

О МЕХАНИЗМЕ УПРОЧНЕНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА В ПРИСУТСТВИИ АПОЛЯРНОГО РЕАГЕНТА

Самойлов А.И., канд. техн. наук, доц.,

Папушин Ю.Л., канд. техн. наук, доц.,

Донецкий государственный технический университет

Исследовано влияние флотационных аполярных реагентов на прочность закрепления пузырьков воздуха на поверхности минералов.

Is explored dominance of flotation non-polar reagents on air vesicles fixing durability on minerals surface.

Поиск путей интенсификации процесса флотации полезных ископаемых с использованием реагентов аполярного типа затруднен в связи с отсутствием достаточно надежного обоснования механизма их упрочняющего действия на образующийся флотационный комплекс. Многочисленными исследованиями [1] установлены параметры, определяющие результат взаимодействия реагентов с флотируемыми минералами, что позволяет повысить эффективность кондиционирования пульпы. Однако, причины повышения прочности прилипания частиц к пузырькам воздуха в присутствии аполярных реагентов еще недостаточно ясны. В работах В.И. Мелик-Гайказяна с сотрудниками [2] упрочнение флотационного комплекса «пузырек – частица» связывается с известным явлением релаксации свойств поверхности раздела «вода – реагент» в динамических условиях при наличии во взаимодействующих фазах гетерополярных поверхностно-активных веществ. Данная гипотеза не объясняет возможность флотации минералов с применением чистых индивидуальных аполярных углеводородов в беспенных аппаратах и повышение прочности прилипания пузырьков воздуха к подложке в присутствии реагента в условиях, близких к статическим.

В последнем случае аполярные углеводороды с относительно высокой температурой кипения, входящие в состав применяемых в практике флотации реагентов, концентрируются в виде каймы в области контакта твердой фазы с пузырьком (рис. 1). В связи с неполным растеканием аполярных углеводородов по поверхности раздела фаз, что имеет место при взаимном насыщении жидкостей [3], образуются три трехфазных периметра контакта. Действующие в каждой точке этих периметров поверхностные силы показаны на рис. 2.



Рис. 1 – Схема закрепления пузырька на минерале в присутствии аполярного реагента

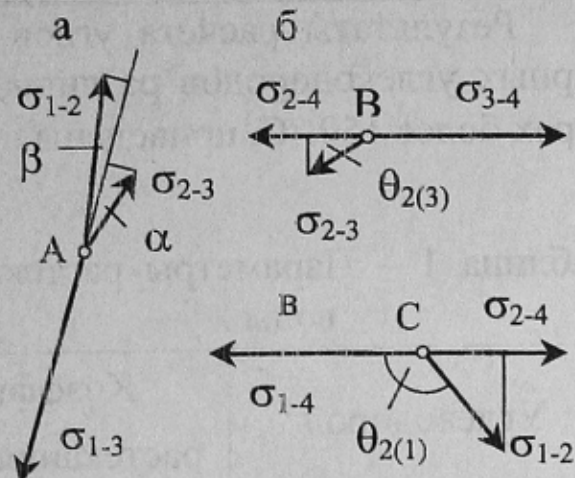


Рис. 2 – Схема действия сил в точках трехфазных периметров контакта

Обозначив водную, аполярную, газообразную и твердую фазу соответственно цифрами 1, 2, 3 и 4 для точек контакта можно записать уравнения, определяющие условия, при которых система находится в равновесии:

$$\sigma_{2-3} \cos \alpha + \sigma_{1-2} \cos \beta - \sigma_{1-3} = 0, \quad (1)$$

$$\sigma_{2-3} \sin \alpha - \sigma_{1-2} \sin \beta = 0, \quad (2)$$

$$\sigma_{1-2} \cos \theta_{2(1)} + \sigma_{1-4} - \sigma_{2-4} = 0, \quad (3)$$

$$\sigma_{2-3} \cos \theta_{2(3)} + \sigma_{2-4} - \sigma_{3-4} = 0, \quad (4)$$

где σ_{i-j} – удельная межфазная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) границы раздела фаз; α – угол контакта поверхностей раздела «реагент – газ» и «вода – газ»; β – угол контакта поверхностей раздела «вода – реагент» и «вода – газ»; $\theta_{2(1)}$ и $\theta_{2(3)}$ – равновесные краевые углы смачивания аполярной жидкостью твердой поверхности в воде и газе соответственно.

Решая систему уравнений (1) и (2) с использованием относительно легко определяемых значений поверхностного натяжения на границах раздела газообразной и жидких фаз можно вычислить угол γ между поверхностями раздела «реагент – газ» и «реагент – вода» в точке их контакта А:

$$\gamma = \alpha + \beta = \arccos \frac{\sigma_{1-3}^2 + \sigma_{2-3}^2 - \sigma_{1-2}^2}{2 \sigma_{1-3} \sigma_{2-3}} + \arccos \frac{\sigma_{1-3}^2 + \sigma_{1-2}^2 - \sigma_{2-3}^2}{2 \sigma_{1-3} \sigma_{1-2}} \quad (5)$$

Результаты расчета углов контакта для индивидуальных аполярных углеводородов различного строения, кипящих при температурах более 150 °С, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Параметры растекания углеводородов по поверхности воды

Углеводород	Коэффициент растекания, мДж / м ²	Угол, град		
		α	β	γ
Декан C ₁₀ H ₂₂	- 2.3	21.0	9.6	30.6
Декалин C ₁₀ H ₁₈	- 8.3	36.0	19.9	55.9
Тетралин C ₁₀ H ₁₂	- 2.1	14.0	13.1	27.1

Коэффициенты растекания по Гаркинсу имеют отрицательное значение, что подтверждает ограниченное растекание жидкостей по поверхности воды с установлением острых углов контакта между поверхностями взаимодействующих фаз. Величина угла α превышает β в связи с тем, что для всех аполярных углеводородов $\sigma_{2-3} < \sigma_{1-2}$.

Взаимосвязь величин краевых углов смачивания твердой фазы может быть найдена путем суммирования уравнений (3) и (4). Используя уравнения Юнга для случая смачивания твердой поверхности водой в газе, окончательно получим:

$$\sigma_{1-2} \cos \theta_{2(1)} + \sigma_{2-3} \cos \theta_{2(3)} = \sigma_{1-3} \cos \theta_{1(3)}, \quad (6)$$

где $\theta_{1(3)}$ – равновесный краевой угол смачивания водой поверхности твердой фазы.

Величина правой части уравнения (6) не зависит от свойств аполярных реагентов и определяется только степенью гидрофобности поверхности твердой фазы. В связи с тем, что аполярные углеводороды в газообразной фазе хорошо растекаются по гидрофобным поверхностям ($\cos \theta_{2(3)} \approx 1$), уравнение (6) может быть упрощено:

$$\cos \theta_{2(1)} \approx (\sigma_{1-3} \cos \theta_{1(3)} - \sigma_{2-3}) / \sigma_{1-2} \quad (7)$$

Для условий смачивания деканом, декалином и тетралином поверхности самородной серы ($\theta_{1(3)} = 85^\circ$) по уравнению (7) получены значения краевых углов смачивания в воде, равные 110° , 117° и 142° . Экспериментально определенные значения оказались соответственно равными 106° , 115° и 141° , что свидетельствует о достоверности полученных выводов.

Принимая во внимание найденные величины углов γ и $\theta_{2(1)}$ и учитывая, что значения $\theta_{2(3)}$ близки нулю, можно сделать вывод о вогнутой форме сторон АВ и АС каймы реагента (рис. 1). Криволинейность поверхностей взаимодействующих фаз обуславливает снижение внутреннего давления в объеме реагента. Капиллярные давления связаны соотношением:

$$\Delta P_{2-1} - \Delta P_{2-3} = \Delta P_{3-1}, \quad (8)$$

где ΔP_{2-1} и ΔP_{2-3} – изменение давления в аполярной жидкости относительно воды и газа соответственно; ΔP_{3-1} – избыток давления в пузырьке газа относительно воды.

Для двумерного пространства, совпадающего с плоскостью чертежа (рис. 1), с использованием равенства (8) может быть записано условие равновесия сил, действующих на кайму реагента вдоль горизонтальной оси:

$$\sigma_{1-3} \cos \theta_{1(3)}^A - \sigma_{1-2} \cos \theta_{2(1)} - \sigma_{2-3} \cos \theta_{2(3)} + h \Delta P_{3-1} = 0 \quad (9)$$

где $\theta_{1(3)}^A$ – угол наклона поверхности пузырька к горизонту в точке А в присутствии аполярного реагента; h – высота каймы.

Учитывая, что диаметр пузырьков флотационной крупности находится в пределах 0.8 – 1.0 мм, изменением гидростатического давления по высоте пузырька в окружающей жидкости можно пренебречь. В этом случае радиус профиля пузырька R_{Π} будет величиной постоянной и для рассматриваемой системы $\Delta P_{3-1} = \sigma_{1-3} / R_{\Pi}$. С использованием данного равенства и уравнения (6), после преобразования получим:

$$\cos \theta_{1(3)}^A = \cos \theta_{1(3)} - h / R_{\Pi} \quad (10)$$

Выражение (10) объясняет известное явление роста значения $\theta_{1(3)}^A$ в сравнении с величиной $\theta_{1(3)}$, что адекватно повышению степени гидрофобности поверхности подложки, при добавлении аполярного реагента. Степень увеличения $\theta_{1(3)}^A$ и прочность закрепления пузырька при прочих равных условиях связана с количеством реагента в кайме, которое косвенно характеризуется величиной h .

Следует отметить, что при постоянных объемах пузырька V_{Π} и реагента V_P величины $\theta_{1(3)}^A$, h и R_{Π} взаимозависимы, так как с ростом угла наклона поверхности пузырька к горизонту увеличивается радиус пузырька и периметр площадки его контакта с подложкой, снижается высота каймы реагента. С достаточной степенью точности объем реагента при малых его количествах в сравнении с газообразной фазой можно определить из соотношения:

$$V_P = 2 \pi R_{\Pi} S_{ABC} \sin \theta_{1(3)}^A \quad (11)$$

где S_{ABC} – площадь криволинейного треугольника (рис. 1).

Приняв, что в плоскости чертежа кривизна поверхностей раздела фаз постоянна, получим:

$$R_{\Pi} = [1.5 V_{\Pi} / \pi (1 + \cos \theta_{1(3)}^A + \sin^2 \theta_{1(3)}^A) \cos^2 (\theta_{1(3)}^A / 2)]^{1/3} \quad (12)$$

$$h = (V_P / \pi R_{\Pi} K \sin \theta_{1(3)}^A)^{1/2} \quad (13)$$

где $K = f(\theta_{1(3)}^A, \theta_{2(1)}, \theta_{2(3)}, \alpha, \beta)$ – коэффициент, определяемый краевыми условиями.

Для принятых допущений

$$K = \frac{\sin(\theta_{1-3} - \alpha) - \sin \theta_{2-3}}{\cos \theta_{2-3} - \cos(\theta_{1-3} - \alpha)} + \frac{\sin \theta_{1-2} - \sin(\theta_{1-3} + \beta)}{\cos(\theta_{1-3} + \beta) - \cos \theta_{1-2}} - \frac{\pi(\theta_{1-3} - \theta_{2-3} - \alpha) / 180 - \sin(\theta_{1-3} - \theta_{2-3} - \alpha)}{(\cos \theta_{2-3} - \cos(\theta_{1-3} - \alpha))^2} - \frac{\pi(\theta_{1-2} - \theta_{1-3} - \beta) / 180 - \sin(\theta_{1-2} - \theta_{1-3} - \beta)}{(\cos(\theta_{1-3} + \beta) - \cos \theta_{1-2})^2} \quad (14)$$

Используя данные об объемах пузырька и реагента, величинах поверхностного натяжения на границах разделов фаз (для определения значений углов α и β) и краевых углах смачивания поверхности

минерала реагентом в воде и газе и водой в газе, можно определить площадь поверхностей раздела фаз и изменение свободной поверхностной энергии системы ΔE , произошедшее в результате образования флотационного комплекса. Данный показатель является критерием прочности закрепления пузырька на твердой фазе. В таблице 2 приведены результаты расчета, полученные при следующих начальных условиях: $V_{II} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$, $V_{II} / V_P = 150$, $\sigma_{1-3} = 0.0728 \text{ Н / м}$, $\theta_{1(3)} = 85^\circ$ (самородная сера), $\alpha = \beta = \theta_{2(3)} = 0$.

Таблица 2 – Результаты расчета термодинамических параметров

$\sigma_{2-3} / \sigma_{1-2}$	Угол, град		Изменение свободной энергии системы $\Delta E \cdot 10^8$, Дж
	$\theta_{1(2)}$	$\theta^A_{1(3)}$	
без реагента	-	-	- 3.84
0.4	106.1	92.4	- 4.94
0.5	111.7	92.6	- 4.99
0.6	117.4	93.2	- 5.07
0.7	123.5	94.6	- 5.30

Полученные результаты показывают, что закрепление пузырька на поверхности минерала в присутствии аполярной жидкости происходит самопроизвольно, так как приводит к снижению свободной энергии системы. Наличие реагента увеличивает прочность закрепления пузырька на 29 – 38 % за счет повышения угла $\theta^A_{1(3)}$ и площади контакта, увеличения радиуса пузырька и снижения отрывающего давления. Наибольший эффект упрочнения проявляется при росте соотношения $\sigma_{2-3} / \sigma_{1-2}$, что характерно для ароматических углеводородов, обеспечивающих по данным практики флотации [1] достижение наилучших показателей обогащения.

Таким образом, проведенный с позиций капиллярной физики теоретический анализ процесса закрепления пузырька воздуха на минеральной поверхности в присутствии аполярных реагентов позволяет получить количественные закономерности и выявить основные параметры, определяющие прочность образующегося флотокомплекса.

Список источников.

1. Шубов Л.Я., Кузькин А.С., Лившиц А.К. Теоретические основы и практика применения аполярных масел при флотации. - М.: Недра, 1969. - 144 с.
2. Мелик-Гайказян В.И. Межфазные взаимодействия. – В кн. Физико-химические основы теории флотации. - М.: Наука, 1983. - с. 22 – 50.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.