*Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.*

# ИЗЫСКАНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ И ЭКСТРАГЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

*Доктор техн. наук Г. В. ИЛЛЮВИЕВА,*
*канд. техн. наук С. И. ГОРЛОВСКИЙ*
(Ленинградский горный ин-т)

Пополнение сырьевых запасов цветной металлургии главным образом рудами сложного состава, которые характеризуются тонким взаимным прорастанием минералов, и одновременно возрастающие требования к полноте использования всех ценных составляющих этих руд настоятельно требуют создания новых, более совершенных технологических схем их переработки. Наиболее перспективны методы флотационного обогащения, дополненные гидрометаллургическими операциями, включающими процессы сорбции, экстракции и флотации из растворов. Развитие и совершенствование этих методов связано с изысканием новых реагентов, исследованием их свойств, а также с поиском методов уменьшения загрязнения окружающей среды путем полного оборота водных растворов или совершенствования способов их очистки.

Более детально остановимся на вопросе выбора и исследования реагентов, пригодных для металлургической промышленности, причем рассмотрим только процессы флотации и экстракции.

В настоящее время флотационный метод широко применяется не только для обогащения руд, но и для избирательного извлечения элементов из растворов низкой концентрации. В последнем случае процесс может осуществляться как с предварительным образованием новой фазы, так и путем непосредственного извлечения ионов или молекул поверхностью раздела фаз жидкость—газ. Первый вариант является наиболее перспективным в цветной металлургии.

Из множества реагентов, применяющихся в указанных процессах, остановимся на тех, которые необходимы для извлечения одного или нескольких элементов в неводную (жидкую или твердую) фазу. Правильный выбор этих реагентов в большинстве случаев решает успех процессов флотации и экстракции.

Рассматривая процессы флотации и экстракции с точки зрения подбора основных реагентов, требующихся для их осуществления, можно отметить общность заложенных в них принципов. Так, для осуществления флотации и экстракции необходимо применение органических реагентов, которые, взаимодействуя с ионами, находящимися на поверхности частиц минералов или в водном растворе, образуют гидро-

фобные соединения. Эти соединения должны обладать бо́льшим сродством к гидрофобным средам (органическим растворителям с низкой растворимостью в воде или воздуху), чем к воде. Поэтому, как правило, ценные компоненты извлекаются из водной фазы в виде аэрофлокул (флотация минералов, свежеобразованных осадков) или раствора в органических растворителях (экстракция).

Обобщение многочисленных исследований в области экстракции и флотации позволяет сделать вывод, что эти процессы разделения успешно осуществляются с помощью гетерополярных реагентов *. Гидрофобная часть молекул этих реагентов обычно представлена углеводородным радикалом, часть или все водородные атомы которого могут быть замещены хлором или фтором, или кремний-органическим радикалом. Полярная часть молекул может быть представлена функциональными группами, способными образовывать прочные соединения с ионами извлекаемых веществ **.

В большинстве случаев прочные гидрофобные соединения металлов образуются в результате координации одного или нескольких атомов кислорода, азота или серы, входящих в состав функциональных групп. При этом, как правило, чем ниже растворимость образовавшихся соединений в воде, тем выше активность действия реагентов.

Исторически флотация и экстракция развивались позднее, чем аналитическая химия, а также химия и производство моющих средств. Поэтому при подборе флотационных реагентов и экстрагентов использовался и во многих случаях используется опыт, накопленный в этих областях. Действительно, включение в состав собирателей и экстрагентов функциональных группировок, использующихся в аналитических реагентах, обеспечивает успешное проведение соответствующих процессов разделения. Однако возможность применения соединений этого типа в промышленных процессах разделения обычно ограничивается их высокой стоимостью. В то же время выпускающиеся промышленностью моющие средства включают ограниченное количество функциональных группировок, что не отвечает полностью требованиям флотации и экстракции [4—7, 12, 24]. Поэтому изыскание флотореагентов и экстрагентов требует специальных исследований.

В настоящей статье рассмотрены основные достижения и перспективные направления в области изыскания собирателей и экстрагентов, относящихся к различным классам соединений, которые иллюстрируются результатами исследований, проводимых сотрудниками и аспирантами кафедры общей и физической химии ЛГИ.

**Оксгидрильные реагенты.** Лабораторные испытания значительного числа оксгидрильных соединений (карбоновых и нафтеновых кислот, алкилсульфатов, алкилсульфонатов, алкиларилсульфонатов, алкилфосфатов, арсоновых и фосфониевых кислот и др.) и промышленный опыт свидетельствуют, что в наибольшем масштабе будут использоваться карбоксилсодержащие реагенты.

Основным направлением синтеза реагентов этого типа является окисление жидких и твердых углеводородов в присутствии гомогенных катализаторов.

Активность собирательного действия реагентов, полученных окислением жидких углеводородов, растет с увеличением молекулярного

---

* Здесь и дальше реагентами для краткости именуются собиратели и экстрагенты.

** Здесь и дальше имеются в виду гидратированные ионы, находящиеся в водной фазе или на поверхности твердых частиц.

веса последних. Однако введение 10—20% карбоновых кислот, содержащих более 16 атомов углерода в радикале, приводит к идентификации собирательных свойств окисленных углеводородов даже при значительном различии в молекулярных весах [7].

Продукты окисления твердых углеводородов, содержащие кислоты с температурой плавления выше 15° С, не представляют большого интереса для применения в качестве экстрагентов и собирателей минералов и могут быть использованы только совместно с другими кислотами, обладающими высокой диспергирующей и пенообразующей способностью. В то же время высшие кислоты ($C_{15}$—$C_{20}$) и их соли могут с успехом использоваться для выделения металлов из растворов методом флотации, причем значительное различие в величинах pH солеобразования для отдельных металлов обеспечивает возможность их избирательного выделения. Малая растворимость образующихся соединений в воде позволяет использовать оборотные растворы, а простота регенерации реагента делает процесс экономически выгодным [24, 25].

Кислоты фракции $C_7$—$C_9$, полученные окислением парафина, перспективны для применения как в качестве собирателей минералов, так и в качестве экстрагентов. Высокая растворимость многих солей этих кислот в углеводородах и различие в значениях pH равновесной водной фазы определяет возможность экстракционного разделения многих металлов при одновременном их концентрировании (железо (III), медь, кобальт) [12, 13]. Однако сравнительно высокая растворимость в воде самих кислот и их натриевых солей вызывает необходимость полностью использовать оборотные водные растворы или вводить специальную очистку сточных вод. Малая растворимость солей некоторых металлов в углеводородах (цинк) и сложность разделения близких по свойствам металлов (никель, кобальт) вводит дополнительные ограничения для применения этих реагентов в процессе экстракции.

Ряд карбоксилсодержащих реагентов, полученных окислением углеводородов, применяется в промышленности. Так, окисленный уайт-спирит (реагент ФР-1) в течение многих лет используется при обогащении калийных руд, окисленный рисайкл при обогащении баритовых руд, окисленный петролатум при флотации апатитовых руд, кислоты $C_7$—$C_9$ при обогащении медно-никелевых руд и экстракционном получении кобальта высокой чистоты. Кубовый остаток производства СЖК и ВЖС, содержащий карбоновые кислоты выше $C_{20}$, используется при обогащении руд черных металлов [6, 13].

Учитывая развитие техники обогащения с применением оборотного водоснабжения, можно считать перспективным использование этих сравнительно дешевых синтетических реагентов, которые можно применять при низкой температуре пульпы в водах значительной жесткости для флотации большинства несульфидных руд.

Следует отметить также использование синтетических карбоновых кислот как исходного сырья для синтеза реагентов других типов, например, высших аминов, реагента ИМ-50, катионных собирателей из полиаминов [8, 26] и др.

Весьма перспективны карбоксилсодержащие реагенты, выделенные из природного сырья. Так, нафтеновые кислоты и содержащие их продукты (асидол, асидол-мылонафт, мылонафт, НРВ), выделяемые из нефтей и буровых вод, должны найти широкое применение в качестве экстрагентов цветных и редких металлов. К числу достоинств этих кислот относится низкая растворимость в воде и высокая растворимость солей подавляющего большинства металлов в углеводородах,

что делает практически возможным экстракционное разделение металлов с использованием стехиометрических количеств экстрагента для растворов с широким диапазоном концентраций. Последнее позволяет применять экстракционный процесс при обработке различных полиметаллических продуктов (пиритные концентраты, медно-свинцово-цинковые сульфидные продукты и т. п.) [14].

При флотационном обогащении руд из-за сложности очистки сточных вод и сильного пенообразующего действия применение нафтеновых кислот, как правило, менее перспективно, чем получающихся при переработке древесины смеси карбоновых и смоляных кислот (сырого и дистиллированного таллового масла, жирных кислот таллового масла, «легкого масла», выделяемого при ректификации сырого таллового масла) [2, 5, 26]. В отдельных случаях использование нафтеновых кислот в качестве собирателя может оказаться и более выгодным. Например, они обеспечивают получение более высоких технологических показателей при флотации некоторых железных руд (гидрогетитовых) [15].

Каждому из перечисленных продуктов свойственны определенные особенности. Например, для сырого таллового масла характерно сильное пенообразующее действие, которое может регулироваться применением его в виде эмульсий, растворов в углеводородах, добавками высших спиртов и высших насыщенных карбоновых кислот; собирательное действие жирнокислотных фракций таллового масла зависит от содержания в них смоляных кислот [2].

Стремление снизить затраты на реагенты определило необходимость применения отходов производств, содержащих природные карбоновые кислоты. Установлено, что отход производства олеиновой кислоты, содержащий жирные кислоты растительных масел и жиров — масляный гудрон Казанского МЖК — после омыления совместно с талловым маслом является эффективным собирателем несульфидных минералов [5]. Этот реагент в течение многих лет применяется при флотации апатитовых руд. Омыленный гудрон от дистилляции черных хлопковых соапстоков совместно с пенообразующими реагентами может служить собирателем при флотации руд черных и редких металлов, а также других несульфидных руд. Причем, вероятно, за счет наличия продуктов высокотемпературного превращения госсипола, он проявляет повышенную избирательность к железосодержащим минералам [7]. Перспективно использование жирных кислот, выделяемых при производстве себациновой кислоты пирогенетическим расщеплением касторового масла [9]. Многие реагенты, являющиеся отходами производства, обладают достаточной стандартностью для их промышленного использования при флотации.

Оксигидрильные серусодержащие реагенты: алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты в отличие от карбоксилсодержащих относятся к солям сильных кислот. Они могут более эффективно использоваться для процессов разделения в кислой среде [6, 7].

Реагенты этого типа образуют сравнительно хорошо растворяющиеся в воде соли с ионами кальция и магния и поэтому рекомендуются для применения в жестких водах и в качестве диспергирующей добавки к карбоксилсодержащим собирателям. Высокая поверхностная активность серусодержащих оксигидрильных реагентов предопределила их применение в качестве стабилизаторов эмульсий.

Многочисленные серусодержащие оксигидрильные соединения широко используются в качестве моющих средств и поверхностно-активных веществ, причем производство их во много раз превышает

возможную потребность горнометаллургической промышленности [5, 6]. Рекомендуются и используются в качестве реагентов следующие поверхностно-активные вещества этого типа: паста моющего средства «Новость», моющее средство «Прогресс», контакты Петрова, сульфонолы и др. Интересно предложение применить для флотации баритовых руд реагента, в молекулы которого входят как карбоксильные, так и сульфогруппы.

Из азотсодержащих оксигидрильных реагентов предлагалось использовать большое число соединений: нитрозофенилгидроксиламин, алкилированный α-нитрозо-β-нафтол, 8-оксихинолин, гидроксамовые кислоты, диметилглиоксим и др. [4, 26]. Некоторые из них нашли применение в качестве осадителей. Однако все указанные соединения за исключением алкилгидроксамовых кислот имеют весьма высокую стоимость, что и предопределяет наибольшую перспективность применения последних.

Алкилгидроксамовые кислоты получаются при взаимодействии доступных дешевых продуктов — метиловых эфиров карбоновых кислот с водным раствором гидроксиламинсульфата в щелочной среде [26]*. Они позволяют осуществить доизвлечение ценных металлов из хвостов обогащения руд редких металлов, существенно упростить схемы флотации труднообогатимых руд и технологию доводки гравитационных концентратов. Эффективность действия реагента в значительной степени обусловлена способностью алкилгидроксамовых кислот давать прочные комплексные соединения с ионами титана, железа, ниобия, вольфрама, олова, не образуя таких соединений в слабокислой среде с ионами кальция, магния и алюминия. Кроме того, большое значение имеет возможность избирательного удаления с поверхности минералов водорастворимых гидроксаматов металлов [26]. Работы ЛГИ и Механобра показали, что при применении этих реагентов можно осуществить оборотное водоснабжение.

Изучение свойств алкилгидроксамовых кислот и соответствующих гидроксаматов позволяет предполагать возможность их успешного использования в качестве экстрагентов.

Фосфорсодержащие оксигидрильные реагенты не нашли широкого применения [6]. Однако, судя по литературным данным, некоторые из них (алкилфосфоновые и алкилфосфиновые кислоты) могут использоваться при обогащении касситеритовых руд и руд редких металлов.

**Сульфгидрильные реагенты.** В СССР и за рубежом из сульфгидрильных реагентов наибольшее применение нашли ксантогенаты с алкильными радикалами $C_2$—$C_5$ [5, 6]. Технологические и технико-экономические показатели, достигнутые при использовании этих реагентов в процессах флотации и очистки растворов солей металлов, позволяют считать, что в ближайшие годы значимость этих реагентов не снизится. Более того, благодаря разработке в ЛГИ эффективного способа регенерации ксантогенатов [10] открываются перспективы их применения и при флотации из растворов. В последние годы намечается тенденция использования для флотации крупных частиц и сростков минералов высших ($C_6$—$C_9$) ксантогенатов [6]. Представляется перспективным и применение ксантогенатов, изготовленных на основе эфиров окиси этилена или окиси пропилена [9]. Эти реагенты в отличие от высших алкилксантогенатов дают хорошо диспергирующиеся в воде соли

---

* Реагенты этого типа называются реагентами серии ИМ-50, а реагент, полученный из метиловых эфиров синтетических кислот $C_7$—$C_9$, называется «Реагент ИМ-50».

с ионами тяжелых металлов, не обладают неприятным запахом и повышают скорость флотации сульфидных минералов.

Все вышеизложенное не исключает необходимости изыскания и применения других сульфгидрильных или аналогично действующих реагентов, которые существенно отличаются от ксантогенатов своими свойствами. Промышленный опыт зарубежных стран показывает, что в отдельных случаях могут использоваться такие соединения, как маркаптобензотиазол, диалкилтионокарбаматы, эфиры ксантогеновых кислот, дитиокарбаматы [6].

Несомненно, что применение в СССР фосфорсодержащих сульфгидрильных реагентов (диалкилдитиофосфатов и диалкилмонотиофосфатов) следует расширять.

Зарубежный опыт свидетельствует, что большинство руд цветных металлов обогащается с применением диалкилдитиофосфатов, и их использование должно значительно снизить загрязнение медных и цинковых концентратов пиритом.

Применение фенолсодержащих диарилдитиофосфатов затрудняет очистку сточных вод и, с нашей точки зрения, они являются малоперспективными реагентами.

Сравнительно высокая устойчивость в кислых средах, способность образовывать растворимые в углеводородах комплексные соединения с ионами многих поливалентных металлов свидетельствуют о необходимости постановки широких исследований по применению диалкилдитиофосфатов в качестве экстрагентов и об организации единого производства этих реагентов для флотации и экстракции. По-видимому и в дальнейшем наибольшее значение будут иметь низшие ($C_2$—$C_4$) диалкилдитиофосфаты, хотя для флотации крупных частиц и сростков могут использоваться и высшие ($C_6$—$C_8$, $C_7$—$C_9$) [9].

**Катионные реагенты**. Способность первичных, вторичных и третичных аминов, четвертичных аммониевых и пиридиниевых оснований закрепляться на поверхности твердых тел за счет электростатического притяжения, водородной связи, а также образовывать металламинные комплексы обусловила их применение в качестве собирателей и экстрагентов. В большинстве стран в качестве собирателей используются первичные амины с аминогруппой в положении 1, а в качестве экстрагентов третичные амины и соли четвертичных аммониевых оснований. Для флотации калийных руд могут применяться только указанные первичные амины. В то же время при флотации руд других типов (за исключением окисленных цинковых) аналогичной эффективностью действия обладают первичные амины изостроения [8]. В отличие от аминов с аминогруппой в положении 1, которые синтезируются из сравнительно дорогостоящих высших жирных кислот или спиртов, амины изостроения могут получаться из нефтяных углеводородов либо через алкилхлориды, либо через нитропарафины [8]. Как показали исследования, выпускаемый в СССР катионный реагент АНП, состоящий в основном из хлоргидратов высших первичных аминов изостроения, по цене почти в три раза ниже, чем другие высшие амины, с успехом может использоваться при флотации различных руд, даже в водах высокой жесткости [5, 9].

Интересные результаты получены по применению в качестве собирателей солей четвертичных аммониевых оснований, которые позволяют осуществить флотацию железных руд без введения высокомолекулярных подавителей флотаций. В значительной степени это обусловлено тем, что они являются сильными основаниями и при высоких значениях pH среды могут находиться в ионной форме. Широко изве-

стно использование солей четвертичных аммониевых оснований при экстракционном разделении близких по свойствам элементов (никеля и кобальта, металлов платиновой группы). Применение этих экстрагентов вместо третичных аминов позволяет осуществлять процесс экстракции при значительно более низкой концентрации комплексообразователя в водной фазе.

Рассматривая особенности действия катионных реагентов и технико-экономические аспекты их применения, следует отметить целесообразность расширения в СССР производства высших первичных аминов с аминогруппой в положении 1 для флотации растворимых солей и окисленных цинковых руд, солей четвертичных аммониевых оснований для экстракционного выделения металлов и «обратной» флотации руд в жестких водах, а также более широко использовать первичные амины изостроения (собиратель АНП) для флотации руд других типов.

**Неионогенные реагенты.** Реагенты этого класса используются в основном как собиратели и модификаторы пены при флотации и как растворители при экстракционном выделении металлов. Наибольшее значение имеют различные фракции нефтяных углеводородов, которые в ряде случаев являются весьма дефицитными [6]. Для замены их предложены реагенты серии ИМ-5, получающиеся на основе экстрактов очистки нефтяных масел [9].

Предлагалось применение хлорированных углеводородов, не подавляющих пену [11], и органических полисилоксанов, практически не загрязняющих сточные воды [6]. Однако использование хлорированных углеводородов затрудняет очистку вод, а перспективность применения кремнийорганических соединений повысится только при значительном снижении их стоимости.

Для флотации цементной меди, золота и ряда сульфидов предложены неионогенные собиратели, разлагающиеся на поверхности минералов и закрепляющиеся на ней хемосорбционно. К ним относятся диксантогенаты, аллиловые эфиры ксантогеновых кислот, СЦМ-2 (продукт взаимодействия бутилового ксантогената с метиловым эфиром хлоругольной кислоты) [6]. Эти реагенты дороги, и их применение может быть оправдано только достижением высоких технологических показателей.

Приведенный обзор результатов исследования собирателей и экстрагентов, относящихся к различным классам соединений, убедительно показывает широкие возможности изыскания и синтеза реагентов, применение которых повысит технологические показатели процессов разделения минералов и металлов.

Научное обоснование технологических процессов и правильный выбор реагентов для флотации и экстракции требуют в первую очередь знания характера их взаимодействия с извлекаемыми веществами (минералами или ионами). Сложность изучаемых процессов делает необходимым использование совокупности различных методов.

В работах Ленинградского горного института с этой целью используется ряд физико-химических методов исследования. Остановимся лишь на основных, наиболее распространенных и перспективных.

1. Исследование растворимости продуктов взаимодействия реагентов с извлекаемыми веществами. Малая растворимость продуктов взаимодействия в воде имеет решающее значение для процессов флотации и экстракции. Помимо обычных методов химического анализа водной фазы с успехом могут применяться кондуктометрия и метод радиоактивных изотопов, особенно при низкой растворимости продук-

тов. Для экстрагентов не менее важно исследование растворимости в органических жидкостях. Так, именно высокая растворимость нафтената цинка в углеводородах определяет преимущество нафтеновой кислоты перед кислотами парафинового ряда при обработке медно-цинковых продуктов [14].

Органические растворители часто используются для снятия соединений с поверхности минералов в процессе исследования [14, 20, 21].

2. Определение влияния состава водной фазы на полноту осаждения и характер извлекаемых соединений. Наиболее широко изучается влияние кислотности среды (значения pH), концентрации и природы комплексообразователя, ионов-примесей и т. д. Анализ графических зависимостей обнаруживает явление гидролиза, полимеризации, предсказывает характер происходящих реакций.

Так, например, изменение угла наклона прямой в координатах: логарифм коэффициента распределения металла — pH при постоянной концентрации экстрагента указывает на наличие гидролиза, зависимость логарифма коэффициента распределения металла при постоянном значении pH от концентрации экстрагента или извлекаемого металла позволяет судить о сольватации или полимеризации и т. д. Сопоставление графической зависимости расчетного и экспериментально определенного состава соединений на поверхности минерала от величины pH позволило, в частности, определить собирательную способность молекул и ионов олеиновой кислоты при флотации несульфидных минералов, активированных ионами железа [14, 19, 20].

3. Изучение процесса экстракции и сорбции построением и анализом изотерм; определение прочности закрепления реагента на поверхности минералов. Для этого используются любые методы анализа фаз, применяются и радиоактивные изотопы. Построение изотерм экстракции позволило установить влияние растворителя на показатели экстракции нафтеновыми кислотами и вскрыть роль процесса сольватации [19, 21]. Определение прочности закрепления олеиновой кислоты и ее солей на поверхности минералов дало возможность оценить роль отдельных форм собирателя во флотационном процессе [20].

4. Потенциометрические исследования. Потенциометрическое титрование органических фаз при использовании неводных растворов в сочетании с другими методами анализа позволило количественно оценить состав экстрагирующих соединений, установить зависимость их от значения pH равновесной водной фазы и природы органического растворителя, четко определить количество координационно связанного экстрагента в составе соединений [18, 21].

Измерение потенциалов сульфидных минералов позволяет определить взаимодействие их с различными реагентами и установить прочность слоя образующихся соединений, что значительно облегчает выбор реагентов и позволяет судить о механизме их действия [16]. Этот метод нашел широкое применение при исследованиях флотационного процесса.

5. Магнитные методы — измерение магнитных моментов и магнитной восприимчивости. Эти методы не получили широкого распространения, но их возможности, особенно при исследовании состава и характера процессов, протекающих в неводных жидких фазах, заслуживают внимания. Например, установлено отсутствие аддитивности магнитной восприимчивости изомолярных растворов нафтенатов некоторых металлов, что убедительно доказывает образование соединений, затрудняющих процесс избирательной реэкстракции. Величина магнитной восприимчивости позволяет оценить степень диссоциации соединений, что

необходимо при выборе разбавителя, а значение эффективных магнитных моментов в сочетании с результатами других методов (криоскопии, потенциометрии, ИК-спектроскопии) указывает на строение образовавшихся комплексов [19, 21].

Магнитные методы могут с успехом использоваться и при изучении флотационного процесса. Так, измерение магнитной восприимчивости в сочетании с другими методами исследования позволило установить строение гидроксаматов железа, образующихся при флотации руд реагентом ИМ-50, и ксантогената кобальта [3].

6. Спектральные методы. Методы инфракрасной спектроскопии наибольшее применение получили при исследовании органических фаз и при изучении поверхностных соединений, причем в ряде случаев этот метод позволяет не только качественно оценить состав образующихся соединений, но определить его и строго количественно. Например, для карбоновых кислот изучен количественный состав комплексов железа при различных значениях pH равновесной водной фазы, образующих самостоятельную твердую фазу (пленки на поверхности минерала) или экстрагирующихся различными органическими жидкостями [16, 17, 19, 20]. Сопоставление результатов исследований методами нарушенного полного внутреннего отражения и трансмиссионной спектроскопии показало, что нарушение контакта поверхности минерала с равновесной водной фазой, как правило, не изменяет состава поверхностных соединений. Сопоставление данных ИК-спектроскопии и магнетохимии позволяет представить пространственную структуру карбоксилатов металлов и обнаружить различные состояния карбоновых кислот в соединениях (свободные димеры и мономеры или связанные молекулы через карбонил и гидроксил).

Значительно реже применяются методы протонного магнитного резонанса, спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области, хотя последняя, например, может применяться для обнаружения интерметаллических соединений в органических фазах. Таким образом, доказано отсутствие этих соединений между нафтенатами кобальта и никеля [20].

Все перечисленные методы исследования позволяют анализировать системы в состоянии, близком к равновесию. Однако часто не меньшее значение имеет исследование кинетики процессов, которые в промышленных условиях протекают с высокой скоростью и завершаются задолго до наступления равновесия.

Экспериментальное изучение кинетики гетерогенных процессов чрезвычайно сложно и потому до сего времени не получило широкого распространения. В то же время только такие исследования позволяют установить механизм протекающих процессов.

Значение исследования кинетики флотации для правильной оценки режима процесса блестяще доказано исследованиями К. Ф. Белоглазова [1]. На основании изучения кинетики процесса флотации им установлена функциональная зависимость между физико-химическими параметрами собирателя, его концентрацией и прочностью прикрепления минеральных частиц к газовым пузырькам.

Выведенное К. Ф. Белоглазовым уравнение для выражения флотационной активности реагентов позволяет определить максимум флотоактивности и критическую концентрацию собирателя.

Кинетика флотационного процесса широко исследуется и в настоящее время. Делаются попытки использовать кинетические уравнения для оценки результатов промышленной флотации [22].

К числу основных трудностей исследования кинетики экстракции относится выяснение лимитирующей стадии процесса и области ее протекания, а также зависимости скорости процесса от величины поверхности раздела фаз при высокой степени дисперсности одной из них. В то же время значение данных таких исследований трудно переоценить. Так, на примере нафтенатов железа (II) экспериментально установлено наличие процессов гидролиза и окисления в органических фазах (даже не имеющих контакта с водной фазой и воздухом), довольно быстро приводящих к переходу средних солей железа (II) в основные соли железа (III) [17, 20].

Показано значительное различие в скоростях ионообменных реакций с участием нафтенатов кобальта или никеля, что позволяет повысить коэффициенты экстракционного разделения этих металлов при малом времени контакта фаз. Установлена возможность повышения скорости ионообменных гетерогенных реакций при использовании полярных органических разбавителей [23].

Все перечисленные методы исследования позволяют оценить пригодность реагентов лишь предварительно. Окончательный выбор, так же как и оценка селективности их действия, требует проведения технологических испытаний сначала на простых, а затем на более сложных, близких к реальным, системах. Не следует забывать, что эффективность предложенных реагентов в значительной степени определяется всей совокупностью параметров процесса, в том числе и его аппаратурным оформлением.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Белоглазов К. Ф. Закономерности флотационного процесса. Металлургиздат, 1947.
2. Богданова З. С., Горловский С. И., Нечай Л. А. О флотации марганцевых шламов Чиатурского месторождения. «Обогащение руд», 1960, № 6.
3. Вайншенкер И. А., Захваткин В. В. Определение валентности катиона в ксантогенате кобальта. «Обогащение руд», 1968, № 4.
4. Влодавский И. Х, Горловский С. И., Курсакова Г. М. Применение комплексообразующих собирателей для флотации вольфрамита. «Обогащение руд», 1961, № 3.
5. Горловский С. И., Панышева Г. В., Рыбкина В. В. Состояние производства и потребления флотационных реагентов. В сб.: Опыт совершенствования реагентных режимов флотации и применения новых флотационных реагентов. ЦИИНЦветмет, 1966.
6. Горловский С. И., Рыбкина В. В. Поверхностно-активные вещества как флотационные реагенты. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, т. XI, № 4, 1966.
7. Горловский С. И. Результаты и основные направления работ в области собирателей и модификаторов флотации. Тр. IV научн. сессии ин-та Механобр, 1961.
8. Горловский С. И. Применение и производство катионных собирателей. «Обогащение руд», 1960, № 1.
9. Горловский С. И., Данилова Е. В., Рыбкина В. В. Новые флотационные реагенты. В сб.: Опыт совершенствования реагентных режимов флотации и применения новых флотационных реагентов. ЦИИНЦветмет, 1966.
10. Горловский С. И., Захваткин В. В. Способ регенерации ксантогенатов из осадков ксантогенатов тяжелых металлов. Авт. свид. № 304980. Бюлл. изобретений № 18, 1971.
11. Горловский С. И., Янис Н. А. Способ флотационного выделения молибденита из руд. Авт. свид. № 109161. Бюлл. изобретений № 6, 1951.
12. Иллювиева Г. В. Применение метода экстракции в металлургии. «Цветные металлы», 1963, № 9.
13. Иллювиева Г. В. Раздельное извлечение некоторых цветных металлов из растворов. Зап. ЛГИ, т. 42, вып. 3, 1963.
14. Иллювиева Г. В. Экстракционные свойства нафтеновых кислот. Зап. ЛГИ, т. 46, вып. 3, 1966.

15. Иллювиева Г. В., Богданова З. С., Фуад-Таха А. Флотация железной руды месторождения Габель-Гораби. «Обогащение руды», 1967, № 3.
16. Иллювиева Г. В. Оценка взаимодействия сульфидных минералов с различными реагентами потенциометрическим методом. Зап. ЛГИ, т. 36, вып. 2, 1959.
17. Иллювиева Г. В., Копыленко М. И., Талько Л. А. Исследование процесса экстракции железа нафтеновой кислотой. Зап. ЛГИ, т. 50, вып. 3, 1970.
18. Иллювиева Г. В., Копыленко М. И., Татарская М. Г. Анализ органических фаз, образующихся при экстракции кобальта, цинка, меди нафтеновыми кислотами. Тр. Иркутск. политехн. ин-та, вып. 46, 1969.
19. Исследование гетерогенных ионообменных реакций с участием солей карбоновых кислот и изучение состава экстрагирующих соединений. Тезисы докл. конф. по химии экстракции, ГЕОХИ АН СССР, 1969. Авт.: Г. В. Иллювиева, М. И. Копыленко, М. Г. Татарская, О. Л. Белькова, Н. А. Никулина, Э. Д. Кривилева.
20. Кривилева Э. Д. Исследование спектральными методами соединений, образующихся при флотации и экстракции карбоновыми кислотами. Автореф. канд. дисс., ЛТИ, 1972.
21. Копыленко М. И. Исследование механизма экстракции металлов подгруппы железа карбоновыми кислотами. Автореф. канд. дисс., ЛГИ, 1969.
22. Осолодков Г. В. Оценка эффективности разделения полиметаллических руд. Зап. ЛГИ, т. 42, вып. 3, 1963.
23. Павлова Е. И., Клоц А. В. Влияние природы растворителя на кинетику ионообменных гетерогенных реакций с участием нафтенатов никеля и кобальта. В сб.: Новые исследования в химии, металлургии, обогащении, вып. 4. Изд. ЛГИ, 1972.
24. Полторанина Т. Ф., Иллювиева Г. В., Разумов К. А. Выделение металлов из разбавленных растворов методом ионной флотации «Обогащение руд», 1964, № 3.
25. Разумов К. А., Иллювиева Г. В., Полторанина Т. Ф. Селективная флотация железа из растворов сложного состава. «Обогащение руд», 1966, № 5.
26. Совершенствование технологии обогащения некоторых руд редких металлов на основе использования особенностей действия комплексообразующих алкилгидраксамовых кислот. VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. Л., 1968. Авт.: С. И. Горловский, Ю. И. Еропкин, Г. М. Курсакова, Э. М. Коваль, В. Г. Стрельцин, Н. П. Хоботова, Н. Е. Щукина.