УДК 541.182
DOI: 10.18799/24131830/2025/4/4917
Шифр специальности ВАК: 2.6.6, 2.6.10

Возможности лигносульфонатов для извлечения минералов из природных руд методом флотации

Г.А. Тептерева[1]✉, А.И. Волошин[2,3]

[1] Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, г. Уфа
[2] ООО РН-БашНИПИнефть, Россия, г. Уфа
[3] Уфимский институт химии РАН, Россия, г. Уфа

✉teptereva.tga@yandex.ru

Аннотация. ***Актуальность*** исследования определяется необходимостью совершенствования существующих флотационных систем для извлечения минералов из состава природных руд импортного производства и поиска возможности полной или частичной замены компонентов флотационных систем на отечественные ресурсные компоненты на основе возобновляемого природного сырья. ***Цель:*** исследование возможности применения лигносульфонатов различных способов делигнификации в качестве реагентов-собирателей при флотации минералов из природных руд. ***Метод:*** комплексная оценка экспериментальных и расчетных результатов сравнительных исследований физико-химических характеристик лигносульфонатов различных способов получения. ***Результаты и выводы.*** Исследованы особенности к пенообразованию для лигносульфонатов и установлено, что пенообразование вызывают сапонины в составе моносахарида L-рамнозы, присутствующего в гемицеллюлозах углеводной части лигносульфонатов сульфитного способа получения и практически отсутствующего в составе углеводной части лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения. Получены краевые углы смачивания для лигносульфонатов сульфитного и нейтрально-сульфитного способов делигнификации в системе «твердое тело – жидкость – газ», численные выражения работы адгезии (прилипания) частицы минерала к поверхности пузырька пены. По уравнению Юнга вычислены адгезионные характеристики макромолекул лигносульфонатов и расчетные величины работы адсорбции и адгезии; полная и парциальная величины энергии Гиббса и изменение парциальной энергии Гиббса для компонентов системы «лигносульфонат–вода». Определен интервал изменения химического потенциала и свободной энергии лигносульфонатных систем, форма и геометрические размеры молекул, на основании чего дана положительная оценка возможности использования сульфитных лигносульфонатов для разработки рецептур флотационных систем на горнообогатительных комбинатах России.

Ключевые слова: флотация, реагент-собиратель, лигносульфонаты, работа адсорбции, работа адгезии, краевой угол смачивания

Для цитирования: Тептерева Г.А., Волошин А.И. Возможности лигносульфонатов для извлечения минералов из природных руд методом флотации // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 4. – С. 98–106. DOI: 10.18799/24131830/2025/4/4917

UDC 541.182
DOI: 10.18799/24131830/2025/4/4917

Possibilities of lignosulfonates for extraction of minerals from natural ores by flotation

G.A. Teptereva[1]✉, A.I. Voloshin[2,3]

[1] Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation
[2] LLC RN-BashNIPIneft, Ufa, Russian Federation 2LLC RN-BashNIPIneft, Ufa, Russian Federation
[3] Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

✉teptereva.tga@yandex.ru

Abstract. ***Relevance.*** The need to improve existing flotation systems for the extraction of minerals from natural ores of imported production and the search for the possibility of complete or partial replacement of components of flotation systems with domestic resource components based on renewable natural raw materials. ***Aim.*** To study the possibility of using lignosulfonates of various delignification methods as collecting reagents in the flotation of minerals from natural ores. ***Method.*** Comprehensive assessment of experimental and calculated results of comparative studies of the physico-chemical characteristics of lignosulfonates of various production methods. ***Results and conclusions.*** The authors have investigated the features of the foaming ability for lignosulfonates and found out that foaming is caused by saponins in the composition of L-rhamnose monosaccharide, present in hemicelluloses of the carbohydrate part of the lignosulfonates of the sulfite preparation method and practically absent in the carbohydrate part of the lignosulfonates of the neutral sulfite preparation method. The authors obtained the wetting edge angles for lignosulfonates of sulfite and neutral sulfite delignification methods in the solid–liquid–gas system, and numerical expressions of a mineral particle adhesion to a foam bubble surface. They calculated the adhesion characteristics of lignosulfonate macromolecules and adsorption and adhesion work values using the Young equation; the total and partial values of Gibbs energy and the change in Gibbs partial energy for the components of the lignosulfonate–water system. The authors determined the range of changes in the chemical potential and free energy of lignosulfonate systems, the shape and geometric dimensions of molecules. Based on this information the paper introduces the positive assessment of the possibility of using sulfite lignosulfonates to develop formulations of flotation systems at mining and processing plants in Russia.

Keywords: flotation, reagent collector, lignosulfonates, adsorption work, adhesion work, wetting edge angle

For citation: Teptereva G.A., Voloshin A.I.Possibilities of lignosulfonates for extraction of minerals from natural ores by flotation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 4, pp. 98–106. DOI: 10.18799/24131830/2025/4/4917

Введение

Флотация в общем случае основана на избирательном прилипании пузырька пены к поверхности минерала. Минерал, являясь гидрофобным участником процесса флотации, обволакивается пленкой анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ), при этом гидратная оболочка между частицей и пузырьком флотоагента (например, для лигносульфоната – ЛСТ) разрывается и этим обеспечивается непосредственный контакт частицы минерала с поверхностью пузырька и последующее закрепление частицы на этой поверхности. Следствием закрепления является многократное увеличение эффективности и скорости процесса флотации [1, 2]. Поэтому важным является упрочнение контакта «пузырек–частица» в турбулентных условиях флотации, для чего необходимо определение характеристик релаксационных свойств пленки ЛСТ, которая не только обволакивает частицу, но и частично сорбируется на поверхности пузырька [3–5]. По сути, это является работой адсорбции (А) и может выражаться через величину энергии Гиббса (–Δ G, Дж/моль) как функция сил отрыва пузырька от частиц разной крупности и плотности [4–7]. В работе в качестве твердого тела использовались образцы медьсодержащих минералов природных руд одного из горнообогатительных комбинатов РФ.

Объекты и методы исследования

Объекты:

- лигносульфонаты сульфитного и нейтрально-сульфитного способов лигносульфонаты сульфитного и нейтрально-сульфитного способов химической переработки древесины (делигнияикации) делигнияикации различных способов;
- модифицированные формы лигносульфонатов (феррохромлигносульфонаты – ФХЛСи ФХЛС-2М).

Методы:

- прибор Майлса-Росса ГОСТ 22567.1-77 для определения пенообразующей способности пенообразующей способности лигносульфонатов как анионных поверхностно-активных веществ
- тонкослойная хроматография для определение компонентного состава углеводной части лигносульфонатов;
- метод «лежачей капли» для определения величин краевых углов смачивания.

Экспериментальная часть

Сравнительная характеристика вспенивающей способности лигносульфонатов и их модифицированных форм (ФХЛС и ФХЛС-2М) получена на приборе Майлса–Росса и графически отражена на рис. 1.

Видно, что лигносульфонат сульфитного способа получения обладает наиболее высокой пенообразующей способностью, по сравнению с другими тестируемыми образцами.

Численно, в объемных величинах (см³), способность к пенообразованию подтверждена данными табл. 1.

Для успешного решения вопросов флотации требуется невысокая устойчивость пены (15–20 мин), что позволяет избежать ряда технологических трудностей при выделении требуемого минерала методом флотации. Для сульфитного лигносульфоната характера оптимальная величина

устойчивости пены и размера пузырьков (высокодиспергированные, мелкие).

Способность к образованию пены обусловлена для лигносульфонатов составом их углеводной части, определенным ранее методом тонкослойной хроматографии [8–14] (табл. 2).

Видно, что в составе гемицеллюлоз углеводной части НЛСТ содержание L-рамнозы (компонента сапонинов, от лат «sapo» – мыло) кратно меньше по сравнению с составом гемицеллюлоз углеводной части сульфитных (кислых) лигносульфонатов (рис. 2).

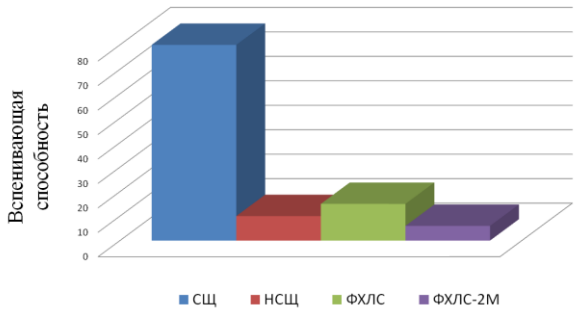

Рис. 1. *Сравнительная характеристика вспенивающей способности сульфитного щелока (СЩ) и нейтрально-сульфитного щелока (НСЩ) лигносульфонатов, их модифицированных форм – феррохромлигносульфонатов (ФХЛС, ФХЛС-2М)*

Fig. 1. *Comparative characteristics of the foaming ability of sulfite liquor (SSH) and neutral sulfite liquor (HCL) of lignosulfonates, their modified forms – ferrochromolignosulfonates (PHLS, PHLS-2M)*

Таблица 1. *Численные результаты определения вспенивающей способности лигносульфонатов и их модифицирующих форм*

Table 1. *Results of determining the foaming ability of lignosulfonates and their modifying forms*

Тип исходного лигносульфоната модифицированной формы Type of initial lignosulfonate/modified form	Объем образующейся пены, см^3 Formed foam volume, cm^3	Параметры высоты (см) и устойчивости (мин) пены Parameters of foam height (cm) and stability (min)
Сульфитный лигносульфонат (ЛСТ) Sulfite Lignosulfonate (LST)	280–200	80/10,3
Нейтрально-сульфитный лигносульфонат (НЛСТ) Neutral Sulfite Lignosulfonate (NLST)	210–200	10/0,7
Феррохромлигносульфонат на основе ЛСТ Ferrochromolignosulfonate based on LST	380–200	180/10,7
Феррохромлигносульфонат на основе НЛСТ Ferrochromolignosulfonate based on NLST	215–200	15/17,2

Таблица 2. *Количественный и компонентный состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов*

Table 2. *Quantitative and component composition of monosaccharides of the carbohydrate part of lignosulfonates*

Моносахариды Monosaccharides	Кислая сульфитная варка Acid sulfite cooking		Сульфитная (бисульфитная) варка лиственных Sulfite (bisulfite) cooking of deciduous	Нейтрально-сульфитная (моносульфитная) варка хвойных Neutral sulfite (monosulfite) cooking of conifers
	хвойных coniferous	лиственных deciduous		
Манноза/Mannose	48	3	50	2
Ксилоза/Xylose	22	80	19	82
Галактоза/Galactose	10	2	11	5
Глюкоза/Glucose	9	10	15	4
Арабиноза/Pectine sugar	6	3	3	5
Рамноза/Rhamnose	5	2	12	2

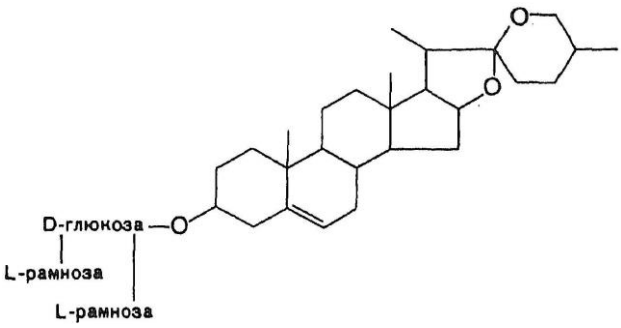

Рис. 2. *Фрагмент молекулы сапонина*

Fig. 2. *Fragment of a saponin molecule*

Наличие значительного содержания L-рамнозы (табл. 2) обеспечивает образование пены и возможность флотации, механизм которой заключается в прилипании пузырька пены к частице минерала.

Экспериментальное определение краевого угла смачивания (θ) проводилось по известному методу «лежачей капли», в ходе которого нами была усовершенствована методика применения программы «КОМПАС-3D» и найдено, что с ростом концентрации опстворов (0,1–0,25 %), численные значения краевого угла (θ) увеличиваются для нейтрального и сульфитного лигносульфонатов (θ=75–80°) соответственно [15–25].

Обсуждение результатов

НЛСТ весьма незначительно сорбируются на поверхности частицы по причине специфических особенностей молекул НЛСТ: геометрии макромолекулы, имеющей, в отличие от сульфитных ЛСТ, малую молекулярную массу (4000–7000 г/моль), линейную форму макромолекулы, вертикальную посадку молекулы на поверхности адсорбционного слоя [4, 7]. Принципиальным отличием лигносульфонатов сульфитной (кислой) варки является молекулярная масса 45000–75000 г/моль, что на порядок больше массы лигносульфонатов нейтрально-сульфитной варки, которые получают из лиственного (березового) сырья. Сульфитные ЛСТ получают из древесины хвойных пород, и макромолекулы имеют глобулярную форму. В этой связи адсорбционные процессы идут по-разному. В частности, для лигносульфонатов сульфитных характерно наличие «кажущейся» адсорбции, поскольку приоритетным является адсорбция смолистых веществ, образуемых в значительно больших количествах, чем при короткой (35–40 мин) нейтрально-сульфитной варке древесины. Поэтому для разных лигносульфонатов понятия «предельной» и «кажущейся» адсорбции дифференцированы [4, 6, 18, 19]. Модифицированные формы, получаемые на основе разных ЛСТ, также имеют различные адсорбционные характеристики и геометрию макромолекул (табл. 3).

Видно, что изменение химического потенциала как парциальная мольная энергия Гиббса (при p, T=const) не зависит от молекулярной массы системы и находится для всех форм лигносульфонатных систем в одинаковых пределах (1652–708 Дж/моль).

Таким образом, чем больше величина энергии Гиббса, тем сильнее закреплена частица минерала на поверхности пузырька и тем эффективнее флотация минерала.

Гиббсовская адсорбция в физическом смысле характеризует активность компонента в зависимости от его мольной доли в растворе. Важным является и установление связи между величиной удельной адсорбции Γ_i и равновесной активностью компонента (лигносульфоната) в растворе, поскольку указанные понятия непосредственно связаны с понятием химического потенциала μ_i [4, 8–13, 25, 26].

Математически величину активности и молярную долю лигносульфоната в растворе можно выразить через величину химического потенциала μ_i как сумму стандартного химического потенциала μ_0 и логарифмической функции, связанной с молярной долей (x_i) и коэффициентом активности (f_i) лигносульфоната в водном растворе:

$$\mu_i=\mu_0+R\cdot T\cdot \ln f_i x_i.$$

Таблица 3. *Расчетные величины адсорбционных характеристик лигносульфонатов различных способов получения и их модифицированных форм*

Table 3. *Calculated values of the adsorption characteristics of lignosulfonates of various production methods and their modified forms*

Расчетные величины Calculated values	Нейтрально-сульфитный ЛСТ Neutral sulfite LST	Сульфитный ЛСТ Sulfite LST	ФХЛС на основе сульфитного ЛСТ FHLS based on sulfite LST	ФХЛС-2М на основе НЛСТ FHLS-2M based on NLST
Гиббсовская адсорбция $\Gamma_\infty\cdot10^{-6}$, моль/м² Gibbs adsorption $G_\infty\cdot10^{-6}$, mol/m²	0,72–1,44	1,2–4,97	0,73–2,89	0,93–7,61
Предельная адсорбция A, мг/1 г тв. фазы Adsorption limit A, mg/1 g tv. phases	0,15	0,40	0,6	0,35
Площадь молекулы $S_0\cdot10^{-19}$, м² Molecule area $S_0\cdot10^{-19}$, m²	11,5	3,3	5,7	2,18
Молярная масса M, г/моль Molar mass M, g/mol	4300–6000	45000–75000	60300–82500	5800–6200
Высота мономолекулярного слоя $\delta=(\Gamma_\infty\cdot M)/\rho, 10^{-6}$ м Monomolecular layer height $\delta=(G_\infty\cdot M)/\rho$, 10^{-6} m	$4{,}8\cdot10^{-3}$	$165\cdot10^{-3}$	$198\cdot10^{-3}$	$39\cdot10^{-3}$
Константа адсорбционного равновесия $Ka=(A\cdot\Gamma_\infty)/\delta$ Adsorption equilibrium constant $Ka=(A\cdot G_\infty)/\delta$	45	12	8,75	68,3
$Ka=f_ix_i/f_iy_i$	45	12	8,75	68,3
Работа адсорбции W=RTlnKa, Дж/моль Adsorption operation W=RTlnKa, J/mol	9416	6144	5365	10447
Энергия Гиббса $\Delta F=-\Delta G=RT\ln Ka$, Дж/моль Gibbs Energy $\Delta F=-\Delta G=RT\ln Ka$, J/mol	–9416	–6144	–5365	–10447
Химический потенциал μ, Дж/моль Chemical potential μ, J/mol	1652–708	1659–708	1644–703	1656–708

Если принять, что $f_i x_i \to 1$, то величина химического потенциала μ_i будет стремиться к его стандартному значению μ_0.

Если в двухкомпонентной системе «лигносульфонат–вода» избыток первого компонента близок к нулю, им можно пренебречь, и тогда

$$d\sigma = -\Gamma d \cdot \mu_0 \text{ или } -\Gamma \cdot R \cdot T \cdot \ln f_i x_i.$$

Исходя из этих данных, становится обоснованным при определении гиббсовской адсорбции применение уравнения Гиббса для каждого *i*-го компонента системы:

$$\Gamma i = (d\sigma / d f_i x_i) \cdot (f_i x_p / RT) \text{ или } \Gamma i = d\sigma / d \cdot \ln f_i x_i \cdot 1/R \cdot T,$$

где Гi – гиббсовская (избыточная) удельная адсорбция *i*-го компонента, или разность между числом молей компонента в объеме и молей, адсорбированных на поверхности.

Склонность макромолекул лигносульфоната к образованию ассоциатов с водой наиболее выражена для высокомолекулярных ЛСТ, имеющих pH 4–5 и получаемых сульфитным способом варки. Низкомолекулярные лигносульфонаты в большей степени подвержены гидролизу. Особенностью лигносульфонатных систем является высокая доля ионизации, поскольку речь идет о натриевой соли лигносульфоновой кислоты (значительно реже используется аммонийное основание или кальциевое). Согласно теории Флори–Штокмайера взаимодействие функциональных групп соседних макромолекул не запрещено, но в высокомолекулярных формах возможно образование внутри- и межмолекулярных ассоциатов. При этом активные центры функциональных групп будут локализованы во внутренней структуре ассоциированных лигносульфонатов. Такая структура придает им повышенную устойчивость. Одновременно эта же способность к образованию ассоциатов усиливает коллоидные свойства растворов.

Полярность молекул воды и наличие в них частично нескомпенсированных зарядов приводит к группировке молекул в укрупненные сообщества – ассоциаты $(H_2O)n$ (рис. 3).

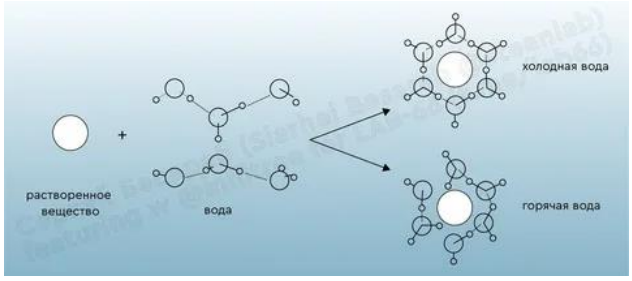

Рис. 3. *Условная схема образования ассоциатов вещества с водой*

Fig. 3. *Conditional scheme of formation of associates of a substance with water*

Способность высокомолекулярных разновидностей лигносульфонатов образовывать, особенно в кислых средах, макромолекулярные структуры с локализацией функциональных групп ограничивает одновременно и подвижность, и миграцию ассоциатов в объемной фазе, усиливая их лиофобность и поверхностную активность в растворах (рис. 4).

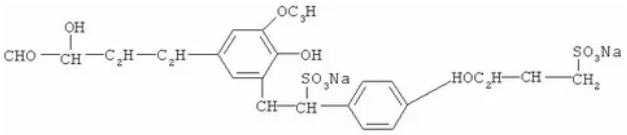

Рис. 4. *Фрагмент макромолекулы лигносульфоната натрия*

Fig. 4. *Fragment of a sodium lignosulfonate macromolecule*

В непосредственной близости от активных центров матрицы лигносульфоната оси полярных молекул воды ориентируются перпендикулярно к поверхности активных центров (связанная вода), и по мере их заполнения структура связанной воды будет приближаться к структуре свободной воды. При этом энергетическое поле активных центров ослабевает, а близлежащие молекулы воздействуют на них все больше. Физические свойства воды выравниваются. И в паре «лигносульфонат–вода» ионы ЛСТ способны вытеснять ассоциаты воды.

В случае взаимодействия отдельных функциональных групп лигносульфоната с молекулами воды возможно возникновение ион-дипольного взаимодействия, что становится источником дополнительного уменьшения свободной энергии и стабилизации системы $(-\Delta F_{лст}) > (-\Delta F$ воды).

Поскольку при равновесии химические потенциалы каждого компонента системы равны, изменение свободной энергии

$$\Delta F = -\Delta\mu_i^0 = RT \ln f_i x_i / f_i y_i = RT \ln K_{ai} = const_i,$$

где K_{ai} – константа адсорбционного равновесия для каждого компонента *i*.

Интересно, что $K_a = f_i x_i / f_i y_i$, следовательно, одновременно $K_a = A * \Gamma / \delta$.

Тогда по методу Гиббса можно считать, что

$$\Delta F = -\Delta G = -\Delta \mu_i^0.$$

Расчеты свободной энергии позволяют получить численные значения и этим предположить численную величину изменения химического потенциала μ_i.

Однако фундаментальное уравнение изотермы адсорбции Гиббса можно применить только при наличии сведений о величине поверхностного натяжения, чем возможно связать через уравнение Гиббса понятия химического потенциала (μ_i) и поверхностной активности (σ) лигносульфонатов,

количественно измерив величины поверхностного натяжения водных растворов лигносульфонатов различных способов варки (делигнификации) [4, 6].

Все вышесказанное коррелирует с характером работы лигносульфонатных систем, особенно нейтральных лигносульфонатных, где небольшая длина молекул соизмерима с полостями клатратных структур воды и снижает влияние спиртовой гидроксильной группы в составе пропановой цепочки фенилпропановой единицы (мономерного звена лигносульфоната) на растворимость. Адсорбция лигносульфоната из водной среды будет избирательной, если ($-\Delta F$лст)>($-\Delta F$ воды). Литературные источники дают величину ΔF воды в пределах 1,96±2,3 кДж/моль. Это позволяет, по данным табл. 2, с уверенностью считать, что предпочтительной будет адсорбция ЛСТ [9–16, 26].

Именно энергия растворителя – жидкой воды – определяет структуру ее ассоциатов и их изменение под воздействием растворенных в ней лигносульфонатов. Если, согласно правилу Траубе, в гомологическом ряду органических веществ величина произведения коэффициента распределения (К) вещества между раствором и твердым сорбентом на растворимость вещества C_S есть величина постоянная (KC_S=const), то для лигносульфонатов это правило нарушается. Наиболее видимыми причинами является влияние лигносульфонатов на структуру ассоциатов воды, их переориентацию. Оказывается активное влияние на энергию связи компонентов раствора, что и отражается на равновесном распределении лигносульфоната между твердой фазой и водой не только при концентрациях, близких к растворимости лигносульфонатов, но и в очень разбавленных растворах, когда C/C_S«1. При физической молекулярной адсорбции действуют, как известно, вандерваальсовы силы, а взаимодействие функциональных групп молекул лигносульфоната, согласно теории Флори–Штокмайера, осуществляется только с функциональными группами ближайших молекул. Поэтому энергия молекулы, адсорбированной на поверхности раздела, представляет собой сумму энергии взаимодействия молекулы лигносульфоната с окружающими ее молекулами воды, а также энергии ее взаимодействия с поверхностью твердой фазы [16–24].

На поверхности раздела (границе раздела) «твердая фаза – водный раствор лигносульфоната» происходит удерживание молекул обоих компонентов: как воды, так и самого лигносульфоната, при этом важно, что оба компонента имеют различную поверхностную энергию. Это результат различной интенсивности взаимодействия молекул воды и молекул лигносульфоната с поверхностью адсорбента – твердой фазой.

Другой аспект при использовании метода Гиббса для конкретных числовых расчетов величин адсорбции сопряжен с обоснованием выбора разделяющей поверхности, основанием для чего должны быть данные о толщине и структуре мономолекулярных адсорбционных слоев. Важно, чтобы разделяющая поверхность проходила на расстоянии одного вандерваальсового пробега молекулы органического вещества (в данном исследовании – лигносульфоната). ЛСТ сульфитного способа получения обладают достаточно высокой пенообразующей способностью, что подтверждено экспериментальными результатами

Образование пены и ее устойчивость во времени является необходимым условием процесса флотации, поскольку пузырьки пены способны при всплытии уносить с собой частицы минерала и оставлять пустую породу под слоем воды. При этом устойчивость пены должна иметь оптимальные критерии по времени «жизни» пузырьков. Если пена будет слишком устойчивая, возникают существенные технологические трудности при выделении концентрата.

Действующей силой процесса является выигрыш энергии, который может быть оценен как работа адгезии, или прилипания

$W_{пр\ (адг)}=(\sigma_{тж}+\sigma_{жг}-\sigma_{тг})\ \Delta S$,

где $\sigma_{тж}$ – поверхностное натяжение на границе «твердое–жидкость»; $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение на границе «жидкость–газ»; $\sigma_{тг}$ – поверхностное натяжение на границе «твердое–газ»; ΔS – площадь поверхности соприкосновения пузырька с твердой частицей, что может быть определено опосредовано через величину поверхностного натяжения на границе «жидкость–газ» ($\sigma_{ЖГ}$) и угол смачивания θ по уравнению Юнга

$\sigma_{тг}-\sigma_{тж}=\sigma_{жг}\cos\theta$.

Тогда энергия, необходимая для закрепления частицы на поверхности пузырька, $W_{пр}=\sigma_{жг}\ (1-\cos\theta)\ \Delta S$.

С учетом условия, что флотация возможна только в том случае, если cosθ=0, а сам угол смачивания θ=90°, обоснована возможность использования лигносульфонатов в качестве эффективного и недорогого компонента флотосистемы для выделения минералов гидрофобной природы.

Однако более строгим критерием смачивающей способности ПАВ является энергия взаимодействия ПАВ с поверхностью породы, определяемая как работа адгезии за счет уменьшения поверхности раздела фаз ΔS и за счет уменьшения поверхностного натяжения σ.

Тогда при величинах краевого угла смачивания θ=75–80°

$$W_{адг}=\sigma_{жг}\ (1-\cos\theta)\Delta S$$

- для НЛСТ

$$W_{адг}=(1-\cos\theta)*\Delta S=$$
$$=(1-0{,}2588)*11{,}5*10^{-19}*6{,}2*10^{23}=$$
$$=528460 \text{ Дж/моль}=53*10^{4} \text{ Дж/моль}=530 \text{ кДж/моль},$$

- для ЛСТ

$$W_{адг}=(1-\cos\theta)*\Delta S=$$
$$=(1-0{,}1736)*3{,}3*10^{-19}*6{,}2*10^{23}=$$
$$=169081 \text{ Дж/моль}=17*10^{4} \text{ Дж/моль}=170 \text{ кДж/моль}.$$

Расчетным путем установлены численные величины работы адсорбции (табл. 2) и адгезии как движущих сил процесса флотации минералов и обоснована возможность применения лигносульфонатных систем в решении вопросов флотации медьсодержащих минералов из состава природных руд.

Таким образом, исследованы адсорбционная и адгезионная способности лигносульфонатов и выявлена приоритетность использования сульфитных лигносульфонатов в качестве эффективного компонента в рецептуре новой флотосистемы.

Выводы

Показаны численные величины количества пены, обосновано наличие вспенивающей способности для сульфитных лигносульфонатов на основании исследований компонентного состава гемицеллюлоз углеводной части, содержащих моносахарид L-рамнозу (компонент сапонинов).

Получены значения краевых углов смачивания в системе «минерал–жидкость–газ»: для нейтрального лигносульфоната θ=75°; для сульфитного лигносульфоната θ=80°, что позволило обосновать возможность применения лигносульфонатов как компонентов флотационной системы.

Рассчитаны численные характеристики работы адгезии ($W_{адг}$) (прилипания) частицы минерала к поверхности пузырька пены и работы адсорбции ($W_{адс}$), установлено кратное превышении величины работы адсорбции по отношению к работе адгезии, что позволило обосновать приоритетность процессов на границе «гидратная оболочка –частица минерала – стенка пузырька пены», необходимых для разрыва гидратной оболочки и осуществления адгезии частицы минерала на поверхности пузырька пены.

Рассчитаны величины парциальной мольной энергии Гиббса как пределы (1652–708 Дж/моль) изменения химического потенциала (μ_i) лигносульфонатных систем, что позволило установить отсутствие зависимости химического потенциала от молярной массы лигносульфоната при определении его концентрации в составе флотосистем.

Установлено, что лигносульфонаты сульфитного способа получения способны выполнять функции агента-пенообразователя и одновременно функцию транспорта частиц минерала из рабочей зоны флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 510 с.
2. Абрамзон А.А. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справ. / под общ. ред. А.А. Абрамзона, Е.Д. Щукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
3. Формирование и разрушение пен при флотации фосфоритовых руд / Ф.Ф. Можейко, И.И. Гончарик, Т.Н. Поткина, А.И. Войтенко, В.В. Шевчук // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 81–86.
4. Тептерева Г.А. Становление и развитие производства и применения лигносульфонатов и их модифицированных производных. – Уфа: УНПЦ «Изд-во УГНТУ», 2023. – 276 с.
5. Ресурсный потенциал шламов горнообогатительных комбинатов России и перспективы их применения в нефтепромысловой химии / Г.А. Тептерева, Л.З. Рольник, И.А. Бахтигареев, И.Ш. Ишкарин // Нефтегазохимия. – 2023. – № 1. – С. 40–44.
6. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения / Г.А. Тептерева, С.И. Пахомов, И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов, М.П. Егоров, Э.М. Мовсумзаде, Э.И. Евстигнеев, А.В. Васильев, М.В. Севастьянова, А.И. Волошин, Н.Э. Нифантьев, В.В. Носов, В.А. Докичев, Э.Р. Бабаев, С.З. Роговина, А.А. Берлин, А.В. Фахреева, О.А. Баулин, Г.Ю. Колчина, М.С. Воронов // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 9. – С. 5–122.
7. Болатбаев К.Н., Луговицкая Т.Н., Колосов А.В. Идентификация и физикомеханические свойства лигносульфонатов в растворах // Ползуновскмй вестник. – 2009. – № 3. – С. 308–312.
8. Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Кузяков Н.Ю. Получение и применение комплексов лигносульфоновых кислот с катионами железа // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2019. – № 5. – С. 167–187. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167
9. Боголицин К.Г. Физико-химические методы анализа. Ч. 2. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2003. – 228 с.
10. Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина / К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, Н.С. Горбова, С.С. Хвиюзов // Химия растительного сырья. – 2007. – № 4. – С. 45–52.
11. Lauten R.A., Myrvold B.O., Gundersen S.A. Developments in the commercial utilization of lignosulfonates. Surfactants renew // Resource New. – 2010. – № 3. – P. 269–283. DOI: 10.1002/9780470686607.ch14
12. Xu C., Ferdosian F. Utilization of lignosulfonate as dispersants or surfactants. Ch. 5 // Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials. – 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-54959-9_5.

13. Pita F., Castilho A.M. Plastics floatability: effect of saponin and sodium lignosulfonate as wetting agents // Polímeros. – 2019. – Vol. 29. – № 3. DOI: https://doi.org/10.1590/0104-1428.01419.
14. B-O-4'-димеризации конферилового спирта: ab initio изучение / В.Е. Петренко, Т.В. Богдан, Е.Г. Одинцова, М.Л. Антипова, В.И. Богдан // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 3. – С. 458–462.
15. Коньковаа Т.В., Рысева А.П., Малькова Ю.О. Кинетика и механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 1. DOI: 10.31857/S004445372101012X
16. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 7. – P. 3297. DOI: https://doi.org/10.1039/b508541a
17. Модификация технических лигнинов карбоновыми кислотами / Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коншин, А.В. Протопопов, А.А. Беушев // Химия природных соединений. – 2015. – Т. 51. – № 5. – Р. 1007–1018.
18. Inverse vulcanization of elemental sulfur and styrene for polymeric cathodes in Li-S batteries / Y. Zhang, J.J. Griebel, P.T. Dirlam, N.A. Nguyen, R.S. Glass, M.E. Mackay, K. Char, J. Pyun // Journal of polymer science. P. A. Polymer chemistry. – 2017. – Vol. 55. – № 1. – P. 107–116. DOI: 10.1002/pola.28266.
19. Углеводы – новый класс «зеленых» ингибиторов солеотложений / В.А. Докичев, Е.И. Коптяева, Ф.Г. Ишмуратов, С.Р. Алимбекова, Ю.В. Томилов, Н.Э. Нифантьев // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 5. – С. 92–94.
20. Холматова Ю.Ш., Шайхлисламова Г.Н., Каратаев О.Р. Методы использования флотационной очистки и флотореагенты // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2021. – Т. 39. – С. 1636–1640. URL: http://e-koncept.ru/2017/970654.htm (дата обращения 15.01.2025).
21. Усовершенствование методики определения краевого угла смачивания с использованием возможностей программы «КОМПАС» / Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова, В.Г. Конесев и др. // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25. – № 1. – С. 77–82.
22. Ruwoldt J. A Critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces // Surfaces. – 2020. – Vol. 3. – P. 622–648. DOI: https://doi.org/10.3390/surfaces3040042.
23. Effects of pH on aggregation behavior of sodiumlignosulfonate (NaLS) in concentrated solutions / Q. Tang, M. Zhou, D. Yang, X. Qiu // Journal of Polymer Research. – 2015. – Vol. 22. – № 4. – 50. DOI: https://doi.org/10.1007/s10965-015-0689-3.
24. Güçlü-Üstündağ Ö., Mazza G. Saponins: properties, applications and processing // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2007. – Vol. 47. – P. 231–258. DOI: https://doi.org/10.1080/10408390600698197.
25. Ge Y., Li D., Li Z. Effects of lignosulfonate structure on the surface activity and wettability to a hydrophobic powder // BioResources. – 2014. – Vol. 9. – № 4. – P. 7119–7127. DOI: https://doi.org/10.15376/biores.9.4.7119-7127.
26. Yu L., Yu P., Bai S. A critical review on the flotation reagents for phosphate ore beneficiation // Minerals. – 2024. – Vol. 14. – № 828. DOI: https://doi.org/10.3390/min14080828

Информация об авторах

Галина Алексеевна Тептерева, доктор технических наук, профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии Уфимского государственного нефтяного технического университета, Россия, 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1. teptereva.tga@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-2328-6761

Александр Иосифович Волошин, доктор химических наук, старший эксперт ООО «РН-БашНИПИнефть», Россия, 450006, г. Уфа, ул. Ленина, 86, корп. 1; старший научный сотрудник лаборатории биоорганической химии и катализа, Уфимский институт химии РАН, Россия, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71. voloshinai3@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2717-5930

Поступила в редакцию: 02.12.2024
Поступила после рецензирования: 16.12.2024
Принята к публикации: 19.03.2025

REFRRENCES

1. Abramov A.A. *Processing, enrichment and integrated use of solid minerals*. Moscow, Moscow State University Publ. house, 2004. 510 p. (In Russ.)
2. Abramzon A.A. *Surface phenomena and surfactants*. Eds. A.A. Abramzon, E.D. Shchukin. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 392 p. (In Russ.)
3. Mozheyko F.F., Goncharik I.I., Potkina T.N., Voitenko A.I., Shevchuk V.V. Formation and destruction of foams during flotation of phosphorite ores. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. A series of chemical sciences*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 81–86. (In Russ.)
4. Teptereva G.A. *Formation and development of production and application of lignosulfonates and their modified derivatives*. Ufa, UNPC Publ. House, 2023. 276 p. (In Russ.)
5. Teptereva G.A., Rolnik L.Z., Bakhtigareev I.A., Ishkarin I.S. Resource potential of sludge from mining and processing plants in Russia and prospects for their application in oilfield chemistry. *Petrochemistry*, 2023, no. 1, pp. 40–44. (In Russ.)
6. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.Kh., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantiev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S. Renewable natural raw materials, structure, properties, application prospects. *News of higher educational institutions. Series: chemistry and chemical technology*, 2021, vol. 64, no. 9, pp. 5–122. (In Russ.)

7. Bolatbaev K.N., Lugovitskaya T.N., Kolosov A.V. Identification and physico-mechanical properties of lignosulfonates in solutions. *Polzunovsky vestnik*, 2009, no. 3, pp. 308–312. (In Russ.)
8. Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Kuzyakov N.Yu. Preparation and application of complexes of lignosulfonic acids with iron cations. *News of higher educational institutions. Forest magazine*, 2019, no. 5, pp. 167–187. (In Russ.) DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167
9. Bogolitsin K.G. *Physico-chemical methods of analysis*. P. 2. Arkhangelsk, AGTU Publ. house, 2003. 228 p. (In Russ.)
10. Bogolitsyn K.G., Kosyakov D.S., Gorbova N.S., Khviyuzov S.S. Differentiated determination of the acidity constants of lignin structural fragments. *Chemistry of vegetable raw materials*, 2007, no. 4, pp. 45–52. (In Russ.)
11. Lauten R.A., Myrvold B.O., Gundersen S.A. Developments in the Commercial Utilization of Lignosulfonates. Surfactants Renew. *Resource New*, 2010, no. 3, pp. 269–283.
12. Xu C., Ferdosian F. Utilization of lignosulfonate as dispersants or surfactants. Ch 5. *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials*. 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-54959-9_5.
13. Pita F., Castilho A.M. Plastics floatability: Effect of saponin and sodium lignosulfonate as wetting agents. *Polímeros*, 2019, vol. 29. DOI: https://doi.org/10.1590/0104-1428.01419.
14. Petrenko V.E., Bogdan T.V., Odintsovo E.G., Antipova M.L., Bogdan V.I. B-O-4'-dimerization of coniferyl alcohol: ab initio studies. *Journal of Physical Chemistry*, 2022, vol. 96, no. 3, pp. 458–462 (In Russ.)
15. Konkovaa T.V., Ryseva A.P., Malkova Yu.O. Kinetics and mechanism of adsorption of anionic dyes on montmorillonite modified with sodium metasilicate. *Journal of Physical Chemistry*, 2021, vol. 95, no. 1. (In Russ.) DOI: 10.31857/S004445372101012X
16. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2005, vol. 7, pp. 3297. DOI: https://doi.org/10.1039/b508541a
17. Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Beushev A.A. Modification of technical lignins by carboxylic acids. *Chemistry of natural compounds*, 2015, vol. 51, no. 5, pp. 1007–1008. (In Russ.)
18. Zhang Y., Griebel J.J., Dirlam P.T., Nguyen N.A., Glass R.S., Mackay M.E., Char K., Pyun J. Inverse vulcanization of elemental sulfur and styrene for polymeric cathodes in Li-S batteries. *Journal of polymer science. P. A. Polymer chemistry*, 2017, vol. 55, no. 1, pp. 107–116. DOI: 10.1002/pola.28266.
19. Dokichev V.A., Koptyaeva E.I., Ishmuratov F.G., Alimbekova S.R., Tomilov V., Nifantiev N.E. Carbohydrates are a new class of "green" inhibitors of salt deposition. *Oil industry*, 2016, no. 5, pp. 92–94. (In Russ.)
20. Kholmatova Yu.Sh., Shaikhlislamova G.N., Karataev O.R. Methods of using flotation purification and flotation reagents. *Scientific and methodological electronic journal "Concept"*, 2021, vol. 39, pp. 1636–1640. (In Russ.) Available at: http://e-koncept.ru/2017/970654.htm (accessed 15 January 2025).
21. Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G. Improvement methods for determining the wetting edge angle using the capabilities of the COMPASS program. *Bashkir Chemical Journal*, 2018, vol. 25, no. 1, pp. 77–82. (In Russ.)
22. *Ruwoldt J.* A Critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces. *Surfaces*, 2020, vol. 3, pp. 622–648. DOI: https://doi.org/10.3390/surfaces3040042.
23. Tang Q., Zhou M., Yang D., Qiu X. Effects of pH on aggregation behavior of sodiumlignosulfonate (NaLS) in concentrated solutions. *Journal of Polymer Research*, 2015, vol. 22, no. 4, 50. DOI: https://doi.org/10.1007/s10965-015-0689-3.
24. Güçlü-Üstündağ Ö., Mazza G. Saponins: properties, applications and processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2007, vol. 47, pp. 231–258. DOI: https://doi.org/10.1080/10408390600698197
25. Ge Y., Li D., Li Z. Effects of lignosulfonate structure on the surface activity and wettability to a hydrophobic powder. *BioResources*, 2014, vol. 9, no. 4, pp. 7119–7127. DOI: https://doi.org/10.15376/biores.9.4.7119-7127.
26. Yu L., Yu P., Bai S. A critical review on the flotation reagents for phosphate ore beneficiation. *Minerals*, 2024, vol. 14, no. 828. DOI: https://doi.org/10.3390/min14080828

Information about the authors

Galina A. Teptereva, Dr. Sc., Professor, Ufa State Petroleum Technical University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450064, Russian Federation. teptereva.tga@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-2328-6761

Alexander I. Voloshin, Dr. Sc., Senior Expert, RN-BashNIPIneft, 86, bld. 1, Lenin street, Ufa, 450006, Russian Federation; Senior Researcher, Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 71, Oktyabrya avenue, Ufa, 450054, Russian Federation. https://orcid.org/0000-0002-2717-5930

Received: 02.12.2024
Received: 16.12.2024
Accepted: 19.03.2025