС. Во-вторых, разностью поверхностных концентраций этих форм на минерале и на пузырьке в момент локального прорыва прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Таким образом, эта сила характеризуется тензометрическими свойствами реагента на границе раздела "газ – жидкость" и его адсорбцией на минерале, зависящей от расхода собирателя и его растворимости [18]. Малая растворимость, высокие поверхностная активность и скорость растекания по поверхности воды — основные свойства, которыми должен обладать физически сорбируемый собиратель. Оптимальная длина углеводородной цепи непосредственно связана с растворимостью и поверхностной активностью по отношению к границе раздела "газ – жидкость". Этот оптимум может быть найден на основании анализа формулы

$$V = k \frac{\partial \sigma}{\partial C} \Delta C \,, \tag{4}$$

характеризующей скорость растекания реагента после прорыва прослойки жидкости [18]. Рассмотрим его нахождение на примере карбоновых кислот. Собиратели с коротким углеводородным радикалом обладают повышенной растворимостью. Необходимая разность поверхностных концентраций ΔC собирателя на минерале и пузырьке, достаточная для развития необходимой скорости растекания пленки, может быть получена при значительном его расходе. Использование короткоцепочечных собирателей потребует большого расхода, что подтверждается практикой флотации. Сила собирателя также возрастает с увеличением длины углеводородного радикала и ростом поверхностной активности. Однако использование длинноцепочечных (C > 14) собирателей с высоким значением $\partial \sigma / \partial C$ ограничено малой скоростью их растекания по поверхности пузырька после прорыва прослойки. Оптимальными характеристиками ($\partial \sigma / \partial C$ и ΔC) из насыщенных кислот обладают декановая и додекановая. Отличие влияния углеводородных радикалов на силу собирателя по схемам (a) и (δ) заключается в различной их длине, при которой достигается максимальное значение силы. Возрастание силы собирателя по схеме (a) идет только до четырех первых атомов углерода в радикале, по схеме (δ) — до получения максимального значения V.

Перейдем к оценке корректности выбора реагента, используя понятия силы собирателя в рамках представленных схем. Первоначально выполним оценку силы на примере тиольных собирателей. По первой схеме (а) сила собирателя определяется прочностью его закрепления на минеральной поверхности. Установлена следующая последовательность увеличения энергии химической связи сульфгидрильных собирателей с катионом кристаллической решетки минерала: дитиофосфат < ксантогенат < дитиокарбамат [22], [20]. Исходя из этой последовательности установлены следующие ряды силы собирателей: DTC>X>DTP и селективности DTP>X>DTC. Многочисленные работы доказывают, что последовательность увеличения флотационной силы собирателей является обратной последовательности увеличения энергии их связи с минералом: X>DTP>DTC [23, 24]. В [25] на примере флотации меди оценивалась собирательная активность этилового ксантогената, диэтилового дитиофосфата и диэтилового дитиокарбамата. Утверждается, что вопреки ожиданиям дитиокарбамат оказался наиболее слабым собирателем. Аналогичная последовательность увеличения сил флотационных собирателей обнаружена и в [26]. В серии с бутиловыми собирателями возрастание флотационной активности находилось в следующем ряду: ксантогенат>дитиофосфат>дитиокарбамат. Приведенные эксперименты доказали, что прочность закрепления собирателя на минерале не определяет его флотационную активность.

Увеличение длины углеводородного фрагмента сульфгидрильного собирателя повышает его активность по отношению к поверхности, разделяющей газ и жидкость, и, как следствие, собирательную способность [27]. Такая закономерность наблюдается у других собирателей. Например, собирательная эффективность диалкилтионокарбаматов возрастает с увеличением углеводородного радикала. В рамках схемы (б) увеличение собирательной силы обусловлено повышением поверхностной активности собирателя и разности его концентраций на объектах взаимодействия (4). Экспериментально найденная последовательность снижения скорости растекания производных форм сульфгидрильных собирателей: ксантогенатов > дитиофосфатов > дитиокарбаматов совпадает с последовательностью уменьшения их собирательной активности [27, 28]. Под производными формами здесь подразумеваются "диксантоген – ксантогенат ион" и "металл-сурфактант-ксантогенат ион". Скорость растекания дитиокарбаматов переходных металлов значительно меньше скорости растекания других тиольных собирателей с металлами, что обусловливает их слабую флотационную активность. Только увеличение расхода собирателя (его физической формы сорбции) оказывает одинаковое влияние на извлечение полезного компонента по обеим схемам. Можно сказать, что прочность закрепления собирателя определит контактный угол на минерале, глубину прорыва прослойки и селективность, но не извлечение. Это подтверждается тем, что из рассмотренных тиольных собирателей наиболее селективным оказался дитиокарбамат, обладающий наименьшим собирательным эффектом.

Такая же закономерность наблюдается и для оксигидрильных собирателей. В [29] выполнен анализ работ по прочности закрепления реагента и его собирательными свойствами. Отмечаются несоответствия между прочностью закрепления карбоновых кислот и их флотационной силой. Производные уксусной кислоты к комплексообразованию с кальцием имеют следующие значения $\lg K_1$: для ацетата кальция 0.77; для бромциан ацетата 0.54. На примере комплексов производных уксусной кислоты с кальцием можно утверждать, что прочность комплексов производных пальмитиновой кислоты с увеличением их кислотных свойств уменьшается [30]. Несмотря на снижение прочности связи функциональной группировки с кальцием, собирательная сила реагента растет. Увеличение собирательных свойств реагента с повышением его кислотности не выяснено.

Нормальные карбоновые кислоты имеют наиболее высокую флотационную активность при 10-12 атомах углерода в радикале. Наиболее высокая флотационная активность алкилсульфатов получена при длине углеводородной цепи в 14 атомов углерода [21]. Максимальное извлечение угля алканами достигается при длине углеводородного радикала, равной 12 атомам, т. е. при использовании додекана. В рамках первой схемы (*a*) причины повышенной флотационной активности оксигидрильных собирателей с ~ C_{12} связаны с отсутствием проникновения молекул реагента в поры угля [31, 32]. В рамках второй схемы (*б*) повышенная активность указанных собирателей разъясняется на основании зависимости (4). Также установлено, что гидроксамовые кислоты с углеводородной цепью C_8 обеспечивают лучшую флотационную характеристику. Кислоты с радикалом C_6 обладают хорошей водорастворимостью, но меньшей эффективностью, что находится в соответствии с формулой (4). Реагент, имеющий радикал C_{12} , также обладает меньшей эффективностью при пенной флотации, но может использоваться в отдельных случаях [33].

Известно, что собирательную активность жирнокислотных собирателей можно менять введением в их молекулу заместителей в *а*-положение к карбоксильной группе. Введение в молекулу электроноакцепторного заместителя (Br, Cl, SH) приводит к уменьшению электронной плотности на атомах кислорода карбоксильной группы. Это, в свою очередь, ослабляет связь молекулы с катионом кристаллической решетки минерала. Тем не менее собирательные свойства увеличиваются, что явно указывает на независимость силы собирателя от прочности его связи с минералом.

Снижение собирательной силы насыщенных карбоновых кислот при длине углеводородного радикала > 12, ее повышение при введении гидрофобного заместителя и двойной связи в углеводородную цепь молекулы собирателя указывают на необоснованность предложенного определения силы флотационных реагентов. Это подтверждает и сравнение произведений растворимости продуктов взаимодействия металлов, например меди с олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислотами, отрицательный логарифм которых 19.4; 21.6; 23.0 соответственно.

Определение длины углеводородных радикалов на основе контактного угла и времени индукции. Галенит флотируется ксантогенатами с длиной углеводородной цепи, содержащей 2 или 4 атома углерода. Использование короткоцепочечных собирателей объясняется природной гидрофобностью галенита. Однако для флотации галенита карбоновыми кислотами требуются длинноцепочечные гомологи с длиной углеводородного фрагмента ~12 атомов углерода. Галенит может быть извлечен кислотой, содержащей 6 атомов углерода в радикале, но расход кислоты увеличится. Потребуется примерно одинаковый расход указанных собирателей для извлечения галенита в концентрат. Уголь один из наиболее гидрофобных материалов, для флотации которого требуется собиратель. Установлено, что среди алканов наиболее эффективен собиратель с двенадцатью атомами углерода [31, 32]. Флотационное обогащение газовых и коксующихся углей с применением *α*-олефинов выполнено в [34]. Максимальный выход концентрата для газовых углей получен с *α*-олефином, содержащим 10 атомов углерода в углеводородном фрагменте, а для коксующихся углей потребовался *α*-олефин, имеющий 12 атомов углерода. Приведенного объяснения существенной разности в длинах углеводородных фрагментов ксантогенатов, карбоновых кислот и алканов природной гидрофобностью галенита, очевидно, недостаточно. Увеличенный расход гексановой кислоты для флотации галенита находит свое объяснение в соответствии с (4).

В ряде работ экспериментально доказывается незначительное влияние длины углеводородной цепи на наступающий контактный угол. Показано, что значение наступающего угла (90°) для гомологического ряда спиртов, адсорбированных на поверхности кремнезема, практически не меняется при увеличении длины радикала свыше трех атомов углерода [35]. В [36] установлено, что наступающий контактный угол меняется в зависимости от длины концевой алкильной цепи $HS(CH_2)_{16}O(CH_2)nCH_3$ до трех, четырех атомов углерода. Дальнейшее увеличение длины цепи практически не влияет на угол. Среднее значение контактного угла при метилировании кварца триметилхлорсиланом, длина радикала которого равна одному атому углерода, составила 75° [37]. Перечисленные работы указывают на слабую зависимость контактного угла от длины углеводородной цепи. Основное влияние на гидрофобность поверхности оказывает плотность сорбции реагента. Следовательно, требование длины радикала в 12 атомов углерода обусловлено не повышением гидрофобности, а другими требованиями.

Предположение, что необходимая степень гидрофобности на гидрофильных минералах достигается уменьшением растворимости поверхностного соединения за счет увеличения длины углеводородных цепей и дисперсионного взаимодействия, неубедительно. Длинноцепочечные собиратели с ненасыщенным углеводородным радикалом и ослабленными силами когезии обладают увеличенной собирательной активностью, что находится в соответствии со схемой (δ) и требованием сокращения времени индукции. Теория флотации, работающая в рамках схемы (a), не позволяет выбрать собиратель с требуемыми свойствами, а оптимальная длина углеводородного радикала находится экспериментально.

Причина различия в длине углеводородной цепи сульфгидрильных и оксигидрильных реагентов-собирателей заключается в том, что сульфгидрильные короткоцепочечные собиратели могут образовать поверхностно-активные формы, а короткоцепочечные оксигидрильные и гетерополярные — нет. Применение во флотации исключительно длинноцепочечных оксигидрильных собирателей указывает на их активность по отношению к поверхности, разделяющей газ и жидкость. Обладающие этим свойством реагенты выполняют функцию устранения кинетического препятствия формированию флотационного комплекса, сокращения времени индукции. Скорость растекания оксигидрильных собирателей с длиной углеводородной цепи, превышающей 12 атомов углерода, будет снижаться в результате действия сил когезии. Флотируемость полезного компонента при использовании таких реагентов снизится. Ненасыщенные кислоты, силы когезии которых значительно меньше, содержат большее количество атомов углерода и имеют большую флотационную активность вследствие их высокой активности по отношению к поверхности, разделяющей газ и жидкость.

Сульфгидрильные собиратели состава C₂ и C₄ в известных условиях окисляются на сульфидных минералах с узкой запрещенной зоной и потенциалом, превосходящим окислительно-восстановительный потенциал пары ксантогенат / диксантоген. На минеральной поверхности образуется поверхностно-активная смесь ксантогенат-ионов и диксантогена. При попадании ее на поверхность воды скорость движения фронта смеси превышает 30 см/с. Скорость движения этой смеси превышает скорость движения фронта пленки олеиновой кислоты (~24 см/с). При прорыве прослойки жидкости образуется контакт минерала с границей раздела "газ – жидкость". Микрокапли диксантогена (ионно-молекулярные ассоциаты) десорбируются с минерала и растекаются по поверхности пузырька, снимая кинетическое ограничение образованию флотационного контакта. В то же время сульфидный минерал сфалерит, ширина запрещенной зоны которого 3.9 эВ, не флотируется короткоцепочечным собирателем, но извлекается ксантогенатом с длиной углеводородной цепи, равной (или более) 8 атомам углерода. Аналогичная ситуация наблюдается с антимонитом, электросопротивление которого препятствует образованию диксантогена. Ксантогенат с углеводородной цепью, содержащей 8 или более атомов углерода, обладает активностью по отношению к границе раздела "газ – жидкость".

В [38] установлено, что диметилдитиокарбамат не окисляется до дисульфида тиурама как на поверхности пирита и арсенопирита, так и в растворе. Сорбция диметилдитиокарбамата (ДМДК) на арсенопирите больше, чем на пирите. На арсенопирите содержится 3.65 моль/г·10⁻⁶ ДМДК и 0.46 моль/г·10⁻⁶ ксантогената металлов. На пирите 1.39 моль/г·10⁻⁶ ДМДК и 1.87 моль/г 10⁻⁶ ксантогената в форме диксантогена. Растекание диэтилдитиокарбамата металлов по поверхности воды менее 8 см/с [28]. Также незначительно или отсутствует растекание диметилдитиокарбамата металлов. Физическая форма сорбции, которая может быть представлена соединениями диметилдитикарбамата с железом, не окажет собирательного эффекта на флотацию арсенопирита. Ксантогенат на поверхности пирита окисляется до диксантогена и в смеси с ксантогенат-ионом образует поверхностно-активные ассоциаты, скорость растекания которых по воде 30 см/с. Экспериментально установлено, что на поверхности пирита в основном находится физически сорбируемый диксантоген, который и определяет высокое извлечение минерала. На поверхности арсенопирита находятся хемосорбированный дитиокарбамат и его соединения с железом, не обладающие активностью по отношению к поверхности, разделяющей газ и жидкость. Полученные в статье [38] результаты подтверждают механизм работы физически сорбированных, активных по отношению к указанной поверхности.

Теория флотации, работающая в рамках схемы (δ), позволяет выбрать собиратель с оптимальной длиной углеводородного фрагмента для полупроводниковых материалов и изоляторов. Более того, теория позволяет определить состав и структуру углеводородного фрагмента собирателя, основываясь на ряде простых правил.

Таким образом, длинноцепочечные собиратели требуются не для гидрофобизации минералов с увеличенной долей ионной связи, а для удаления жидкости из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек. Эффективным удалением жидкости достигается уменьшение отступающего контактного угла до значения θ_R^D и увеличение скорости перемещения линии смачивания по минеральной поверхности в соответствии с [19]. Соединения, имеющие 10-12 атомов углерода в радикале, низкую растворимость и высокую скоростью растекания по границе раздела "газ – жидкость", позволяют решить задачу сокращения времени индукции.

Структура и состав углеводородного радикала реагента-собирателя. Принцип сокращения времени индукции совместно с механизмом работы ФСС позволяют оптимизировать расположение и количество оксиэтильных групп (-O-CH₂-CH₂-) в молекуле эффективного собирателя. Расположение оксиэтильных групп непосредственно в контакте с функциональной группой между гидрофобной и гидрофильной частями усилит гидрофобные свойства молекулы: ее углеводородный остаток "увеличивается". Критическая концентрация мицеллообразования уменьшится, поверхностная активность повысится. Если оксиэтильная цепь расположена на удалении от гидрофильной группы, то такое строение молекулы поверхностно-активного вещества приведет к ее наклону к границе раздела "газ – жидкость". При таком строении молекулы собирателя ее гидрофильные свойства увеличатся [39]. В полиоксиэтилированных неионогенных соединениях поверхностное давление достигает максимального значения примерно при четырех оксиэтильных группах, затем снижается с увеличением их числа более шести в связи с ростом площади поперечного сечения молекул на границе раздела сред [40]. Наиболее эффективными будут собиратели с 4–6 оксиэтильными группами, расположенными непосредственно у функциональной группы собирателя. О применении додецилового эфира с 4 оксиэтильными группами C₁₂E₄ для флотации труднообогатимого угля сообщается в [31].

В [41] исследовалась флотация фосфатов комбинацией собирателей. Использовались полиэтиленгликолевые эфиры с различным числом оксиэтильных групп в сочетании с олеатом натрия и додеканом. Эксперименты показали, что наиболее высокое извлечение получено в присутствии нонилфенола ПЭНФ-4 с незначительным снижением содержания фосфатов в концентрате. Механизм работы ФСС дает обоснование эффективности нонилфенола ПЭНФ-4. Сравнительно низкая растворимость (4 оксиэтильные группы) и высокое поверхностное давление, определяющее скорость движения фронта пленки собирателя, обусловили в соответствии с (4) собирательные свойства этого реагента. В условиях низких температур число оксиэтильных групп может быть увеличено.

В [42] показано, что фосфенокс является хорошим собирателем для флюорита, а оксифос не флотирует минерал (рис. 3). Различие во флотационной активности фосфенокса и оксифоса может быть обусловлено различием в поверхностной активности и растворимости. Длинная оксиэтильная цепь фосфенокса компенсируется развитым углеводородным радикалом, содержащим C_9 и фенильную группу (рис. 3a). Фенильная группа по своему эффекту, оказываемому на поверхностное натяжение, соответствует 3.5 углеводородным группам CH₂. Следовательно, в сумме углеводородный фрагмент фосфенокса содержит 25, а оксифоса только 16 CH₂ групп (рис. 36), что недостаточно для формирования физической формы сорбции на минерале в требуемом количестве.



Рис. 3. Структура молекул собирателей: а — фосфенокс; б — оксифос [42]

Низкие собирательные свойства оксифоса в сравнении с фосфеноксом подтверждены флотацией апатита из бадделит-апатит-магнетитовой руды [43]. Отмечается высокий расход фосфенокса, необходимый для получения извлечения на уровне 85%. Следовательно, 12 молей окиси этилена повысили гидрофильные и снизили поверхностно-активные свойства собирателя. В соответствии с (4) потребовалось увеличение расхода реагента (ΔC) для достижения необходимой скорости растекания пленки реагента и сокращения времени индукции.

Разветвленные карбоновые кислоты. Применимость метода физически сорбированного собирателя для оценки собирательной активности разветвленных карбоновых кислот дана в [35]. Установлены причины пониженной флотоактивности по отношению к гематиту и магнетиту кислот, содержащих $C_7 - C_{10}$ атомов углерода в молекуле и боковые цепи. Показано, что необходимость увеличенного расхода H₂SO₄ для повышения флотируемости минералов не связана с ростом гидрофобности их поверхности, как это предполагается в [44]. В рамках механизма работы ΦCC причиной слабой собирательной активности кислот $C_7 - C_{10}$ с боковыми цепями является их высокая растворимость, препятствующая формированию необходимого ΔC . К гидрофобизации минеральной поверхности приводит закрепление на ней ионной формы собирателя, но не молекулярной. В кислой среде содержание ионной формы карбоновых кислот незначительно и в рекомендуемых авторами [44] условиях в поверхностном слое увеличится содержание физической формы сорбции, представленной микрокаплями собирателя. Появится разность концентраций ΔC молекул собирателя на минеральной поверхности и поверхности пузырька необходимая для перевода системы в термодинамически неравновесное состояние. Мощность поверхностного потока молекул собирателя в кислой среде повысится, время индукции сократится, а вероятность образования флотационного комплекса увеличится. Можно сказать, что рекомендации по увеличению расхода серной кислоты соответствуют изменению технологии согласно второй схеме (δ) выбора технологического регламента. Однако рекомендация увеличения расхода кислоты не связана с ростом гидрофобности минеральной поверхности, а обусловлена сокращением времени индукции.

Особенно благоприятно сказывается разветвление углеводородного остатка на длинноцепочечных карбоновых кислотах, например состава $C_{13}H_{27}COOH$ и выше. Собирательная активность 2,4-диметилдодекановой кислоты, имеющей две короткие боковые цепи, превышает флотационную активность аналогичной по структуре 2,4-диметилдекановой и миристиновой кислот. Когезия молекул тетрадекановой кислоты ($C_{13}H_{27}COOH$) снижает скорость ее растекания по поверхности воды. Этим свойством обусловлена ее низкая собирательная активность при обогащении апатитовой руды. Боковые цепи углеводородного остатка предотвращают когезию молекул 2,4-диметилдодекановой кислоты и повышают скорость ее растекания по воде. Согласно второй схеме (δ), анализ структуры углеводородного остатка показывает, что флотационная активность молекулы будет соответствовать ундекановой кислоте. Результативность в понижении поверхностного натяжения углеводородных групп, находящихся в боковой цепи химического соединения, составляет две трети от результативности таких групп в основной цепи [37].

Таким образом, подход, предусматривающий сокращение времени индукции, и механизм работы ФСС в момент образования флотационного комплекса позволяют предсказать собирательные свойства реагента по составу и структуре его углеводородного радикала, выбрать технологический режим флотации, например pH.

выводы

В настоящее время выбор флотационного реагента-собирателя, построение технологического регламента процесса осуществляются исходя из требования гидрофобизации извлекаемого минерала. Более полное решение указанных задач может быть реализовано комплексным подходом, предусматривающим гидрофобизацию и снятие кинетического ограничения образованию флотационного агрегата. Излагаемые в учебных изданиях и научных работах определения силы тиольных и оксигидрильных собирателей по энергии взаимодействия его функциональной группы с катионом кристаллической решетки не соответствуют экспериментальным и практическим результатам. Определение силы собирателя как меры воздействия пленки его физической формы сорбции на прослойку жидкости, заключенной между объектами взаимодействия, адекватно характеризует флотационную активность реагента.

Установлено, что механизм работы физически сорбированного собирателя универсален и применим к описанию взаимодействия пузырька газа и частицы независимо от ее природы: сульфиды, окисленные минералы, уголь и т. д. Он универсален по отношению к сульфгидрильным, оксигидрильным и неионогенным гетерополярным собирателям.

Для эффективного удаления жидкости из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек, сокращения времени индукции необходимы оксигидрильные соединения с 10–12 атомами углерода в радикале, низкой растворимостью и высокой скоростью растекания по границе раздела "газ – жидкость". На поверхности минералов полупроводников поверхностноактивные по отношению к границе раздела "газ – жидкость" ассоциаты способны сформировать короткоцепочечные (С2, С4) тиольные собиратели.

Собирательные свойства реагента в зависимости от состава и структуры его углеводородного радикала могут быть предсказаны на основе подхода, предусматривающего сокращение времени индукции, и механизма работы физической формы сорбции собирателя в элементарном акте флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nguyen A. V. and Schulze H. J. Colloidal science of flotation, New York: Marcel Dekker, 2004. P. 850.
- Chau T. T, Bruckard W. J, Koh P. T. L., and Nguyen A. V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice, Adv. Colloid Interface Sci., 2009, Vol. 150, No. 2. — P. 106–115.
- **3.** Zhang Z., Zhuang L., Wang L., Gao H., and Zhao L. The relationship among contact angle, induction time and flotation recovery of coal, Int. J. Coal Prep. Utilization, 2018. P. 1–9.
- 4. Sun L., Xing Y., Yang H., Cao Y., and Gui X. A new experimental approach to evaluate coal particles floatability: bubble-particle attachment and detachment kinetics, Am. Chem. Soc. Omega, 2020, Vol. 5. P. 16733–16738.
- 5. Kumar G. and Prabhu K. N. Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces, Adv. Colloid Interface Sci., 2007, Vol. 133. P. 61–89.
- 6. Babel B. and Rudolph M. Investigating reagent-mineral interactions by colloidal probe atomic force microscopy, Int. Miner. Proc. Congress, Moscow, 2018. P. 1384–1391.
- 7. Кондратьев С. А., Мошкин Н. П. Селективность флотационного разделения минералов, обусловленная химически закрепившимся реагентом // ФТПРПИ. — 2014. — № 4. — С. 150–158.
- Li S., Nguyen A. V., and Sun Z. Stochastic induction time of attachment due to the formation of transient holes in the intervening water films between air bubbles and solid surfaces, J. Colloid Interface Sci., 2020, Vol. 565. — P. 345–350.
- Albijanic B., Ozdemir O., Nguyen A. V., and Bradshaw D. A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in flotation separation of particles, Adv. Colloid Interface Sci., 2010, Vol. 159, Issue 1. — P. 1–21.
- 10. Albijanic B., Hampton M., Nguyen P., Ozdemir O., Bradshaw D., and Nguyen A. An integrated study of bubble-particle attachment mechanisms, XXV Int. Miner. Proc. Congress, 2010. P. 1703–1709.

- 11. Subasinghe N. and Albijanic B. Influence of the propagation of three-phase contact line on flotation recovery, Miner. Eng, 2014, Vol. 57. P. 43–49.
- Albijanic B., Amini E., Wightman E., Ozdemir O., Nguyen A. V., and Bradshaw D. J. A relationship between the bubble-particle attachment time and the mineralogy of a copper-sulphide ore, Miner. Eng., 2011, Vol. 24. — P. 1335–1339.
- Albijanic B., Bradshaw D. J., and Nguyen A. V. The relationships between the bubble-particle attachment time, collector dosage and the mineralogy of a copper sulphide ore, Miner. Eng., 2012, Vol. 36–38. P. 309–313.
- **14.** Fuerstenau D. W. A century of developments in the chemistry of flotation processing, In Froth flotation: A century of innovation. Denver, USA: SME, 2007. P. 1–13.
- **15.** Nowak P. Xanthate adsorption at PbS surfaces: molecular model and thermodynamic description, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 1993, Vol. 76. P. 65–72.
- **16.** Фрумкин А. Н. Физико-химические основы теории флотации // Успехи химии. Т. 2. № 1. С. 1–15.
- Wang W., Zhou Z., Nandakumar K., Masliyah J. H., and Xu Z. An induction time model for the attachment of an air bubble to a hydrophobic sphere in aqueous solutions, Int. J. Miner. Proc., 2005, Vol. 75. — P. 69–82.
- **18.** Кондратьев С. А. Собирательная сила и избирательность флотационного реагента // ФТПРПИ. 2021. № 3 С. 133–147.
- Nguyen A. V., Alexandrova L., Grigorov L., and Jameson G. J. Dewetting kinetics on silica substrates: three phase contact expansion measurements for aqueous dodecylammonium chloride films, Miner. Eng., 2006, Vol. 19. — P. 651–658.
- 20. Lotter N. O. and Bradshaw D. J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation, Miner. Eng., 2010, Vol. 23. P. 945–951.
- 21. Абрамов А. А. Флотация. Реагенты собиратели. Т. 7. М.: Горная книга. 2012. С. 655.
- Nagaraj D. R. and Ravishankar S. A. Flotation reagents: A critical overview from an industry perspective, In Froth flotation: A century of innovation, Soc. Min., Metall. Explor., Colorado, Chapter 10, 2007. — P. 375–424.
- 23. Kloppers L., Maree W., Oyekola O., and Hangone G. Froth flotation of Merensky Reef platimum bearing ore using mixtures of SIBX with a dithiophosphate and a dithiocarbamate, Miner. Eng., 2015, Vol. 20. P. 1047–1053.
- 24. Karimian A., Rezaei B., and Masoumi A. The effect of mixed collectors in the rougher flotation of subgun copper, Life Sci. J., 2013, Vol. 10. — P. 268–272.
- **25. Hangone G., Bradshaw D., and Ekmekci Z.** Flotation of a copper sulphide ore from Okiep using thiol collectors and their mixtures, J. South Afr. Inst. Min. Metall., 2005, Vol. 105. P. 199–206.
- McFadzean B., Castelyn D. G., and O'Connor C. T. The effect of mixed thiol collectors on the flotation of galena, Miner. Eng., 2012, Vol. 36–38. — P. 211–218.
- 27. Кондратьев С. А., Бурдакова Е. А., Коновалов И. А. О собирательной способности физически сорбируемых ассоциатов "ксантогенат ион-диксантогенид" // ФТПРПИ. 2016. № 3. С. 123–133.
- 28. Коновалов И. А. Флотация свинцово-цинковой руды с использованием смеси дитиокарбамата и ксантогената // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. Междунар. науч. конф. "Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Геоэкология": сб. материалов. Т. 2. Новосибирск: СГУГиТ, 2021. С. 239–247.
- **29.** Кондратьев С. А. Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // ФТПРПИ 2012. № 6. С. 116–125.

- **30.** Рябой В. И., Янис Н. А., Петрова Л. Н., Устинов И. Д., Артамонова Л. А. Научные основы выбора флотационных реагентов, механизм их взаимодействия с минералами // Интенсификация процессов обогащения минерального сырья. М.: Наука, 1981. С. 104–109.
- **31. Kadagala M. R., Nikkam S., and Tripathy S. K.** A review on flotation of coal using mixed reagent systems, Miner. Eng., 2021, Vol. 173. P. 107217.
- **32.** Jena M. S., Biswal S. K., and Rudramuniyappa M. V. Study on flotation characteristics of oxidised Indian high ash sub-bituminous coal, Int. J. Miner. Process., Vol. 87, No. 1–2. P. 42–50.
- 33. Патент 2304025 RU Гидроксаматовая композиция и способ пенной флотации / Т. Ч. Хьюз // Опубл. в БИ. — 2007. — № 22.
- 34. Лавриненко А. А., Свечникова Н. Ю. Исследование квантово-химических параметров углеводородов при выборе реагентов для флотации углей // Вестн. МГТУ им. Г. И. Носова. 2008. № 1. С. 85-87.
- 35. Horr T. J., Ralston J., and Smart R. St. C. The use of contact angle measurements to quantify the adsorption density and thickness of organic molecules on hydrophilic surfaces, Colloids Surf. A: Physicochemical and Eng. Aspects, 1995, Vol. 97. — P. 183–196.
- **36.** Whitesides G. M. and Laibinis P. E. Wet chemical approaches to the characterization of organic surfaces: self-assembled monolayers, wetting, and the physical-organic chemistry of the solid-liquid interface, Langmuir, 1990, Vol. 6. P. 87–96.
- Laskowski J. and Kitchener J. A. The hydrophilic-hydrophobic transition on silica, J. Colloid Interface Sci., 1969, Vol. 29, No. 4. — P. 670–679.
- 38. Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Федоров А. А. О флотационном разделении пиритарсенопиритных продуктов с использованием низкомолекулярных органических реагентов // ФТПРПИ. — 1998. — № 5. — С. 99–105.
- **39.** Кондратьев С. А. Метод выбора структуры и состава углеводородного фрагмента молекулы собирателя // ФТПРПИ. 2019. № 3. С. 87–98.
- 40. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2004 P. 208-242.
- **41. Sis H. and Chander S.** Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants, Min. Eng., 2003, Vol. 16. P. 587–595.
- **42.** Курков А. В., Пастухова И. В. Флотация как предмет супрамолекулярной химии // ФТПРПИ. 2010. № 4. С. 83–90.
- **43.** Лавриненко А. А., Шрадер Э. А., Харчиков А. Н., Кунилова И. В. Флотируемость апатита из бадделеит-апатит-магнетитовой руды // ФТПРПИ. 2013. № 5. С. 157–165.
- **44.** Алейников Н. А., Никишин Г. И., Огибин Ю. П., Петров А. Д. Поверхностные свойства разветвленных алифатических кислот // Нефтехимия. 1961. Т. 1. № 3. С. 418–426.

Поступила в редакцию 05/IX 2022 После доработки 19/IX 2022 Принята к публикации 21/IX 2022