

УДК 622.7:622.3

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦЫ И ПУЗЫРЬКА ВО ФЛОТАЦИОННОМ КОМПЛЕКСЕ ФРАНКЛИТ – ДОЛОМИТ – КАЛЬЦИТ

Олейник Т.А., канд. техн. наук, проф.,
Скляр Л.В., канд. техн. наук, доц.
Криворожский технический университет

На основе выявленных закономерностей предложена кинетическая модель флотации, которая учитывает энергетический барьер каркаса воды и энергию поверхностного натяжения на разделе трех фаз во флотационном комплексе франколит – доломит – кальцит.

On the basis of the exposed conformities to the law the kinetic model of flotation which takes into account the power barrier of framework of water and energy of surface-tension on the section of three phases in a flotation complex a frankolite-dolomite-calcite is offered.

Проблема и ее связь с научными или практическими задачами. Флотация осуществляется в водной среде, при постоянном контакте минеральных частиц с водой. Основная цель изучения кинетики флотации – более глубокое изучение механизма процесса и создание модели на основе общего количественного описания. При этом для правильного понимания взаимодействия воды с поверхностью минералов необходимо знать их основные свойства.

Анализ исследований и публикаций. Из ряда известных теорий, относящихся к моделированию воды, наиболее распространенной является структурно-кинетическая теория строения воды Я. И. Френкеля [1]. Согласно этой теории, вода имеет разрыхленную квазикристаллическую структуру, которая образуется в результате трансляционного движения молекул воды с нахождением определенного времени в положении временного равновесия. О.Я. Самойлов на основе структурно-кинетической теории Я.И. Френкеля рассмотрел вопросы гидратации ионов в водных растворах, в которых к энергии активации трансляционного перескока молекул воды добавил энергию иона, который находится среди молекул воды [2].

Степень смачивания твердой поверхности жидкости выражается краевым углом смачивания. В процессах флотации рассматрива-

ются несколько видов краевых углов, измеряемых различным образом у трехфазной границы раздела «жидкость-твердое тело-газ».

Различают несколько видов краевых углов смачивания:

1. Краевой угол смачивания θ_p , который входит в выражение закона Юнга, треугольника Неймана или второго закона капиллярности, выражающий условие равновесия трех направленных сил, которыми являются векторы поверхностного натяжения на трехфазной границе раздела [3]. Характерной особенностью краевого угла смачивания θ_p является его полная независимость от размера граничных фаз, их взаимного расположения, действия сил гравитации и прочих факторов, не оказывающих влияния на значения поверхностных натяжений на трех границах раздела.

2. Краевые углы натекания θ_n и оттекания θ_o , введенные Салмоном [4]. Он установил, что краевые углы в зависимости от условий измерений могут иметь максимальные и минимальные значения, а разность между ними назвал гистерезисом краевого угла, который обеспечивает устойчивое равновесие флотируемых частиц на плоской границе жидкость-газ. Гистерезис смачивания является наиболее чувствительным индикатором изменений, которые происходят на поверхности твердого тела под влиянием флотационных реагентов.

Постановка задачи. На наш взгляд, среди способов изменения структуры жидкости особый интерес представляет уменьшение упорядоченности молекул воды под влиянием внешних воздействий. Такой подход при переходе к реальным флотационным системам позволит с новых позиций объяснить и осуществить флотационный процесс разделения минералов желваковых фосфоритовых руд, и тем самым, позволит создать модель флотации франколита из руд.

Изложение материала и результаты.

Квазикристаллическая структура воды влияет на элементарный акт флотации, на межфазовые переходы в жидкостной экстракции и на явления переноса в ионном обмене. Кинетическая устойчивость определяется энергией активации процесса обмена молекул растворителя, вблизи иона на молекулы растворителя в объеме, или действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседнее положение равновесия молекул воды и растворителя.

Работы Френкеля позволяют заключить, что тепловое движение молекул в жидкостях сопровождается перемещением молекул из одного временного положения равновесия в другое. Каждая молекула

воды в течение времени τ колеблется в положении временного равновесия τ_0 , а затем активированным скачком E перемещается в соседнее положение временного равновесия. Среднее время пребывания молекулы возле одного положения равновесия выражается уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp(E / RT) , \quad (1)$$

где τ_0 – коэффициент, E - величина потенциального барьера, разделяющая положения временного равновесия.

Принимая уравнение (1) для чистой воды, можно считать, что τ - среднее время пребывания молекулы воды в равновесном состоянии в структуре чистой воды, а E - величина потенциального барьера, соответствующая этому времени.

Влияние ионов в воду заметно меняет эти характеристики для молекул воды в ближайшем окружении иона, обозначим их τ_1 и E_1 . Для молекул дальнего окружения верно уравнение (1), а для ближнего окружения

$$\tau_1 = \tau \exp(E_1 / RT) . \quad (2)$$

Разделив левые и правые части уравнений (1) и (2), получим

$$\tau_1 / \tau = \exp(\Delta E_1 / RT), \quad (3)$$

где ΔE_1 - изменение потенциального барьера, разделяющая временные положения равновесия.

Величина ΔE_1 позволяет выделить два случая: $\Delta E_1 > 0$ и $\tau_1 > \tau$; $\Delta E_1 < 0$ и $\tau_1 < \tau$. В первом случае обмен ближайших к ионам молекул воды происходит реже, чем обмен ближайших молекул к воде. Во втором случае обмен ближайших к ионам молекул воды происходит чаще, чем обмен ближайших молекул к воде, т.е. ближайšie к иону молекулы воды более подвижны, чем в чистой воде.

Повышение энергетического барьера $E + \Delta E$ приводит к увеличению времени пребывания молекул воды в положениях временного равновесия и наоборот, снижение барьера $E - \Delta E$ приводит к разрушению этой структуры. Эти особенные свойства воды проявляются в межфазовых взаимодействиях. Принимаем число упорядоченных молекул воды в структуре молекулы воды за N_0 , число не-

упорядоченных молекул воды в единице объема за N_S , число неупорядоченных молекул воды в глубине объема за N_P и используя уравнение химических потенциалов получаем:

$$\mu_S = RT \ln N_S / N_O , \quad (4)$$

$$\mu_P = RT \ln N_P / N_O , \quad (5)$$

где RT – тепловая энергия, $N_S > N_P$ в случае гидрофобной поверхности, $N_S < N_P$ в случае гидрофильной поверхности.

На поверхности раздела фаз образуются пограничные слои, в которых возникает градиент концентрации молекул воды по их упорядоченности. Анализ уравнений показывает, что слой разрыхленной воды около гидрофобной поверхности вызывает перемещение тех веществ, у которых энергия взаимодействия с молекулами воды меньше, чем между молекулами воды. Такими веществами могут быть молекулы органических соединений и ионы с малым удельным зарядом. Ионы и молекулы движутся в водной среде со стоковским трением, поэтому скорость перемещения можно оценить под влиянием градиента химического потенциала неупорядоченных молекул:

$$Mgrad(\Delta\mu) = 6\pi\rho r v N , \quad (6)$$

где M – молекулярный вес, у.е., N – число Авогадро, кмоль⁻¹, ρ – вязкость водной среды, н/м, v – скорость перемещения, м/с, r – радиус иона, молекулы или частицы, м⁻⁸.

На поверхности раздела фаз образуются пограничные слои, в которых возникает градиент концентрации молекул воды по их упорядоченности. Пузырек воздуха имеет более упорядоченный слой водной фазы, обусловленный электростатической энергией диполей, адсорбционных молекул. Гидрофобная поверхность имеет разрыхленный водный пограничный слой. При приближении пузырька к гидрофобной поверхности начинается разупорядочение структуры водной фазы возле пузырька и происходит удаление водной фазы. Пузырек располагается по периметру смачивания. В случае гидрофильной поверхности (более упорядоченный слой водной фазы) при приближении пузырька структурные свойства воды усиливаются, и в зоне контакта остается прослойка воды. Прилипание возможно при наличии

противоположно заряженных поверхностей за счет сил электростатического притяжения. В других случаях прилипания не будет.

При наличии потенциального барьера замедляется достижение равновесной формы капли. Краевые углы зависят от времени нахождения капли жидкости на поверхности твердого тела. На границе пузырька наблюдаются переменные краевые углы, зависящие от величины капиллярных и гравитационных сил отрыва. Энергия турбулентности движения, вводимая в пульпу для перемешивания твердой фазы и дробления газовой, воспринимается пузырьком, а затем в форме колебательного движения передается частицам, находящимся на его поверхности. Причина нарушения равновесия в системе частица–пузырек включается в постоянном обмене энергией, между указанными объектами. Неравномерность вызывается не только потоком энергии, но и перераспределением вещества. Деформация пузырька, поверхность которого покрыта пленкой реагента, вызывает его неравномерное распределение и нарушение равновесия в системе. В результате на границе раздела «газ – жидкость» появляется тангенциальная сила, изменяющая энергетическое состояние комплекса. Известное уравнение Юнга, представляющее собой условие термодинамического равновесия на границе трех агрегатных состояний, не может быть использовано для исследования контактного динамического взаимодействия частицы с пузырьком. При анализе движения частицы относительно недеформированной границы раздела «газ – жидкость» и нахождении скорости перемещения периметра используется отклонение краевого угла от его равновесного значения, входящего в уравнение Юнга. Следовательно, кинетическая модель элементарного акта флотации должна включать не равновесный, а наступающий и отступающий краевые углы. Подвод энергии к флотационному комплексу частица – пузырек приведет к деформации границы раздела «газ – жидкость» и отклонения краевого угла от равновесного состояния. Стремление системы к равновесию (число молекул на поверхности минимально) вызовет ее колебания. При взаимодействии частицы с пузырьком краевой угол изменяется от минимально отступающего θ_{Rmin}^S до максимально наступающего θ_{Amax}^S . Превышение текущим углом θ_{Amax}^S способствует переводу его значений в область динамических углов θ^D и перемещению периметра контакта трех агрегатных состояний. Продолжение движения линии смачивания возможно при $\theta_{R}^D > \theta_{Rmin}^S$ или $\theta_{A}^D < \theta_{Amax}^S$. При этом наблюдается прерывистое скольжение линии смачивания с периодическим ее прилипанием. Значение

текущего угла в любой момент времени определяется размерами пузырька и частицы, плотностью извлекаемого минерала и аэрогидродинамическим режимом работы флотационной машины.

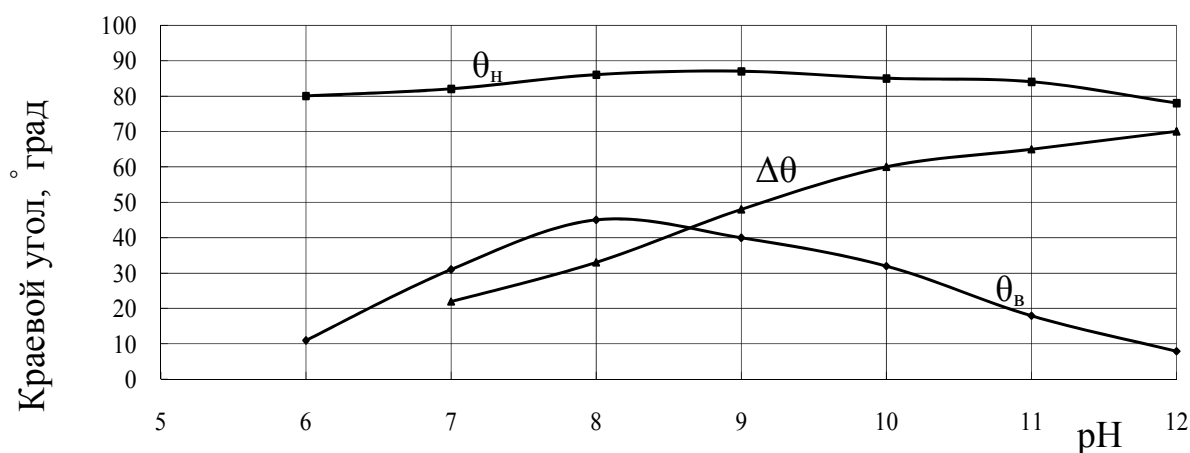


Рис. 1 Влияние pH пульпы на краевые углы натекания θ_n , оттекания θ_v и равновесный угол $\Delta\theta$

Выводы и направление дальнейших исследований. Таким образом, кинетическая модель флотационного комплекса представляет собой колебательную систему с перечисленными выше углами. Селективность флотации зависит от разности углов смачивания на частицах ценного минерала и пустой породы. Так, наибольшая плотность химической сорбции карбоксильного собирателя для желваковых фосфоритов определена в диапазоне pH от 7,8 до 8,2, в котором угол оттекания максимальный (43-45°). При выходе с этого интервала снижается сорбция реагента, значение угла натекания, что приводит к снижению флотируемости минералов. При подборе условий флотации необходимо учитывать так же, что подъемная сила, прижимающая частицу к пузырьку (сила адгезии), должна быть больше силы тяжести, что достигается измельчением руды до необходимой крупности и введением реагентов.

Список источников.

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости.— М.: из-во АН СССР, 1949.— 336 с.
2. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов — М.: АН СССР.— 1959. — 182 с.
3. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей — М.: Химия, 1974 —259 с.
4. Sulman H. L. Contribution to the Study of Floation. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy // London.— 1960.— 1957.—Vol. 29. P. 44-138.

Дата поступления статьи в редакцию: 02.11.07