

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Проф. С. И. Митрофанов

Справедливость положения, что никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики, особенно ярко видна на примере развития теории флотации. Необходимо признать, что критика не имела у нас должного развития. Много ли можно найти деловых критических статей в наших журналах?

В качестве яркого примера застоя критической мысли можно привести отмеченную редакцией журнала «Цветные металлы» книгу К. Ф. Белоглазова, затронувшую основные вопросы теории флотации [1] и не вызвавшую ни одной критической статьи. Прямо заговор молчания! В связи с этим нужно приветствовать организацию семинара-дискуссии в Ленинградском горном институте, который всегда являлся застрельщиком научно-технической мысли в области горного дела, обогащения и металлургии.

Широко развернувшаяся дискуссия должна помочь изжить в нашей работе недочеты и наметить правильные пути для дальнейшего движения вперед. В этой дискуссии может быть полезно более остро ставить вопросы, чем принято по профессиональной неписаной этике научными работниками, помня, что критике подвергаются не отдельные лица, а обсуждаются идеи и методы работы, пути развития теории самого важного из процессов обогащения — флотации.

В развитии флотационного обогащения советская промышленность имеет огромные достижения. До революции мы не имели флотационного обогащения, а теперь сотни флотационных фабрик обогащают разнообразные полезные ископаемые. В развитии некоторых методов обогащения, например свинцовых, редкометалльных и других руд, имеются значительные достижения.

При бурном развитии практики особенно остро чувствуется отставание теории. Тот, кто непосредственно занимается исследованием руд на богатимость или решением практических задач в области обогащения, прекрасно знает, что даже в лабораторных условиях при каждом новом более или менее сложном объекте исследования решение приходится искать путем мучительного экспериментирования. Теоретического обоснования найденного решения в большинстве случаев не дается. Отставание теории от практики в значительной мере объясняется тем, что темпы развития теоретических работ все еще не соответствуют темпам развития промышленности, а направление теоретических работ не связано с узловыми вопросами практики. Это, однако, не означает, что теоретические работы у нас не ведутся. Наоборот, за последние годы число печатных работ по теории флотации, выпущенных в СССР, значительно превышает число аналогичных работ, выпущенных за границы. Достаточно указать,

что в СССР издан ряд таких монографий, как «Закономерности флотационного процесса» К. Ф. Белоглазова [1]; «Вопросы теории аэрации флотации» В. И. Класена [17]; «Основы флотации несulfидных минералов» М. А. Эйгелеса [43]. Напечатано большое число статей в журнале «Цветные металлы» и «Горном журнале», вышли сборники трудов конференции по теории флотации в издании АН СССР [31, 38] и др. Замечательно, что вопросами теории флотации интересуются практики не меньше, если не больше, чем теоретики. Большое число практиков приняло участие в обсуждении вопросов теории. Первое и высококачественное в научном отношении критическое выступление по книге К. Ф. Белоглазова сделано производственником Н. В. Матвеевко [21]. Тем не менее, темпы развития теоретических работ недостаточны. Конечно, отставание теории флотации объясняется и рядом других причин. Несмотря на кажущуюся с внешней стороны простоту, флотационный процесс весьма сложен. Он охватывает группы явлений, входящих в различные разделы общенаучных дисциплин, разделы, по существу не разработанные. Такая сложность предмета и обилие новых трудных задач, выдвигаемых практикой, обеспечивают известное отставание теории от практики.

При сложности комплексов явлений, образующих процесс флотации, мы не можем пока говорить о единой теории флотации, а можем обсуждать состояние теории по наиболее важным ее разделам.

Элементарный акт флотации

Процесс пенной флотации складывается из отдельных элементарных актов прилипания отдельных минеральных частиц к одному из пузырьков воздуха. Этот акт, конечно, трудно было бы познать по работе с флотационной машиной. Для изучения его неизбежно приходится моделировать в упрощенных условиях, в известном вполне допустимом отрыве от практических условий.

Работы по изучению элементарного акта флотации, выполненные советскими учеными, занимают ведущее место в мировой литературе. Но как раз на этом участке наиболее сильно заметны медленные темпы развития теоретических работ. Во всех печатных трудах и выступлениях обычно принято отмечать, что научные основы флотации в СССР разработаны академиками П. А. Ребиндером, А. Н. Фрумкиным и их сотрудниками.

Акад. П. А. Ребиндер, несомненно, крупнейший ученый, прекрасный экспериментатор, но, к сожалению, он отошел от работ по теории флотации. Школа П. А. Ребиндера прекратила свои работы в области теории флотации примерно 15 лет назад. Направление работ оказалось нежизненным. Положенные в основу работы этой школы термодинамические представления по своей природе не могли выявить закономерности процесса кинетического характера. Принятый метод исследования флотационных явлений путем измерения гистерезисного угла смачивания на сухой поверхности при нанесении на нее капли воды (т. е. в условиях, абсолютно не похожих на условия флотационного процесса) очень мало мог дать существенно нового в представлениях о механизме явлений и кинетике. «Изложения наших работ, — писал в 1937 г. П. А. Ребиндер, — с несомненностью показывают, что взгляды Таггарта, Годэна и их последователей получили в этих работах дальнейшее подтверждение и дальнейшее развитие» [37].

Развитие работ школы было настолько односторонним, что даже практической целью была разработка метода контроля флотационного процесса путем замера гистерезисных углов смачивания на минеральной

поверхности вместо постановки флотационных опытов. По мнению П. А. Ребиндера, чем больше гистерезисный угол, тем выше флотируемость.

Это положение представляется слишком односторонним. Гистерезис вызывается и шероховатостью поверхности. Как показано С. Г. Мокрушиным и его сотрудниками, на гладкой поверхности, например на вновь образованных пленках сульфидов или металлов, гистерезис отсутствует. По Б. В. Дерягину, гистерезис, вызываемый микрошероховатостью, в несколько раз выше, чем молекулярный [13]. Гистерезис, вызываемый шероховатостью, несомненно, вреден в наиболее ответственный период элементарного акта. Легко флотируют минералы с хорошо выраженной спайностью. Как показали наши опыты, при повышении шероховатости поверхности гистерезисный угол резко возрастает, а способность прилипать к пузырьку прекращается полностью [24].

Поэтому при изучении какого-либо явления флотации методом измерения гистерезисных углов легко впасть в ошибку. Между тем Институт горного дела пользуется этим методом даже при изучении такого деликатного процесса, как сорбция газов на минеральной поверхности, хотя совершенно ясно, что в данном случае этот метод не может обеспечить надежных данных [34].

Можно в известной мере согласиться с В. И. Классеном в том, что «краевой угол смачивания и гистерезис смачивания являются не самодовлеющими факторами, обуславливающими флотационные свойства твердых поверхностей, а индикаторами состояния гидратных слоев на площади прилипания...» [18]. Но так как такой индикатор не может быть использован для контроля пенной флотации и даже «состояния гидратных слоев на площади слипания», то связь теории краевого угла с практикой и нужной для практики теорией пенной флотации становится призрачной.

Влияние реагентов на гистерезис смачивания было изучено в работах школы П. А. Ребиндера обстоятельно. П. А. Ребиндер вывел уравнение, определяющее зависимость между значением краевого угла, концентрацией собирателя и его адсорбционной активностью [36]

$$B = B_0 - (B_0 - B_1) \frac{c}{c - a}, \quad (1)$$

где B — искомый $\cos \theta$;

$B_0 = \cos \theta_0$, т. е. косинусу краевого угла без собирателя;

$B_1 = \cos \theta_1$;

θ_1 — краевой угол при насыщенном адсорбционном слое собирателя на поверхности минерала;

a — адсорбционная активность, равная $\frac{B_1}{B_0} c_1$;

c_1 — концентрация собирателя в точке инверсии смачивания при $B = 0$.

В своей работе «Закономерности флотационного процесса», представляющей лучшее, что появилось в области теории флотации у нас и за границей за последнее время, К. Ф. Белоглазов, исходя из других представлений, дал иное уравнение, выражающее зависимость между $\cos \theta$ и m — плотностью покрытия поверхности минерала собирателем. Плотность покрытия определяется так же, как и у П. А. Ребиндера, по концентрации и адсорбционной активности (по уравнению Ленгмюра)

$$c_1 \cos \theta = c_0 - \Gamma RT \ln \left(\frac{\Gamma}{\Gamma - m} \right) - mL. \quad (2)$$

Выражение (2) обосновано с допущениями, но может быть использовано при некоторых ориентировочных расчетах. Оба уравнения (1) и (2) выведены для статических условий.

Начало научных основ в понимании элементарного акта флотации заложено работами Б. В. Дерягина, А. Н. Фрумкина и их сотрудников. Подкрепленные теоретическим анализом, эти работы являются образцом экспериментальных исследований, связанных с теорией элементарного акта. Они в корне изменили представление о роли смачивания во флотации и показали, что контакт пузырька воздуха с минералом происходит не на сухой, а на «смоченной» жидкостью поверхности; что равновесный краевой угол не может однозначно служить характеристикой кинетики элементарного акта; что остаточная прослойка жидкости между минералом и пузырьком воздуха обладает особыми свойствами сравнительно с жидкостью в объеме; что пленка жидкости с находящимися в ней ионами начнет разрушаться самопроизвольно лишь после внешнего энергетического импульса, необходимого для преодоления некоторого энергетического барьера. Однако работы Б. В. Дерягина и А. Н. Фрумкина тоже выполнены примерно 10—15 лет назад. Успешно начатые АН СССР исследования по изучению элементарного акта почему-то остановились на полпути; и Б. В. Дерягин, и А. Н. Фрумкин дали общий вид кривой

$$\begin{aligned}\sigma &= f(S) \\ \text{или} \quad p &= f(h),\end{aligned}$$

где p — расклинивающее действие прослойки воды между пузырьком и минеральной частицей при толщине прослойки h .

Однако важно знать не только общий вид кривой $\sigma = f(S)$, но и количественное влияние флотационных реагентов при определенной минеральной поверхности на кинетику элементарного акта. Поэтому указанные теоретические работы носят пока чисто познавательный характер и в современном их состоянии совершенно не затрагивают практику процесса и увязанную с практикой теорию действия реагентов. Не удивительно, что популяризация этих работ среди обогащателей началась только в послевоенные годы.

В свете изложенного особенно ценной является работа К. Ф. Белоглазова [10]. Он сделал оригинальную попытку увязать механизм образования комплекса минерал—пузырек с применением флотационного реагента коллектора, а также пенообразователя и вещества со смешанными коллекторно вспенивающими свойствами и связать его с практикой процесса.

Общепринятая «силовая трактовка» (на энергетической основе) элементарного акта в пенной флотации исходит из представлений, получаемых при наблюдении плавания крупных частиц на поверхности воды («пленичная флотация») или прилипания пузырьков воздуха к большей по размерам, сравнительно с пузырьком, твердой поверхности. Эти представления переносятся на все случаи пенной флотации. Но силовая трактовка процесса пенной флотации, очевидно, теряет физический смысл при переходе к явлениям молекулярной флотации поверхностно активных веществ или флотации коллоидов (например, гидратов тяжелых металлов, химических осадков и пр.), а также, возможно, при массовой минерализации пузырьков воздуха тонкими минеральными частицами. Оригинальность работы К. Ф. Белоглазова заключается в том, что он исходит из представления о молекулярной флотации и распространяет эти представления на минерализацию пузырьков частицами минералов флотационной крупности: частицы при флотации с собирателем могут закрепиться на

пузырьке и без образования краевых углов, плаывая в тончайшем поверхностном слое воды на поплавках — молекулах собирателя, закрепившихся полярным концом на поверхности минеральной частицы. В связи с этим вместо обычного выражения $A = \sigma_{\text{ж-г}}(1 - \cos\theta)$ работа прилипания (или отрыва) минеральной частицы к пузырьку воздуха функционально выражена К. Ф. Белоглазовым через m — плотность адсорбированного монослоя поверхностно активного вещества на минеральной поверхности и m_1 — плотность на разделе жидкость—газ

$$\varphi = L(m - m_1). \quad (3)$$

Величины m и m_1 определяются физико-химическими константами, характеризующими адсорбционную активность коллектора и вспенивателя. В этом уравнении диалектически охвачены коллекторные и антиколлекторные свойства как собирателя, так и вспенивателя.

Против отдельных положений трактовки элементарного акта, развитой К. Ф. Белоглазовым, могут быть высказаны принципиальные возражения или поправки. К. Ф. Белоглазов и сам отмечает, что «... многое в работе необходимо доделать и может быть радикально изменить на основе дополнительных данных опыта» [1, стр. 6]. Можно сделать, например, следующие замечания:

1. Допущено без достаточного основания, что раздел фаз твердое—газ, покрытый коллектором и тонкой водной прослойкой, отличается от раздела фаз вода — газ только концентрацией коллектора (или вспенивателя), и не учитывается молекулярное силовое поле твердой поверхности с адсорбированными на ней другими ионами. В согласии с работами Б. В. Дерягина и А. Н. Фрумкина нужно полагать, что тонкая прослойка жидкости между пузырьком и минеральной частицей энергетически не идентична с аналогичной прослойкой на разделе жидкость—газ [41].

2. Поглощение реагента поверхностью подчиняется изотерме Ленгмюра. Но изотерма одинаково охватывает хемосорбцию и иногда поверхностную объемную химическую реакцию. Поэтому не все m — количество поглощенного вещества, может пойти на образование монослоя. Вычисленная с помощью уравнения Ленгмюра плотность будет не истинной, а кажущейся, мнимой. Фактически плотность прилипающих участков будет совсем иной, особенно если учесть, что, согласно работам с мечеными атомами, для извлечения, например, 95% кварца с додециламинхлоридом достаточна плотность насыщения 5%. В этих условиях коллектор будет, очевидно, главным образом на углах, ребрах и других более активных местах, а не по всей поверхности. При мнимой величине m , вероятно, и работа прилипания, вычисленная по уравнению, будет кажущейся, может быть, пропорциональной действительной работе.

Кроме того, входящая в уравнение Ленгмюра константа в условиях флотационного опыта является вовсе не константой, а переменной. Она зависит и от pH, и от концентрации других ионов. Для каждого флотационного опыта она может быть иной. Величина переменной имела бы большее значение, если бы была выражена как функция от концентрации, например, депрессора и пр.

3. К. Ф. Белоглазов утверждает, что он в отличие от П. А. Ребиндера и его школы и в согласии с работами А. Н. Фрумкина и Б. В. Дерягина представляет акт прилипания без прорыва пленки. Это не совсем ясно. Наоборот, в полном согласии с П. А. Ребиндером он полагал выход в газовую фазу молекул, закрепленных на поверхности минерала, путем удаления молекул, бывших на разделе жидкость—газ. По А. Н. Фрумкину, при малых краевых углах прилипание между пузырьком и жидкостью мо-

жет происходить действительно без прорыва пленки пузырька, но в этом случае слой жидкости между пузырьком и твердой поверхностью может быть и такой толщины, что молекулы коллектора на минерале потонут, не выйдут концами в газовую фазу, а молекулы, например, вспенивателя на разделе газ—жидкость не будут удалены и не произойдет их десорбции [4]. Механизм прилипания будет таким, как его мыслили О. С. Богданов, Г. О. Ерчиковский, Д. Л. Талмуд [2, 14] и др. В этом случае работа десорбции может быть только пропорциональна постоянной L .

Указанные и ряд других допущений не умаляют значения данного К. Ф. Белоглазовым выражения. Возможно, что суммарное влияние указанных факторов на величину ϕ весьма незначительно. Положение К. Ф. Белоглазова в известной мере находится как будто в полном согласии с результатами опытов с мечеными атомами. Эти опыты показали, что извлечение при флотации до 95% прямо пропорционально плотности насыщения монослоя на поверхности минерала.

Для понимания механизма элементарного акта большое значение имеют работы М. А. Эйгелеса по изучению кинетики прилипания и влияния на скорость прилипания реагентов, крупности частиц и пузырьков воздуха [43]. Согласно его расчетам, а также расчетам З. В. Волковой [4], возможный во флотационных машинах период контакта частиц с пузырьком определяется в 0,004—0,008 сек., т. е. временем скольжения частицы по четверти окружности меридиального сечения пузырька. Продолжительность контакта, определяющая возможность прилипания частицы к пузырьку и разрыва пленки, обуславливается, по нашему мнению, не временем скольжения, а временем соударения частицы и пузырька, которое может определяться по формулам теоретической механики¹. Очевидно, метод М. А. Эйгелеса по определению кинетики прилипания будет давать искаженные результаты. Кинетическая энергия крутных частиц значительно выше, чем тонких, и продолжительность контакта тонких частиц при некоторой эластичности пленки пузырька и колебаниях при ударе будет значительно меньше, чем при крупных частицах. Если же исходить из продолжительности скольжения, то, наоборот, крупные частицы будут меньшее время скользить по пузырьку при большей скорости скольжения. Метод определения кинетики прилипания в приборе М. А. Эйгелеса дает искаженные результаты потому, что условия контакта пузырька с частицами совершенно иные, чем в действительности. В приборе М. А. Эйгелеса, где пузырек ударяется в слой частиц, лежащих на опоре, колебания частиц при ударе исключены и тонкие частицы легче прилипают к пузырьку, чем в действительном процессе. Это несоответствие и было указано М. И. Городецким [11] в его рецензии на «Теоретические основы флотации несulfидных минералов» М. А. Эйгелеса [43].

В связи с этим очень ценными являются работы К. Ф. Белоглазова по непосредственному изучению кинетики процесса флотации. Для простейших условий флотации он дал уравнение скорости флотации $\lg \frac{1}{1-\varepsilon} = Kt$, которое должно в дальнейшем называться уравнением Белоглазова. Возражения по поводу этого уравнения сводятся к тому, что опытами флотации оно не подтверждается и что К. Ф. Белоглазов неправильно ввел переменные величины в константу скорости флотации K . Возражения эти основаны на недоразумении. Уравнение К. Ф. Белоглазова, как

¹ Более поздние вычисления П. Филиппова, основанные на рассмотрении контакта частицы с пузырьком, исходя из теории удара и колебаний водной оболочки пузырька и частицы, дают продолжительность контакта 0,0003 сек., а для тонких частиц даже меньше [47].

уравнение скорости химической реакции первого порядка, применимо только для определенных условий. Правильность его в этом случае подтверждена не только работой К. Ф. Белоглазова, но, например, и более ранними работами Х. Зунига, Грюндера и Кадура [48, 49], теоретическими работами З. В. Волковой [5] и др. Это уравнение представляет частный случай, вполне реальный и возможный в условиях флотации. Общее уравнение скорости флотации, как и химической реакции, может быть выражено

$$\frac{dc}{dt} = K c^n,$$

если c — концентрация минеральных частиц в пульпе;

K — константа скорости.

Показатель n может быть равен единице, как в уравнении К. Ф. Белоглазова, или выражен другим числом. Наблюдаемая скорость флотации выражается скоростью наиболее трудно флотирующихся частиц. При наличии в пульпе частиц различной флотируемости скорость флотации не может быть выражена уравнением К. Ф. Белоглазова, что отмечается и им самим.

Особо интересна попытка К. Ф. Белоглазова выразить скорость флотации через концентрацию собирателя и вспенивателя и их адсорбционные активности. К. Ф. Белоглазов — сторонник адсорбционной теории действия реагентов-собирателей без противопоставления ее так называемой химической теории.

Механизм действия реагентов

Если теория элементарного акта пока еще оторвана от практики процесса, то теория действия флотореагентов имеет непосредственно практическое значение. Ошибки в теории действия реагентов неизбежно влекут ошибки на практике. Объясняется это главным образом тем, что до последнего времени отсутствовали надежные чувствительные методы анализа и исследования. Замеры краевых углов (в водной среде) и определение кинетики прилипания в известных случаях могут быть полезны и использованы. Но и краевой угол и кинетика прилипания могут обнаружить только результаты, а не механизм действия реагентов. В лучшем случае измерения угла и кинетики прилипания могут заменить лишь флотационный опыт, когда постановка его чем-нибудь затруднена, и в смысле количественной характеристики действия реагентов всегда дадут меньше, чем надлежаще проведенный флотационный опыт. К сожалению, химические методы исследования неточны.

Лишь с появившейся в последние пять лет возможностью использования в качестве индикаторов радиоактивных изотопов открылись перспективы применения аналитических методов для изучения действия реагентов на минеральную поверхность и определения физико-химических констант, характеризующих флотационные свойства различных реагентов. При отсутствии удобных методов изучения кинетики поверхностных реакций в условиях флотации начинаются поиски новых, хотя бы косвенных путей. И в этой области К. Ф. Белоглазов также является новатором. Он предложил метод вычисления адсорбционной активности коллекторов и пенообразователей по результатам флотационных опытов, проводимых в строго постоянных условиях, установил связь между скоростью флотации и физико-химическими характеристиками реагента. Метод, несомненно, весьма интересный, но применение его ограничено требованиями строгого соблюдения постоянства условий.

Как отмечено выше, работа К. Ф. Белоглазова является наиболее замечательной из всего того, что появилось в печати в области теории флотации у нас и за границей. Впервые в мировой литературе на основе огромного и не всегда качественного материала он попытался создать единую теорию. Но, как справедливо отмечает и сам К. Ф. Белоглазов, его работа является опытом, а не теорией, законченной во всех отношениях. Особый интерес в работе представляет трактовка элементарного акта процесса и намеченные некоторые методы анализа процесса. Работа охватывает еще только узкий круг вопросов. В ней не освещены вопросы, связанные с депрессантами, не дано надлежащей увязки прочности прилипания с отрывающими частицу усилиями и пр. Работа поможет уяснить целый ряд вопросов и возбудит интерес к теории. Но было бы преждевременным полагать, что она в данном состоянии может быть использована в какой-либо мере для производственных целей, для управления процессом. Переоценка работы не менее вредна, чем ее недооценка. Использование работы без критического отношения может привести к тому, что всюду будут строить, где надо и не надо, кривые $\lg \frac{1}{1-\varepsilon}$ вместо более простых и понятных кривых извлечения, вычислять мало полезные индексы селективности и физико-химические константы по сложным уравнениям на сложной руде в неподходящих условиях и пр., ничего не получая в итоге взамен затраченной работы. Все это может вызвать огульную отрицательную оценку работы. Между тем в труде К. Ф. Белоглазова, несомненно, есть здоровое ядро. При правильно поставленной дальнейшей работе оно будет расти и развиваться действительно в теорию процесса, содержащую те основные звенья, те рычаги, с помощью которых можно управлять процессом.

В работе К. Ф. Белоглазова в основном рассмотрено лишь действие собирателя — основного реагента при флотации руд. Число органических соединений практически бесконечно, но, как ни странно, изыскания новых типов органических соединений-собирателей вот уже в течение примерно 10 лет, повидимому, зашло в тупик. Химические свойства реагентов, руководствуясь которыми столь успешно созданы типы коллекторов в первые годы развития флотации, и в настоящее время являются основным признаком при выборе коллекторов. Селективные органические флотореагенты ищут среди органических реагентов, применяемых в аналитической химии, и среди реагентов, способных давать трудно растворимые соли и большой краевой угол, т. е. имеющих достаточно длинный радикал (аполярную часть).

В этом отношении интересны работы С. М. Ясюкевича [46] и И. А. Каковского [16]. Результаты по определению констант равновесия некоторых реакций, имеющих место на поверхности минералов при флотации, а также определение растворимости солей тяжелых металлов и анионных коллекторов, произведенные И. А. Каковским, являются ценным материалом, который может быть использован при разработке теории флотации. Однако суждение о флотационной активности только на основании растворимости имеет лишь качественный характер. Например, по И. А. Каковскому, натриевый аэрофлот, судя по растворимости, в 300 раз слабее ксантогената, что резко расходится с действительностью.

Несомненно, важными являются попытки подойти к оценке возможных поверхностных реакций и флотореагентов методами термодинамического исследования (И. А. Каковский [16]) с точки зрения энергетического состояния системы (В. А. Мокроусов [29]), хотя

практически эти попытки пока не внесли нового в сущность представлений о действии собирателей во флотации. Экспериментальных работ по выяснению действия собирателей, к сожалению, очень мало.

Вопрос о механизме действия олеиновой кислоты при флотации несulfидных минералов подробно освещен М. А. Эйгелесом [43]. Его точка зрения, разделяемая, повидимому, большинством флотаторов, сводится к тому, что вначале идет с большой скоростью обратимая адсорбция (очевидно, так называемая физическая) с образованием даже полимолекулярных пленок, легко отмывающихся водой, а затем — медленная необратимая (т. е. хемосорбция) с образованием монослоя, более прочного и устойчивого. Аналитического выражения для процесса поглощения олеиновой кислоты М. А. Эйгелес не дает. Принятый им метод определения слабых концентраций олеиновой кислоты иодометрическим методом крайне ненадежен. Пользуясь им, трудно получить воспроизводимые результаты.

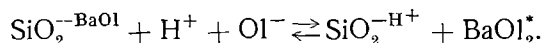
Нами применяется метод, разработанный О. А. Ратниковой по предложению А. К. Лившиц и при участии автора — перманганатный, дающий более устойчивые результаты [28]. Как показали наши с О. А. Ратниковой опыты, поглощение олеиновой кислоты кальцитом в равновесных условиях в присутствии жидкого стекла так же, как и поглощение ксантогенатов на минералах тяжелых металлов, подчиняется уравнению Ленгмюра. С ксантогенатами и олеиновой кислотой в присутствии депрессанта процесс полуобратимый. Кинетика десорбции совсем иная, чем адсорбции, и не подчиняется изотерме Ленгмюра. Механизмы поглощения и десорбции, очевидно, одинаковы как для ксантогенатов, так и для олеиновой кислоты и других собирателей анионного типа.

Внимание исследователей в последние 10 лет было обращено на коллектирующую способность продуктов реакции коллектора с катионами, образующими с коллектором осадки, плохо растворимые в воде.

М. Е. Липец [19] оживила и углубила наши результаты наблюдений [22], которые еще в 1927 г. показали собирательную способность осадков — продуктов реакции медного купороса с ксантатом — в отношении цинковой обманки. Механизм коллектирования в этом частном случае заключался в «налипании» на поверхность цинковой обманки диксантогената меди. М. Е. Липец расширила область такого механизма коллектирования. Однако он имеет небольшое значение.

В интересных и ценных работах М. А. Эйгелеса о коллектирующем действии продуктов реакции олеиновой кислоты с катионами металлов, т. е. олеатов, сделан вывод о том, что «... наряду с непосредственным и, безусловно, главным воздействием олеиновой кислоты на поверхность минералов, необходимо учитывать собирательное действие продуктов взаимодействия олеиновой кислоты с катионами рудной пульпы» [43]. Расход олеиновой кислоты на взаимодействие с катионами пульпы не является потерей реагента ввиду наличия у получающихся при этом продуктов собирательных свойств, но действие этих продуктов иное, чем налипание.

Это положение подтверждается и другими работами, согласно которым, например, механизм действия реагентов при флотации кварца с активацией катионом Ba^{++} представляют в следующем виде



* $Ol = RCOO'$

Эта реакция обратима, и порядок подачи реагентов здесь не имеет значения. Решающую роль играет рН раствора.

Очевидно, аналогичное явление имеет место и при других минералах и олеатах, причем коллектирование олеатами может быть более избирательным. Дальнейшее выяснение возможности использования избирательных свойств олеатов, например тяжелых металлов, представляет большой интерес.

Депрессоры

Вопрос о совместном действии собирателя и депрессора при селективной флотации имеет самое важное значение для практики.

При селективной флотации управление процессом производится обычно не столько изменением расхода коллектора, сколько расходом депрессора. При этом расход коллектора и депрессора должен быть увязан, так как изменение одного влечет необходимость изменения и расхода другого. Механизм действия многих депрессоров остается до сих пор неясным (например, цинкового купороса, силиката натрия и др.). Метод нахождения кривых равновесных концентраций, определяющих границу флотируемости, последние годы успешно применяется А. С. Коневым в Механобре. Действительно, как показал А. С. Конев, в тех случаях, где возможно аналитическое определение концентрации ионов, границы флотации определяются постоянным соотношением между концентрацией иона коллектора и иона депрессанта. В наших работах [26] было показано, что конкуренция ионов собирателя и депрессанта, как и любой пары ионных депрессоров, подчиняется уравнению обменной адсорбции, данному Е. Н. Гапоном,

$$G_1 = a + w \lg \frac{c_1^{n_1}}{c_2^{n_2}},$$

где G_1 — количество адсорбированного иона при концентрации его c_1 и валентности n_1 в присутствии другого иона при концентрации c_2 и валентности n_2 ;

a и w — постоянные.

Это положение соблюдается, если депрессор введен в раствор раньше собирателя. В противном случае депрессор вытесняет собиратель, но зависимость между концентрациями иная, вытеснение идет как бы по гистерезисной кривой и полной обратимости процесса нет. Скорость вытеснения коллектора депрессором иная, чем депрессора коллектором при всех видах депрессоров. При подаче собирателя раньше депрессора требуется значительно больший расход последнего.

Необратимость в действии собирателя подтверждена и А. С. Коневым и другими. Это положение иногда недооценивается в практике, когда, например, промежуточный продукт возвращается в голову флотации раньше подачи депрессора. При этом неизбежно происходит ухудшение селекции.

Особенно большое число испытаний по выяснению действия депрессоров проведено в лаборатории М. А. Эйгелеса (для несulfидных минералов). Наиболее полно вопрос о действии депрессоров разобран в книге М. А. Эйгелеса на примерах депрессии при флотации окисленных минералов. Приведен огромный экспериментальный материал по изучению адсорбции депрессора и коллектора в присутствии депрессоров. В результате М. А. Эйгелес все же отмечает, что механизм

депрессорирующего действия далеко не ясен, что потребуется еще длительная работа для развития и разработки новых методов количественного исследования взаимодействия регуляторов с компонентами флотационной пульпы. Имея в своем архиве огромный опытный материал, М. А. Эйгелес ввиду сложности вопроса не дает ни одной закономерности, сводя все к общим рассуждениям. Новым в предлагаемой трактовке механизма регулирования флотации минералов он считает то, что флотационные свойства минеральных частиц могут изменяться при неизменяемом количестве собирателя на поверхности граней (за счет вытеснения с поверхности собственных ионов минералов ионами регулятора или занятия последними свободной от собирателя части поверхности) [44]. Эта идея доказывалась им в докладе на конференции при Институте горного дела АН СССР в ноябре 1950 г. Идея принципиально правильная.

В работе Б. В. Дерягина и М. Кусакова [12] непосредственными измерениями наглядно показано, что в некоторых случаях даже без всяких коллекторов при добавлении только многовалентного катиона, например Al^{3+} , происходит разрыв пленки между пузырьком и твердой поверхностью с образованием краевого угла. Казалось бы, после работ Б. В. Дерягина и А. Н. Фрумкина нельзя допускать, что изменение ионного состава поверхностного слоя кристаллической решетки и изменение двойного слоя может не отразиться на динамике разрыва гидратной оболочки и на элементарном акте флотации. С другой стороны, можно считать установленным, что извлечение при флотации при неизменном составе поверхностного слоя твердого и ионного составов жидкой фазы пропорционально плотности покрытия коллектором. Это положение остается верным и для изменившегося по составу поверхностного слоя и жидкой фазы, только коэффициент пропорциональности будет другим.

Работа М. А. Эйгелеса [43] ярко подчеркивает отставание теории от практики. Несмотря на огромный экспериментальный материал, в ней нет обобщений, которыми можно было бы воспользоваться хотя бы при лабораторных испытаниях. М. А. Эйгелес приходит к довольно мрачному выводу, полагая, что «...наиболее эффективный путь, обеспечивающий процессу наибольшую избирательность... можно наметить только чисто опытным путем (флотация — искусство!)»: «...применяя собиратель, в достаточной мере активно флотирующий полезный минерал и воздействующий на возможно более узкую группу присутствующих в руде минералов, подбирая физические условия, усиливающие разницу флотационной способности минералов полезного компонента и минералов пустой породы, находят избирательно действующий (при определенной дозировке) депрессор для не подлежащих флотации минералов».

Интересные работы по изучению депрессирующего действия проводит А. С. Конев, пользующийся так называемым «нулевым методом»¹. Этим методом ему удалось показать критические концентрации сернистого натрия, необходимые для депрессии различных сульфидных минералов, и на их основе разработать метод селективной флотации коллективных сульфидных концентратов. Процесс прошел промышленные испытания. Нулевым же методом А. С. Конев провел испытания и других депрессоров и также с весьма интересными для практики выводами. Работы эти являются примером того, как близко можно увязать теоретические изыскания с практикой и какие благоприятные результаты дает такая увязка.

¹ Этот метод применялся автором доклада в 1934—1935 гг. для изучения действия коллекторов и депрессантов при флотации золота [24].

Из всех депрессоров в последнее время наибольшее внимание привлекает жидкое стекло в связи с успешным применением его при флотации вольфрамовых и окисленных молибденовых руд. Сложность состава растворов жидкого стекла затрудняет изучение механизма его действия.

Проведенные в этом направлении работы в Механобре (С. Д. Суховольская [39], Н. А. Янис [45] и др.) дали ряд новых данных. Необходимо отметить, что при депрессии кальциевых минералов жидким стеклом менее всего депрессируются минералы, более растворимые в жидком стекле, — шеелит, повеллит, т. е. минералы, с которых пленка собирателя, казалось бы, должна десорбироваться быстрее при растворении поверхностного слоя.

Интересен вопрос о комбинированных депрессорах, например жидком стекле и растворимой соли двух- и трехвалентного металла.

Роль газов во флотации

Роли газов во флотации в последние годы уделяется особенно большое внимание. Как известно, в декабре 1948 г. было созвано специальное совещание при Институте горного дела АН СССР и выпущен специальный сборник трудов совещания о роли газов [38]. Роль газов рассматривается с двух точек зрения — химической и механической. Из химических агентов в составе воздуха, легко растворяющихся в воде, заслуживают внимания кислород и углекислота.

Роль кислорода воздуха при флотации давно привлекает внимание исследователей. Целью первых работ была разработка мер борьбы с вредным действием кислорода при флотации медно-цинковых руд. Наряду с этим имелись попытки использовать кислород воздуха для депрессии, например, пирита и пирротина. Влияние аэрации перед флотацией испытывалось при исследовании руд Красноуральска, Дегтярского месторождения и др. Заметного эффекта от введения аэрации тогда не удалось обнаружить (Уралгинцветмет).

В 1946 г. Г. В. Иллюбиева вновь провела углубленную работу по изучению влияния аэрации на флотируемость уральских сульфидных руд и пришла к выводу, что аэрация дает большой эффект [15]. Однако промышленность не воспользовалась полученными результатами, а автор работы и Ленинградский горный институт не приняли необходимых мер для внедрения столь эффективного средства на флотационных фабриках.

В послевоенные годы в Институте горного дела Академии наук СССР И. Н. Плаксин энергично и широко развернул работы по изучению влияния кислорода на флотацию [8, 32, 33] и др. Его работам была оказана всемерная поддержка со стороны Министерства цветной, а затем и металлургической промышленности. Но наряду с положительным фактором в смысле масштаба проведения исследований по кислороду в Институте горного дела АН СССР, мне кажется, необходимо отметить весьма существенные их недостатки, тем более, что обычно академические работы отличаются высоким качеством. Недочеты эти частично вызваны сложностью проблемы изучения реакций окисления сульфидов и отсутствием новой методики исследования, а без новой методики трудно дать что-либо новое в исследованиях.

О сложности исследования по кислороду свидетельствует, например, следующий факт. Имеющий известное теоретическое значение спор о том, будет ли флотировать с ксантатом свинцовый блеск без некоторого окисления его поверхности или нет, длится много лет и экспери-

ментально не решен до сих пор. При испытаниях по очистке свинцового блеска одним и тем же методом катодного восстановления одни исследователи (Механобр [35]) пришли к заключению, что свинцовый блеск для флотации не нуждается в окислении, другие (И. А. Каковский [16]), наоборот, считают, что неокислившийся свинцовый блеск полностью гидрофилен и с ксантатом не реагирует. Противоречие объясняется тем, что условия опытов были, очевидно, неодинаковыми.

Особенностью направления работ Института горного дела является то, что вначале курс был взят на применение технического кислорода. Это направление не могло дать должного эффекта: флотация основана на поверхностных мономолекулярных реакциях, и концентрация кислорода в воздухе и в воде более чем достаточна.

В теоретических работах Института основным методом изучения действия кислорода и других газов являлся только обычный флотационный опыт и в некоторых случаях — измерение гистерезисных краевых углов по методу П. А. Ребиндера. Флотационный опыт, конечно, хорошее средство, но все заключения о теоретической стороне того или иного явления, сделанные на основании этого опыта, могут быть или только повторением уже известных положений, или недостаточно обоснованным другими методами предположением.

Между тем делать «теоретические» заключения на основании флотационного опыта в Институте горного дела стало в известной мере стилем работы. На основании флотационного опыта делается заключение о том, что «... в кристаллической решетке халькопирита атомы серы находятся внутри ячеек, на его поверхности не образуются устойчивые структурные пленки, а могут лишь образовываться механически удерживаемые, легко отслаивающиеся» [8, 32, 33]. Однако нетрудно убедиться, что на халькопирите образуются пленки очень прочные, различного состава в зависимости от условий окисления.

Утверждают, например, что затруднения, связанные с депрессией таленита и неокисленных пирита и пирротина в известковой среде, возникают вследствие неустойчивости пленок, образуемых депрессором (известью) на поверхности весьма мелких частиц, что при флотации сфалерита после активации медным купоросом значительно усложняется флотация шламов. Это указывает на значительно меньшую устойчивость активирующей пленки на весьма мелких частичках. Как могли исследователи обнаружить наличие пленок на пирите, цинковой обманке и определить их устойчивость на основании флотационного опыта — неизвестно.

На основании измерения гистерезисных углов делается совершенно необоснованное заключение о сорбции кислорода и гидрофобизации минералов в пульпе, хотя тут могли влиять совершенно другие факторы¹.

Аналогичные явления можно продемонстрировать и на работах В. А. Глембоцкого, вызвавших оживленную дискуссию и показавших, как много при умении без всякого основания можно выжать из флотационного опыта, включая и скорость гетерогенных коллекторных реакций на разделе твердое—жидкость (при расходе коллектора 1 г/т) и связь с дефектами кристаллической решетки и пр. [8—10].

Существенным дефектом публикуемых работ является отсутствие

¹ Более тщательно поставленные опыты с пленками чистых металлов серебра, золота и меди показали, что если избежать загрязнения воздухом, то поверхность металла полностью гидрофильна как при выдерживании в чистом кислороде, так и в воде, насыщенной кислородом.

ясного описания методики производства того или иного опыта, приборов — такого описания, по которому можно было бы повторить опыты и проверить выводы автора. В работах не проводится граница между новым, полученным в данной работе, и давно известным, старым. В результате читатель принимает за новое то, в чем нет никакой новизны.

Вопрос о роли кислорода во флотации является одним из актуальных, и, несомненно, заслуга И. Н. Плаксина в том, что он сумел широко развернуть исследования по кислороду. Но для теоретического обоснования этого вопроса необходима прежде всего разработка методов исследования.

Среди работ по выяснению роли кислорода в СССР имеются и такие, каких мировая литература не имеет. К числу таких трудов относится работа Д. А. Шведова, которая с методической стороны является образцом по изучению влияния окисления сульфидных минералов на их флотируемость [42]. Но эти исследования по существу являются только началом изучения роли кислорода. Особенно важно разработать методы регулирования процессов окисления в условиях измельчения — решающем пункте подготовки руды к флотации.

Роль углекислоты воздуха в опытах по флотации часто не учитывается. Между тем углекислота воздуха чрезвычайно быстро понижает рН, в результате чего повышается флотация, например, пирита, депрессированного известью [23]. Повышение флотируемости пирита в известных условиях происходит не столько из-за кислорода, сколько от действия углекислоты. Поэтому без учета роли углекислоты в опытах с аэрацией легко можно сделать ошибку и отнести результаты действия углекислоты за счет действия кислорода воздуха. Между прочим, опыты с активацией углекислотой депрессированного в сильной щелочной среде зернистого пирита показывают, что депрессия пирита носит обратимый характер. Поэтому предположения о «толстых» или «тонких» пленках на пирите, устойчивых или неустойчивых, возникающих в процессе флотации, нуждаются в более основательном экспериментальном обосновании.

Механическая роль газов во флотации определяется несколько легче. Наиболее интересными в этой области являются вопросы о роли газов, растворенных в воде. Обстоятельной работой по выяснению влияния растворенных в пульпе газов путем выделения их из раствора в виде мельчайших пузырьков на поверхности подготовленных к флотации минералов является работа В. И. Классена [17]. Он показал, что более рациональное использование газов, растворенных в воде, может дать значительный эффект.

Вопросы зависимости между крупностью пузырьков воздуха и минеральных частиц, разработанные З. В. Волковой [5], М. А. Эйгелессом [43] и особенно В. И. Классеном [17], для практики имеют второстепенное значение.

Доклады, прочитанные на съезде английских обогатителей, ярко показывают отставание зарубежной науки [6]. Вопрос о влиянии мелких пузырьков воздуха на последующую скорость прилипания более крупных пузырьков освещен В. И. Классеном на 5 лет раньше, чем в Англии. Но и здесь нужно отметить явный разрыв между теорией и практикой. Выполнена работа, защищена диссертация, выпущена книга, а каких-либо мер по использованию на практике изученной закономерности не принимается. Правда, в практике эта закономерность давно (до работ Классена) используется «стихийно». Во всякой флотационной машине вначале, в первых камерах, при подаче вспенивателя образуются

более мелкие пузырьки, а в последних камерах — более крупные и при большем количестве воздуха. Известны случаи, когда в начале процесса ставят механические машины, а в конце — аэролифтные. Или, например, когда сначала ставят центробежную машину (типа изготовленных заводом Котлякова или заводом «Труд»), а затем — камеры роторных машин со статором, дающих больше воздуха и более крупные пузырьки. Оказалось, что 4 камеры первых и 4 вторых дают лучшие результаты, чем 8 камер первых или 8 вторых.

Казалось бы, что при активном сознательном внедрении результатов работы В. И. Классена (двухэтапной флотации), очевидно, можно получить значительный эффект.

Нет необходимости упоминать еще целый ряд работ, посвященных изучению влияния различных факторов на производительность машины по воздуху, минерализации отдельных пузырьков, скорости их движения и пр. Все эти работы, несомненно, полезны и нужны [20, 25].

Мне кажется, следует остановиться на некоторых организационных вопросах.

I. Несомненно, у нас имеются большие достижения в области работ теории флотации. Но мы могли бы сделать в десятки раз больше, если бы использовали один из основных законов социалистического общества — закон планирования.

Планирования в области теоретических работ по флотации у нас нет. Хотя формально тематика обсуждается на ученых советах, утверждается для отраслевых институтов техническими управлениями, но темы теоретических работ по существу возникают самостеком в зависимости от случайных факторов и в большинстве случаев не увязываются с злободневными вопросами промышленности. Подготовительную работу для осуществления планирования можно проводить на ежегодных научных сессиях или конференциях, которые могут проходить поочередно в одном из институтов.

II. Необходимо расширить круг лиц, занимающихся решением вопросов по теории флотации. Надо восстановить и усилить работы в Академии наук СССР и в лабораториях академиков А. Н. Фрумкина, П. А. Ребиндера и члена-корреспондента Б. В. Дерягина по изучению элементарного акта флотации и разработке методов исследования поверхностных явлений во флотации. В объем их работ нужно включить оказание научно-методической помощи на основе кооперирования лабораториям обогащения Института горного дела, отраслевым институтам — Механобру, Гинцветмету, ВИМС, а также кафедрам обогащения вузов. К разработке теоретических вопросов и вопросов, непосредственно связанных с практикой флотации, необходимо привлечь все лаборатории, занимающиеся обогащением полезных ископаемых.

К решению теоретических исследований, связанных с промышленностью, надо привлечь и наиболее квалифицированных производственников. Например, работы по изучению влияния аэрации, проведенные в Институте горного дела АН СССР, с большим успехом могли бы быть выполнены при соответствующей консультации в заводских лабораториях.

III. Развивать четко наметившиеся главнейшие направления исследований в теории флотации:

1. Необходимо расширить работы по развитию энергетической теории К. Ф. Белоглазова с тем, чтобы на основе синтеза всех результатов более полно обосновать выдвинутую им трактовку процесса, расширить ее, охватить взаимное действие коллекторов и депрессоров, найти те

основные звенья, которые могли бы превратить ее в действенную теорию, дающую средства управления промышленным процессом.

2. Расширить работу по определению равновесных кривых, определяющих границу флотуемости. Метод может быть улучшен, если исследование производить не со шлифами или крупными кристаллами, а с зернами обычной крупности, подготовленными так же, как и в опыте флотации, с ограничителем времени контакта, т. е. с приборами типа М. А. Эйгелеса (или с использованием вакуум-процесса).

3. Широко поставить разработку методов определения малых концентраций в пульпе при совместном присутствии таких ионов, как CN^- , S_2^- , OR^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и ряда других — крахмала жирных кислот и др., а также кислорода в пульпе.

Только при наличии аналитических методов контроля ионного состава пульпы можно получить средства управления процессами селективной флотации и автоматизации процесса.

4. Необходимо продолжать работы по исследованию закономерностей, определяющих кинетику адсорбции и десорбции ионов основных реагентов (при взаимном присутствии).

IV. Усилить работы по улучшению методики изучения рационального состава руд.

Искусством флотации мы настолько овладели, что основные неудачи при обогащении ряда руд объясняются не столько недостатками теории процесса, сколько часто неправильными представлениями о вещественном составе руды. Это относится, например, к некоторым смешанным типам свинцовых, медных и молибденовых руд. Микроскопический и рациональный методы дают столь противоречивые данные, что методы рационального анализа, например свинцовых минералов при наличии в руде сажистого галенита, теряют всякое доверие. Неправильный рациональный анализ направляет исследователя по ложному пути.

Указанные направления не исключают ряда других работ, которые могут возникнуть по инициативе и личной склонности отдельных товарищей. Весьма интересны вопросы окисления в цикле измельчения сульфидов и разработка метода регулирования процесса окисления — вопросы, связанные с повышением верхнего предела крупности при флотации, использования газов, растворенных в воде, и ряд других.

К недочетам теоретических работ в области флотации, как уже отмечалось, относятся: недостаточность планирования, отсутствие острой критики, замкнутость и предоставление области теории флотации профессиональным теоретикам, иногда оторванным от практики. Настоящая дискуссия должна помочь возможно быстрее ликвидировать указанные недостатки, помочь выбрать правильный путь для дальнейшего движения вперед.

С гордым сознанием своей силы мы можем сказать, что советская наука сейчас является самой передовой наукой в мире. В условиях построения коммунистического общества под руководством Коммунистической партии и Советского правительства мы должны значительно быстрее двигаться к тем светлым высотам, о которых буржуазная наука не может и мечтать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоглазов К. Ф. Закономерности флотационного процесса. Металлургия, 1947.
2. Богданов О. С., Филановский М. И. К вопросу о прикреплении минеральных частичек к пузырькам воздуха. ЖФХ, 1940, т. XIV, вып. 2.

3. Волкова З. В. Физико-химические основы теории флотации и поверхностные свойства минерального сырья. Сб. «Обогащение неметаллических полезных ископаемых», ГОНТИ, 1938, вып. 1.
4. Волкова З. В. Закрепление частиц минералов в поверхности пузырьков воздуха при флотации. ЖФХ, 1940, т. XIV, вып. 5—6, стр. 789.
- Волкова З. В. Минерализация пузырьков воздуха во флотации. Горный журнал, 1946, № 3.
6. Вопросы теории флотации на Лондонском совещании по обогащению руд. Металлургиздат, 1954.
7. Гапон Е. Н. Обмен ионов между твердой жидкой фазами. ЖФХ, 1941, т. XV, вып. 5, стр. 665.
8. Глембоцкий В. А. Гетерогенные коллекторные реакции на разделе твердое — жидкость при флотации. Metallurgizdat, 1949.
9. Глембоцкий В. А. О хемосорбционной активности минерала в связи с его флотационными свойствами. Известия АН СССР, ОТН, 1949, № 11.
10. Глембоцкий В. А. О механизме и скорости коллектирования в связи с интенсификацией флотационного процесса. Известия АН СССР, ОТН, 1950, № 2.
11. Горюдецкий М. И. Рецензия на книгу М. А. Эйгелеса «Теоретические основы несulfидных минералов». Цветные металлы, 1941, № 2, стр. 67.
12. Дерягин В. В., Кусakov М. Экспериментальное исследование сольватации поверхности в применении к построению математической теории устойчивости коллоидов. Известия АН СССР, серия химическая, 1937, вып. 5.
13. Дерягин В. В. О зависимости краевого угла от микрорельефа или шероховатости смачиваемой поверхности. ДАН СССР, 1946, № 5.
14. Ерчиковский Г. О. Образование флотационной пены. ОНТИ 1939.
15. Иллювинова Г. В. Аэрация пульпы перед флотацией сульфидов. Цветные металлы, 1946, № 2.
16. Каковский И. А. Анионовые собиратели при флотации. Сб. «Роль газов и реагентов в процессах флотации». Изд. АН СССР, 1950.
17. Классен В. И. Вопросы теории аэрации и флотации. Госхимиздат, 1949.
18. Классен В. И. Гидратные слои в процессе флотационной минерализации пузырьков воздуха. Metallurgizdat, 1950.
19. Липец М. Е. Механизм гидрофобизирующего действия ионогенных коллекторов во флотации. Цветные металлы, 1945, № 5.
20. Малиновский В. А. К вопросу теории расчета флотационных машин. Цветные металлы, 1940, № 2.
21. Матвеев Н. В. О кинетике флотационного процесса. Metallurgizdat, 1951.
22. Митрофанов С. И. и Митрофанов А. С. Затемнение граней сульфидных минералов при селективной флотации. Минеральное сырье, 1927, № 9.
23. Митрофанов С. И., Нагирняк Ф. О. Окисление пирита в условиях измельчения и флотации. Горнообогатительный журнал, 1936, № 7, стр. 32.
24. Митрофанов С. И. Изучение флотиремости золота нулевым методом. Горнообогатительный журнал, 1936, № 9; 1937, № 10—11.
25. Митрофанов С. И. К вопросу теории и расчета механических флотомашин. Цветные металлы, 1939, № 9; 1940, № 7; 1941, № 17; 1945, № 5; 1946, № 6.
26. Митрофанов С. И. Явления обменной адсорбции при флотации сульфидов. Цветные металлы, 1944, № 6.
27. Митрофанов С. И., Ратникова О. А. Влияние pH на окисление ксантат иона хроматом в водных растворах. Metallurgizdat, 1948.
28. Митрофанов С. И. Исследование руд на обогатимость. Metallurgizdat, 1954.
29. Мокроусов В. А. О взаимодействии анионовых собирателей с поверхностью минералов. Сб. «Роль газов и реагентов в процессах флотации». Изд. АН СССР, 1950.
30. Мокрушин С. Г. Поверхностная энергия и флотация. Коллоидный журнал, 1937, вып. 6.
31. Обогащение неметаллических полезных ископаемых методом флотации. Труды совещания по теории и практике флотационного обогащения. Изд. АН СССР, 1952.
32. Плаксин И. Н., Хажинская Г. Н. О влиянии гранулометрической характеристики и пленок на извлечение и разделение сульфидных минералов при пенной флотации. ДАН СССР, 1947, № 4, стр. 393.
33. Плаксин И. Н., Синельникова А. И., Хажинская Г. Н. Влияние окисления на флотиремость и разделение сульфидных минералов. Известия АН СССР, ОТН, 1947, № 4, стр. 425.
34. Плаксин И. Н. Роль газов и химическое взаимодействие с реагентами во флотационных процессах. Сб. «Роль газов и реагентов в процессах флотации». Изд. АН СССР, 1950.

35. Поднек А. К., Эммануилова З. М. О механизме взаимодействия ксантогенатов с сульфидами при флотации. Сб. «Вопросы теории флотации» Металлургиздат, 1941.
 36. Ребиндер П. А. Физико-химия флотационных процессов. Metallurgizdat, 1933, стр. 115.
 37. Ребиндер П. А. Новые исследования в области теории флотации. ОНТИ, 1937.
 38. Роль газов и реагентов в процессах флотации. Труды совещания по теории флотационного обогащения. Изд. АН СССР, 1950.
 39. Суховольская С. Д. О действии щелочных модификаторов при флотации. Научно-информационный бюллетень института Механобр, 1948, № 2 (39).
 40. Талмуд Д. Л. Смачиваемость и адсорбция на границе трех фаз. ЖФХ, 1931, № 2, стр. 744.
 41. Фрумкин А. Н. Об явлениях смачивания и прилипания пузырьков. ЖФХ, 1938, т. XII, вып. 4—6.
 42. Шведов Д. А. Гипотеза о причинах легкой флотируемости сульфидных минералов и трудной флотируемости окисленных. Горнообогатительный журнал, 1936, № 6.
 43. Эйгелес М. А. Теоретические основы флотации несульфидных минералов. Metallurgizdat, 1950.
 44. Эйгелес М. А. Кинетика минерализации воздушных пузырьков при избирательной флотации и влияние на нее флотационных реагентов. Сб. «Роль газов и реагентов в процессах флотации». Изд. АН СССР, 1950.
 45. Янис Н. А. Влияние щелочных модификаторов на адсорбцию силиката натрия. Труды II научно-технической сессии института Механобр. Metallurgizdat, 1952.
 46. Ясюкевич С. М. К вопросу рационального выбора реагентов-коллекторов флотационного процесса. Сб. «Роль газов и реагентов в процессах флотации». Изд. АН СССР, 1950.
 47. Filippov P. Min. Eng., 1952, № 3.
 48. Zúñiga H. G. Bol. minero Soc. nael. minera (Chile), 1935, № 47.
 49. Gründer u. Kadur. Met. u. Erz., 1940, № 18.
-