

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.Н. Корчевский, Е.И. Назимко, В.Г. Науменко, Н.А. Звягинцева

**ФЛОТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

Учебник
для обучающихся образовательных учреждений
высшего профессионального образования

Донецк

2019

УДК 622.765(075.8)

ББК 33.4я73

Ф73

Рекомендовано Учёным советом
ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»
в качестве учебника для студентов образовательных учреждений
высшего профессионального образования
(Протокол № ___ от _____ 20__ г.)

Рецензенты:

Борщевский Сергей Васильевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительства зданий, подземных сооружений и геомеханики ГОУВПО «Донецкий национальный нехнический университет»,

Шаклеин Сергей Васильевич – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геомеханики и геометризации угольных месторождений Института угля Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук,

Воробьев Александр Егорович - доктор технических наук, профессор, проректор по науке и инновациям НАО «Атырауский университет нефти и газа», Республика Казахстан.

Авторы:

Корчевский А.Н., кандидат технических наук, доцент кафедры «Обогащение полезных ископаемых» ГОУВПО «Донецкий национальный нехнический университет» (г. Донецк),

Назимко Е.И., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Экология моря» ФГБОУ «Керченский государственный морской технологический университет» (г. Керчь),

Науменко В.Г., кандидат технических наук, доцент кафедры «Обогащение полезных ископаемых» ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет» (г. Донецк),

Звягинцева Н.А., старший преподаватель кафедры «Обогащение полезных ископаемых» ГОУВПО «Донецкий национальный нехнический нниверситет» (г. Донецк)

А.Н. Корчевский, Е.И. Назимко, В.Г. Науменко, Н.А. Звягинцева.

Ф73 Флотационные методы обогащения полезных ископаемых : учебник для обучающихся образоват. учреждений высш. проф. образования / А.Н. Корчевский, Е.И. Назимко, В.Г. Науменко, Н.А. Звягинцева; ГОУВПО «ДОННТУ». – Донецк : ДОННТУ, 2019. – 191 с. : ил., табл.

ISBN

В учебнике приведены сведения о флотационных методах обогащения полезных ископаемых, основанные на современном состоянии физической и коллоидной химии и физики твердого тела. Обобщаются исследования в области теории флотации. Последовательно излагается сущность флотационного разделения – взаимодействие фаз, участвующих в процессе, и элементарный акт флотации.

Приведены методики расчёта технологических показателей схем обогащения руд и каменных углей процессом флотации и рекомендации по выбору основного оборудования.

Учебник написан в соответствии с программой дисциплины «Флотационные методы обогащения» и предназначен для студентов специальности 21.05.04 «Горное дело» специализации «Обогащение полезных ископаемых» очной и заочной формы обучения.

УДК 622.765(075.8)

ББК 33.4я73

ISBN © А.Н. Корчевский, Е.И. Назимко, В.Г. Науменко, Н.А. Звягинцева, 2019

© ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1 Сущность процесса флотации и история его развития.....	6
1.1 Введение.....	6
1.2 История развития флотационных методов обогащения.....	7
ГЛАВА 2 Основные понятия, имеющие значение при флотации.....	15
2.1 Основные понятия.....	15
2.2 Классификация флотационных процессов и их сущность.....	20
2.3 Свойства фаз, участвующих во флотационном процессе.....	28
2.3.1 Основные понятия о строении вещества.....	28
2.3.2 Основные виды связи между атомами и молекулами при их взаимодействии.....	31
2.3.3 Свойства твердой фазы.....	39
2.3.4 Свойства жидкого состояния вещества.....	48
2.3.5 Свойства воды.....	51
2.3.6 Свойства газовой фазы.....	55
ГЛАВА 3 Взаимодействие фаз при флотации.....	57
3.1 Физическая и химическая адсорбция. Хемосорбция и гетерогенные химические реакции.....	57
3.2 Взаимодействие воды с поверхностью минералов.....	64
3.2.1 Смачивание твердой минеральной поверхности.....	65
3.2.2 Гидратные слои на поверхности фаз.....	69
3.2.3 Двойной электрический слой.....	75
3.3 Гистерезис смачивания.....	78
3.4 Виды краевых углов.....	83
ГЛАВА 4 Элементарный акт флотации.....	89
4.1 Обзор гипотез элементарного акта флотации.....	89
4.2 Равновесие частицы на поверхности воздушного пузырька.....	90
4.3 Равновесие пузырька на горизонтальной поверхности частицы.....	92
4.4 Условие закрепления частиц на пузырьках, движущихся с ускорением.....	94
4.5 Термодинамический анализ образования комплекса «воздушный пузырек - минеральная частица».....	96
4.6 Вероятность флотации. Кинетика образования комплекса «минерал-пузырек».....	99
4.6.1 Сближение взаимодействующих фаз.....	101
4.6.2 Условия закрепления частицы на воздушном пузырьке и действующие силы.....	104

4.6.3 Упрочнение прилипания частицы к пузырьку.....	113
4.7 Удар и скольжение при столкновениях частиц и пузырьков.....	118
4.8 Теория гетерокоагуляции.....	126
4.9 Влияние отдельных факторов флотации на скорость прилипания частицы к пузырьку.....	131
4.10 Отрыв частицы от поверхности пузырька.....	133
4.11 Роль газов, выделившихся из раствора, в минерализации пузырьков.....	135
ГЛАВА 5 Расчет технологических показателей флотации руды.....	139
5.1 Методика расчета схемы флотационного обогащения руды.....	139
5.1.1 Исходные данные для расчета.....	139
5.1.2 Определение количественных показателей продуктов схемы.....	141
5.2 Выбор и обоснование реагентного режима.....	154
5.3 Выбор и расчет основного и вспомогательного оборудования.....	156
5.4 Компоновка оборудования.....	159
ГЛАВА 6 Расчет технологических показателей флотации угля.....	161
6.1 Основные технологические факторы при флотации углей.....	161
6.2 Методика расчет схемы обогащения угольного шлама.....	165
6.2.1 Данные для расчета.....	165
6.2.2 Расчет подготовительных операций.....	167
6.2.3 Расчет флотации угольного шлама.....	169
6.2.4 Расчет количества воды в продуктах.....	172
6.3 Выбор реагентного режима.....	178
6.3.1 Реагенты для флотации угольных шламов.....	178
6.3.2 Расчет необходимого количества реагентов.....	178
6.4 Выбор и расчет основного оборудования.....	179
6.4.1 Расчет необходимого количества оборудования.....	179
6.5 Графическая часть.....	184
Список литературы.....	187

ГЛАВА 1

СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ И ИСТОРИЯ ЕГО РАЗВИТИЯ

1.1 Введение

Термин *флотация* (от англ. *float* – плавать, всплывать) используется для обозначения процесса сепарации, основанного на различии в физико-химических свойствах поверхности разделяемых минералов [1]. В процессе участвуют три фазы: твердая – измельченное полезное ископаемое, жидкая – пульпа и газообразная – пузырьки воздуха. Разделение происходит вследствие различий в способности твердых частиц закрепляться и удерживаться на границе раздела фаз. Эти различия обусловлены отличающимися значениями удельной поверхностной энергии частиц разных минералов, мерой которых является смачиваемость поверхности. Отделяемые частицы всплывают вместе с фазой, к которой они прилипли.

Наиболее распространена *пенная флотация*, при которой частицы несмачиваемых минералов прилипают к поверхности воздушных пузырьков и всплывают вместе с ними в объеме пульпы, формируя пенный слой на поверхности камеры флотационной машины.

Несмачиваемые или плохо смачиваемые водой минералы называют *гидрофобными* (с древнегреческого «гидро» – вода, «фобос» – страх), т.е. боящимися воды. Смачиваемые минералы называют *гидрофильными* (с древнегреческого «филеус» – любовь), т.е. любящими воду.

При флотации одна часть извлекаемых минералов (чаще – ценный компонент) переходит в *пенный продукт*, другая – остается в пульпе и образует *камерный продукт*. При извлечении в пенный продукт ценных минералов флотацию называют *прямой*; при извлечении в пенный продукт пустой породы – *обратной*.

Для повышения эффективности флотации в пульпу необходимо вводить химические соединения – флотационные реагенты [2].

Собиратели (коллекторы) адсорбируются на поверхности твердой фазы, формируют или усиливают ее природную гидрофобность и способствуют прилипанию частиц к пузырькам воздуха.

Вспениватели адсорбируются на поверхности раздела фаз «жидкость-газ» и способствуют образованию пены и устойчивости пузырьков.

Для регулирования флотации применяются *реагенты-модификаторы*. Они подразделяются на регуляторы, активаторы и депрессоры (подавители).

Реагенты-регуляторы регулируют водородный показатель pH среды, в которой идет флотация. *Реагенты-активаторы* активируют прилипание минералов к пузырькам воздуха путем образования на поверхности минералов химических соединений. *Реагенты-подавители* подавляют это прилипание.

В начале развития флотационного процесса применялось лишь отделение пустой породы и ценных компонентов, которые извлекались в один общий – коллективный концентрат. Такая флотация называется *коллективной*. Позже были разработаны методы разделения руды на несколько продуктов с выделением ряда ценных компонентов в разные концентраты. Получила развитие *селективная флотация*, основанная на различном действии реагентов на разделяемые минералы [3].

Крупность частиц, способных обогащаться флотацией, находится в пределах от 10^{-4} до 4,5 мм. При пенной флотации руда измельчается до размера менее 0,2 мм. Потери в отходах (хвостах) растут в случае флотации самых тонких классов, близких по размеру к коллоидным, разделение которых затруднено. Пределы крупности флотируемых частиц зависят от их формы, удельного веса и от поверхностных свойств. Чешуйчатые минералы и даже листообразное золото с большим удельным весом относительно легко переходят в пенный продукт. Крупные частицы угля (1,5 – 2 мм) могут также перейти в пенный продукт благодаря малому удельному весу и природной гидрофобности.

1.2 История развития флотационных методов обогащения

Еще в глубокой древности было известно свойство масла покрывать металлические частицы, о чем упоминается в сочинениях Геродота [1, 4]. По этим описаниям девушки одного острова смазывали жиром перья птиц, опускали их в ил озера и извлекали частицы золота. Этот процесс еще не был истинной флотацией, но все-таки был предшественником флотационного процесса. Изобретение древних девушек нашло применение через 2000 лет, когда в 1860 г. англичанин Вильям Хайнс предложил способ разделения сульфидных минералов и минералов пустой породы при обработке их маслом, сульфиды, обволакиваясь маслом, отделялись от пустой породы, которая падала на дно.

В персидской рукописи 15 века дано описание двух установок, в которых применялось перемешивание тонкоизмельченной руды с маслом и последующее перемешивание омасленной массы с водой. По-видимому, это были одни из первых флотационных фабрик, где проходила масляная флотация.

Однако, началом истории развития флотационного процесса обычно считают вторую половину 19 века, когда были взяты первые патенты на применение флотации. С 1860 по 1900 годы были выданы патенты на несколько вариантов масляной флотации: Хайнс (Англия, 1860); братья Бессель (Германия, 1877), Эверсон (США, 1885) Робсон (Англия, 1894). В 1898 г. Эльмор (Англия) изобрел, запатентовал и построил аппарат для масляной флотации. Практического применения флотация в 19 веке еще не получила.

Уильям Хейнс в 1869 г. запатентовал процесс разделения сульфидных и породных минералов с использованием масла, и назвал его «масляной флотацией».

Первый успешный коммерческий флотационный процесс для сульфидных минералов был изобретен Фрэнком Элмором, который работал над разработкой со своим братом Стэнли. В 1897 г. братья Элморы установили первый в мире промышленный коммерческий флотационный процесс обогащения полезных ископаемых на медном руднике Гласдир. В этом процессе использовалось масло для агломерации пылевидных сульфидов и выталкивания их на поверхность. Метод запатентовали в 1898 г. Описание процесса опубликовано в 1903 г. в журнале *Engineering and Mining Journal*. К этому времени они осознали важность пузырьков воздуха, помогавшим маслам унести минеральные частицы. Элморы основали компанию, известную как *Ore Concentration Syndicate Ltd*, которая способствовала коммерческому использованию этого процесса во всем мире. Позднее этот процесс был несколько усовершенствован американкой Карри Эверсон добавкой кислоты. Это позволило впервые осуществить этот процесс на практике для обогащения золотосодержащих руд. Однако разработки в других странах, особенно в Австралии, компанией *Minerals Separation Ltd*, привело к десятилетиям жестких правовых боев и судебных процессов, которые, в конечном счете, были напрасны, поскольку процесс был заменен более совершенными методами. Процесс скоро был отвергнут из-за высокого расхода масла, составляющего 10 – 20 % от веса руды.

В 1892 г. был предложен процесс пленочной флотации, при котором тонко измельченная руда осторожно выносилась на поверхность воды. Частицы, смачиваемые водой, осаждались, а не смачиваемые оставались на поверхности воды и снимались в виде концентрата. Производительность этого процесса была очень низкой, и он был забыт с появлением пенной флотации.

Развитие метода пенной флотации опиралось на экспериментировании людей, в том числе руководителей шахт, обогатительных фабрик, химиков, металлургов, без теоретического обоснования процесса.

В 1877 г. впервые братьями Бессель из Дрездена была предложена пенная флотация, в которой использовали газ для всплывания частиц графита. Флотация осуществлялась пузырьками водяного пара, получаемого при кипячении воды.

Первое существенное достижение в области применения флотации относится к началу 20 века (1901 г.), когда В. Поттер применил в промышленном масштабе в Австралии на руднике Броккен-Хилл этот метод, но пузырьки газа получались в результате реакции, происходящей при воздействии H_2SO_4 на карбонаты. Процесс экзотермический, температура пульпы повышалась и выделялись пузырьки CO_2 , к которым прилипали частицы минералов. На этом руднике были переработаны старые отвалы и получены концентраты с содержанием $Zn = 45 - 50 \%$. Расход серной кислоты составлял 2,5 % от веса руды.

А. Фромент в Италии в 1902 г. запатентовал флотацию сульфидных руд (применялось 1 – 1,5 % масла), а газ получали при действии кислоты на известняк, который для этого загружали в пульпу.

Впоследствии здесь же был применен процесс вакуумной флотации. Под действием вакуума выделялся воздух, растворенный в пульпе.

В 1906 г. Н.Л. Салман, Н.Ф. Пикар, И. Балло предложили непосредственное введение газа в пульпу с помощью вращающегося импеллера. Так возник современный процесс пенной флотации.

После усовершенствования способа подачи воздуха в пульпу при флотации и широкого внедрения этого процесса в практику наиболее важными этапами в развитии флотации является возникновение селективного разделения сульфидных минералов (с 1912 г.) и неметаллических полезных ископаемых (с 1935 г.).

Доска почета за развитие метода включает следующие имена:

А. Стэнли и Фрэнк Е. Элмор; Чарльз Винсент Поттэр; Гийом Даниэль Дельпрат; Огюст де Бавэй; Ф.Д. Листэр; Т.М. Оуэн; Лэсли Брэдфорд; Сэр Ян Уильям Уорк; доктор Кит Л. Сазерлэнд.

В 1900 – 1935 г.г. нашли промышленное применение основные разновидности флотационного процесса (табл. 1.1) [1]: масляная, грануляционная, пленочная, пенная (обычная, вакуум-процесс, химическая). К концу этого периода обычная пенная флотация, вытеснив все другие виды, заняла господствующее положение. Были изобретены и нашли применение основные типы флотационных машин, сделаны важные открытия в области флотационных реагентов. Вначале производилась так называемая коллективная флотация – с извлечением всех сульфидов в общий концентрат.

В середине 20-х годов, благодаря открытию депрессирующего и активирующего действия некоторых реагентов на отдельные минералы, появилась возможность применения селективной флотации, при которой различные минералы отделялись не только от пустой породы, но и друг от друга.

Таблица 1.1. Наиболее важные в истории флотации открытия и изобретения 1900 - 1925 гг.

Время, автор и место открытия (изобретения)	Краткая характеристика открытий и изобретений
1	2
1901 г., Поттер и Дельпра, Австралия	Начало промышленного применения процесса химической пенной флотации, процесс удержался до 1917 г., всего получено около 6 млн. т цинкового концентрата
1902 г., Эльмор, Англия	Начало применения масляной флотации. Производительность установки 50 т/сутки; достигалось извлечение меди до 80 %
1902 г., Каттермоль, Англия	Предложен грануляционный процесс масляной флотации, получивший промышленное применение, главным образом при обогащении коксующихся углей
1903 г., Англия	Организовалась компания «Minerals Separation», скупавшая в монопольное владение основные патенты в области флотации
1904 г., США, Невада	Промышленное применение пленочной флотации. Производительность фабрики 120 т/сутки. Из обесшламленной руды извлекалось до 90 % меди в концентрат, содержащий свыше 20 % меди
1904 г., Эльмор, Англия	Предложен процесс и аппараты для вакуумной флотации, получившие сравнительно широкое применение
1905 г., Шварц, Германия	Открыто сульфидизирующее действие Na_2S на окисленные минералы цветных металлов
1909 г., Гринвэй и др., США	Открыто пенообразующее действие соснового и некоторых других масел
1910 г., Гувер, США	Сконструированы и построены флотационные механические машины типа «Minerals Separation», применявшиеся до 1930 г.

Окончание табл. 1.1

1	2
1910 г., Брэдфорд, Австралия	Первые попытки применения селективной флотации
1911 г., Брэдфорд, Австралия	Открыто активирующее действие сернокислой меди на сфалерит
1912 г., Лоури и Гринвэй, Австралия	Открыто депрессирующее действие двуххромовокислых солей щелочных металлов на свинцовый блеск
1914 г., Каллоу, США	Предложен первый пневматический флотационный аппарат, в котором аэрация пульпы достигалась вдуванием сжатого воздуха через пористую ткань
1914 г., Валентинер, Фрайбергская горная академия, Германия	Дано теоретическое объяснение закрепления частицы на поверхности воды при пленочной флотации
1921 г., Пэркинс, Сэйер, США	Предложены синтетические коллекторы, содержащие азот и двухвалентную серу
1921 г., Фабрика «Гумбольдт», Аризона, США	Открыто депрессирующее действие щелочей на пирит
1922 г., Шеридан и Гризволд, США	Открыто депрессирующее действие смеси цианидов щелочных металлов и сернокислого цинка на сфалерит
1924 г., Салмен и Эдсер, Англия	Предложено применение высокомолекулярных карбоновых кислот и их мыл для флотации несulfидных минералов
1925 г., Каллер и Льюис, США	Предложены в качестве коллекторов ксантогенаты щелочных металлов, получившие повсеместное применение при флотации сульфидов

Многие важные открытия явились результатом наблюдений в практической работе. Например, депрессирующее действие извести на пирит было открыто на фабрике «Гумбольдт» (Аризона, США), когда вследствие недостатка свежей воды стали применять в качестве оборотной воды слив сгустителя, в который для коагуляции загружалась известь. Было замечено, что флотуемость пирита при добавке оборотной воды резко понизилась.

Депрессирующее действие цианида было случайно обнаружено при попытках флотировать пирит из хвостов цианового процесса.

На фабрике «Бьют» (Монтана, США) для флотации сфалерита применялась олеиновая кислота. При этом в цинковый концентрат в большом количестве переходил карбонат марганца (родохрозит). Когда олеиновую кислоту заменили креозотом, родохрозит не флотировался. Так установили, что олеиновая кислота может флотировать несulfидные минералы.

Период с 1925 г. по настоящее время можно охарактеризовать как период широкого применения флотации для разнообразного сырья, строительства во всех странах крупных флотационных фабрик, быстрого развития практики селективной флотации. За последние десятилетия значительные успехи достигнуты в конструировании и применении новых типов машин. Очень большое развитие получили теоретические работы. Однако практика флотации долгое время опережала теорию и лишь исследования 1930 – 1970 гг. позволили установить основные направления экспериментальных исследований для разрешения ряда практических проблем.

Отставание теории от практики объясняется тем, что флотационный процесс простой в практическом осуществлении, обусловлен разнообразными сложными и тонкими физико-химическими явлениями. Результаты флотации зависят от большого числа условий, которые трудно, а часто и невозможно контролировать с необходимой точностью даже с применением новейших физико-химических методов и приборов.

В царской России флотация практически не применялась. В СССР этот процесс стал широко внедряться в производство с середины 1920-х годов, когда началось восстановление и быстрое развитие народного хозяйства страны. В это время возникала необходимость флотации руд, для которых гравитационные методы обогащения не давали удовлетворительных результатов. Особенно это требовалось для тех свинцово-цинковых и других сульфидных руд, минералы которых находятся в тонком проращении. Первая установка для селективной флотации садонской полиметаллической руды была пущена в 1926 г. на Мизурской фабрике по руководством Н.Н. Варламова и при участии В.А. Рундквиста и К.А. Разумова. Несколькими месяцами позднее была пущена Риддерская (Лениногорская) фабрика селективной флотации под руководством С.М. Ясюкевича и С.И. Митрофанова. В 1929–1930 гг. начали работать Красноуральская и Калатинская (Кировоградская) фабрики на медно-пиритных и медно-цинково-пиритных рудах уральских месторождений и Хибинская (Кировская) фабрика на апатитовых рудах. С конца 1920-х годов началась успешная разработка теоретических основ флотации.

Флотационный процесс осуществляется во флотационных машинах, предназначенных для разделения взвешенных в жидкости относительно мелких

твёрдых частиц (или их выделения из жидкости) по их способности прилипать к вводимым в суспензию газовым пузырькам.

Первый патент на флотомашину для масляной флотации получен английским изобретателем В. Хайнсом в 1860 г.

В 1904 г. в г. Мариуполь была пущена одна из первых в мире флотационных фабрик, оснащенная аппаратами для масляной флотации (перерабатывала графитовую руду Старокрымского месторождения).

Первые промышленные образцы флотомашин созданы американскими учеными Т. Гувером (1910 г. машина механического типа) и Д. Кэллоу (1914 г. машина пневматического типа).

Большой вклад в развитие флотационных аппаратов интенсивной флотации внесли Мещеряков Н.Ф., Максимов И.И., Чертилин Б.С., Краснов Г.Д., Лавриненко А.А., Полонский С.Б., Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Вао L., Jameson G.J., Harbort G., Finch J.A. и другие исследователи.

Известно их успешное применение при переработке сульфидных и окисленных руд, промышленных минералов, солей, угля. Помимо рудной флотации, они применяются также во многих отраслях промышленности и народного хозяйства, в частности, для очистки сточных вод и регенерации экстрагентов в гидрометаллургии. К аппаратам интенсивной флотации относят флотомшины следующих марок: JAMESON, Imhoflot, PNEUFLOT, Centriflot, Pneumatic Cell, Contact Cell, которые установлены в 8 странах мира (США, Германия, Австралия, Чили, Швеция, Южная Африка, Испания, Польша).

Основными недостатками существующих аппаратов интенсивной флотации является отсутствие параметров, характеризующих оптимальные гидродинамические режимы и непроработанность конструкции отдельных зон флотомашин.

В НИТУ «МИСиС» Самыгиным В.Д. и Филипповым Л.О. разработана многозонная флотационная машина (МФМ), которая отличается от аналогов количеством пространственно выделенных зон и способами их соединения, что позволяет повысить селективность разделения за счет регулировки гидродинамического режима каждого субпроцесса флотации.

Другим подходом для повышения эффективности переработки минерального сырья является совершенствование реагентных режимов, одним из перспективных направлений которого считается применение сочетания реагентов для достижения синергетических эффектов.

Данное направление подробно освещено в работах Плаксина И.Н., Чантурия В.А., Ревнивцева В.И., Филиппова Л.О., Miller J.D., Rao H.K., El-Salmawy M.S. и многих других ученых. Однако данный подход имеет пределы применения, в частности для тонких классов слабоконтрастных руд, связанные

с увеличением удельной площади поверхности и близкими флотационными свойствами разделяемых компонентов, обусловленные перераспределением собирателя между разделяемыми минералами.

Проблема флотационного разделения тонких частиц освещена в работах таких исследователей, как Годэн А.М., Дерягин Б.В., Духин С.С., Sutherland K.L., Ratcliff G.A., Yoon R.H., Ralston J., которые отметили, что для тонких и крупных частиц необходимы различные флотационные режимы, что связано не только с увеличением удельной площади поверхности, но и с изменением характера их движения и снижением вероятности соударения при уменьшении крупности разделяемых компонентов.

Большой вклад в развитие теории и практики флотационного процесса внесла и кафедра «Обогащение полезных ископаемых» ДОННТУ (ДПИ). Заведующая кафедрой, кандидат технических наук, доцент Ельяшевич Мирра Григорьевна, прекрасный ученый и руководитель, основала научную школу флотации каменных углей и антрацитов Донбасса, руководила работами по внедрению первых флотационных отделений на углеобогатительных фабриках. Благодаря ее деятельности была создана карта флотируемости углей Донбасса, она автор более 200 научных работ и двух монографий по этой теме [5, 6].

М.Г. Ельяшевич популяризировала достижения отечественной науки в области флотационного обогащения полезных ископаемых, выступала с сообщением на 8 международном конгрессе в Ленинграде в 1968 г. и была участницей доклада о флотации углей в СССР на 9 международном конгрессе в Париже в 1973 г.

Основными направлениями в области развития и внедрения флотационного обогащения, которые разрабатывались коллективом ученых кафедры «Обогащение полезных ископаемых» являются:

- изыскание эффективного реагента-собирателя для флотации серных руд;
- исследование флотируемости золошлаковой смеси ТЭЦ;
- обогащение золошлаковых смесей и обезвоживание полученных продуктов;
- разработка технологического режима и апробация в промышленных условиях пенной сепарации газовых углей;
- разработка и внедрение реагентного режима пенной сепарации крупнозернистого антрацитового шлама;
- внедрение процесса пенной сепарации крупнозернистого шлама;
- разработка технологии обработки крупнозернистой пульпы и проектирование установки для кондиционирования.

В настоящее время кафедра успешно продолжает работу по усовершенствованию флотационного обогащения угольных шламов, а также исследования по флотации золы уноса и золошлаковых отходов ТЭС.

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ИМЕЮЩИЕ ЗНАЧЕНИЕ ПРИ ФЛОТАЦИИ

2.1 Основные понятия

Многие процессы, происходящие в природе и используемые в различных технологиях, описываются наиболее общими законами. Эти законы являются обобщением человеческого опыта, к ним относятся два начала (принципа) термодинамики. Термодинамика изучает законы превращения различных видов энергии [7, 8].

В термодинамике под *системой* понимается в тело или их совокупность, заключающее в себе большое число частиц, которые занимают часть пространства. Система может быть однородной или неоднородной, состоящей из нескольких однородных частей.

Система считается *изолированной*, если между системой и окружающей средой не происходит обмена энергией (взаимодействия). Величины, определяющие состояние системы, называются ее *параметрами* или независимыми переменными системы. Различают внешние и внутренние параметры. Изолированная система с течением времени всегда приходит в состояние равновесия, из которого она не может выйти самопроизвольно. Изолированные системы являются идеализированными, т.к. реальные физические или химические процессы всегда в какой-то степени неравновесные. Время, необходимое для возвращения системы из неравновесного состояния в равновесное, называется *временем релаксации*.

Любая система имеет определенный *запас энергии*. Этот запас складывается из кинетической энергии системы (при условии ее перемещения в пространстве), потенциальной энергии, обусловленной положением системы во внешнем поле (например, гравитационном), и внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия системы включает в себя энергию движения молекул, атомов в молекулах и электронов в атомах, внутриядерную энергию, энергию взаимодействия элементарных частиц и энергию, выделяемую при химических реакциях. Внутренняя энергия системы зависит только от ее состояния в данный момент времени. Когда система отдает часть своей внутренней энергии внешней среде и внешние параметры при этом изменяются, то считают, что система совершает *работу*.

Первое начало термодинамики – это *закон сохранения энергии*. В природных системах энергия переходит из одного вида в другой. Превращение

одного вида энергии в другой происходит постоянно и в строго эквивалентных соотношениях. При этом энергия не создается и не теряется. Иначе можно сказать, что в изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.

Первый принцип термодинамики не позволяет установить, произойдет ли превращение одного вида энергии в другой (или обмен энергией между телами), и в каком направлении. Все реальные процессы являются неравновесными (неустановившимися) и стремятся привести систему к равновесному состоянию. Неравновесные процессы протекают в направлении достижения равновесия самопроизвольно. Необходимым условием для их протекания является наличие энергетического потенциала или интенсивности (напряженности) энергии.

Второй принцип термодинамики имеет несколько формулировок, смысл которых один и тот же. Одна из формулировок гласит: *самопроизвольный переход энергии возможен только от системы с более высоким энергетическим потенциалом к системе с более низким потенциалом и продолжается до тех пор, пока не наступит термодинамическое равновесие*. Направление энергетических переходов определяется «качеством» энергии – ее потенциалом. Например, тепловая энергия самопроизвольно переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой. Здесь потенциалом является температура. При этом не имеет значения общий запас энергии в одном или другом теле.

При рассмотрении физико-химических процессов, имеющих место при флотации, удобна следующая формулировка второго начала термодинамики. *Любая система при постоянных температуре и объеме стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, при котором ее свободная энергия будет минимальной*. Если на пути перехода имеется энергетический барьер, то системе должна быть сообщена энергия, достаточная для преодоления такого барьера. Энергия, которую необходимо сообщить системе для преодоления энергетического барьера при переходе из состояния с более высокой свободной энергией в состояние с более низкой свободной энергией, называется *энергией активации*.

Свободная энергия системы равна максимальной работе, которую система может совершить при постоянных температуре и объеме.

Внутреннюю энергию системы рассматривают как сумму двух слагаемых:

$$E = P + T ,$$

где P – часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу (свободная энергия P); T – часть энергии, которую нельзя превратить в работу (связанная энергия T).

Свободная энергия P находится в системе в форме потенциальной энергии, ее количество уменьшается по мере того, как система совершает работу. Связанная энергия T может переходить лишь в тепловую энергию, рассеивающуюся в пространстве (диссипация энергии).

Согласно второму принципу термодинамики внутреннюю энергию системы нельзя полностью превратить в работу.

Всякая изолированная система при самопроизвольном процессе стремится снизить уровень свободной энергии до минимума и перейти в состояние устойчивого термодинамического равновесия. Следовательно, в изолированной системе могут протекать только такие самопроизвольные процессы, в результате которых свободная энергия системы снижается. Этот принцип называется *принципом минимума свободной энергии*. Он позволяет определять направление процессов, заранее выяснять условия термодинамического равновесия и устанавливать наиболее вероятное состояние системы. Самопроизвольный переход системы из состояния с более низкой свободной энергией в состояние с более высокой невозможен при постоянных условиях.

Во флотационном процессе, как и во многих других технологических процессах, происходит взаимодействие различных фаз [9]. *Фазой* называется часть гетерогенной (разнородной) системы, обладающая одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами. Термодинамическими считаются такие свойства фаз, которые изменяются при изменении давления и температуры. Фаза отделяется от других частей системы видимой границей – *границей раздела*.

В принципе могут иметь место различные варианты положения частицы относительно границы раздела двух фаз (рис. 2.1). В данном случае для удобства сравнения принята твердая минеральная частица кубической формы малого размера с ребром грани d , а граница раздела S образована двумя несмешивающимися жидкими фазами 1 и 2 (например, масло 1 и вода 2).

При этом частица может занять одно из следующих положений. I – частица полностью находится в фазе 1, когда все шесть граней куба контактируют с этой фазой. II – частица одной гранью контактирует с фазой 2, а остальными пятью – с фазой 1. III – частица одной гранью контактирует с фазой 1, а остальными пятью – с фазой 2. IV – частица полностью находится в фазе 2, с ней контактируют все шесть граней куба.

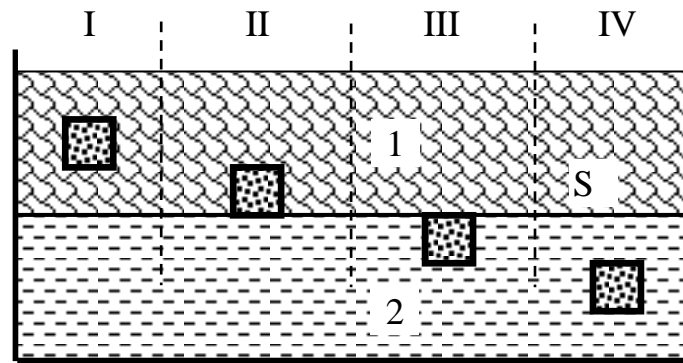


Рисунок 2.1. Варианты положения частицы относительно границы раздела двух фаз

Существует еще одно возможное положение частицы – с расположением центра тяжести частицы на границе раздела фаз, т.е. частица находится между двумя фазами. Это положение не показано на рис. 2.1 и будет рассмотрено позже.

В соответствии со вторым законом термодинамики частица займет такое положение в сосуде, которое будет соответствовать минимуму свободной энергии системы. Свободная энергия данной системы складывается из ее потенциальной энергии P и поверхностной энергии.

Потенциальная энергия зависит от высоты расположения центра тяжести частицы и пропорциональна ее весу или объему, т.е. величине d^3 . Поверхностная энергия системы также зависит от положения частицы, а именно, от величины поверхности частицы, контактирующей с одной или другой фазой, т.е. величине d^2 .

Для поверхности раздела любых фаз поверхностная энергия определяется как произведение площади этой поверхности на удельную поверхностную энергию. Удельная поверхностная энергия (единицы энергии/единицы площади) является специфической величиной для каждой межфазной поверхности и представляет собой избыток энергии, приходящейся на единицу поверхности раздела фаз. Избыток энергии возникает из-за нескомпенсированности сил в межфазном поверхностном слое, обозначается буквой σ . Для жидкостей употребляют термин «поверхностное натяжение», который является условным и представляет собой понятие, эквивалентное удельной поверхностной энергии.

Из приведенного выше видно, что при уменьшении размера частицы величина ее потенциальной энергии, пропорциональная d^3 , снижается на порядок быстрее по сравнению с поверхностной энергией, пропорциональной d^2 . Поскольку в процессе флотационного разделения участвуют тонкие частицы, как правило, с микронными размерами, то поверхностная энергия

является определяющей в данном случае и потенциальной энергией можно пренебречь.

Для аналитического описания приняты обозначения: σ_{1-2} , $\sigma_{1-т}$, $\sigma_{2-т}$ – удельная поверхностная энергия на границе раздела фаз, соответственно 1 и 2, фазы 1 и твердой частицы, фазы 2 и твердой частицы; E_I , E_{II} , E_{III} и E_{IV} – свободная поверхностная энергия системы при положениях частицы I-IV, соответственно.

Тогда можно записать:

$$E_I = S \sigma_{1-2} + 6 d^2 \sigma_{1-т},$$

$$E_{II} = (S - d^2) \sigma_{1-2} + 5 d^2 \sigma_{1-т} + d^2 \sigma_{2-т},$$

$$E_{III} = (S - d^2) \sigma_{1-2} + d^2 \sigma_{1-т} + 5d^2 \sigma_{2-т},$$

$$E_{IV} = S \sigma_{1-2} + 6 d^2 \sigma_{2-т}.$$

Величины $S\sigma_{1-2}$ и d^2 являются постоянным в данных равенствах. После вычитания из обеих частей равенств постоянных величин $S\sigma_{1-2}$ и деления на d^2 в левой части получено выражение для приведенной поверхностной энергии, обозначенное как E^* для соответствующих положений частицы:

$$E_I^* = 6 \sigma_{1-т},$$

$$E_{II}^* = - \sigma_{1-2} + 5 \sigma_{1-т} + \sigma_{2-т},$$

$$E_{III}^* = - \sigma_{1-2} + \sigma_{1-т} + 5 \sigma_{2-т},$$

$$E_{IV}^* = 6 \sigma_{2-т}.$$

Из последних равенств следует важный вывод о том, что минимальное значение свободной энергии рассматриваемой системы определяется только величиной удельных поверхностных энергий на границах соприкасающихся и взаимодействующих фаз. Это заключение справедливо для частиц малых размеров, т.е. для условий флотации.

Таким образом, разделение флотационным методом может произойти в случае, если частицы одного минерала будут иметь минимум свободной поверхностной энергии, соответствующий положению I-III на рис. 2.1, а другого минерала – положению IV.

Отсюда вытекает определение флотационного процесса сепарации как процесса, основанного на различной способности минералов закрепляться на поверхности раздела фаз.

В свою очередь различная способность удерживаться (закрепляться) на поверхности раздела фаз определяется разницей в удельных поверхностных энергиях разделяемых минералов на межфазной границе. Таким образом, при флотации используется именно это различие в свойствах разделяемых минералов – различие в удельных поверхностных энергиях. Мерой этого различия является смачиваемость поверхности.

Когда поверхностная энергия системы минимальна при положении частицы минерала I-III на рис. 2.1, минерал будет флотирующим. Если минимум поверхностной энергии системы соответствует положению IV частицы другого минерала – минерал будет не флотирующим [10].

Удельная поверхностная энергия минералов зависит от их химического состава и строения кристаллической решетки. В связи с тем, что различные минералы обязательно отличаются друг от друга по одному из этих признаков, то и удельная поверхностная энергия их будет различной. Изменяя свойства поверхности минералов введением в процесс специальных веществ, называемых реагентами, можно регулировать их поверхностную энергию и поведение при флотационном обогащении. Отсюда вытекает универсальность флотации по сравнению с другими сепарационными процессами. Например, не подлежат разделению магнитной сепарацией руды, состоящие из минералов с равной магнитной восприимчивостью. Однако, флотация имеет ограничение по крупности частиц - процесс применим для частиц такого размера, когда их потенциальная энергия имеет малое значение по сравнению с поверхностной.

2.2 Классификация флотационных процессов и их сущность

При флотации разделение минералов происходит вследствие их избирательного закрепления на поверхности раздела двух фаз. Проф. Разумовым К.А. предложена классификация известных и возможных флотационных процессов в зависимости от фаз, создающих поверхность раздела (табл. 2.1) [1, 7].

При **пенной флотации** через пульпу, содержащую флотационные реагенты, продувают газ, чаще воздух. Частицы флотирующего минерала, не смачиваемые или плохо смачиваемые водой (гидрофобные), прилипают к поверхности воздушных пузырьков. Пузырьки с закрепившимися на них

частицами всплывают в камере флотационной машины вверх и формируют на поверхности пульпы слой минерализованной пены (рис. 2.2).

Таблица 2.1. Классификация процессов флотации и примыкающих к ним технологий

Тип фаз, образующих поверхность раздела	Фазы, образующие поверхность раздела	Процессы флотации и примыкающие к ним технологии
Жидкость – газ	Вода – воздух	1. Пенная флотация (обычная, вакуум-процесс, ионная флотация, пенное фракционирование) 2. Пленочная флотация 3. Эмульсионная флотация (вторая фаза процесса) 4. Флотогравитация 5. Гидрообеспыливание
	Вода – углекислый газ	Химическая или газовая флотация
	Вода – водяной пар	Флотация кипячением
Жидкость – жидкость	Вода – масло	1. Масляная флотация 2. Эмульсионная флотация (первая фаза процесса) 3. Грануляционный процесс
	Вода – расплав серы	Грануляционный процесс в расплаве серы
	Вода – жир	Обогащение алмазов на жировых поверхностях
	Вода – ртуть	Первая фаза амальгамационного процесса
Жидкость – твердое	Вода – минерал	Флотация с носителем (первая фаза процесса), сгущение с носителем, селективная фильтрация, селективная флокуляция, процессы коагуляции
Газ – твердое	Воздух – минеральная пыль, дымовой газ – пыль	Процессы слипания твердых частиц в аэрозолях и дымах (находятся в стадии исследования)

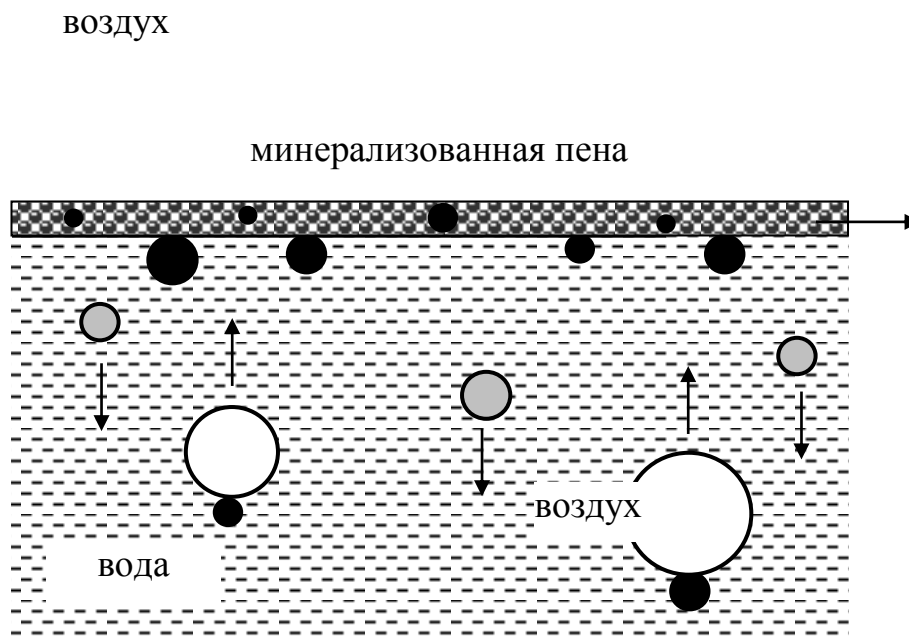


Рисунок 2.2. Схема разделения минералов при пенной флотации

Частицы других минералов, хорошо смачиваемые водой (гидрофильные), не прилипают к пузырькам воздуха и остаются в объеме пульпы во взвешенном состоянии. Этот вид флотации имеет наиболее высокую производительность из всех разновидностей процесса, и получил, поэтому, широкое распространение в промышленности.

В зависимости от способа насыщения пульпы пузырьками газа пенная флотация делится на обычную пенную флотацию, вакуум-флотацию, химическую флотацию, флотацию кипячением [1, 11].

При обычной пенной флотации аэрация пульпы достигается засасыванием воздуха из атмосферы с последующим его диспергированием в пульпе механическими аэраторами или вдуванием в пульпу сжатого воздуха.

При вакуумной флотации аэрация пульпы производится выделением воздуха из раствора. Вода, находящаяся под атмосферным давлением, содержит некоторое количество растворенного воздуха. Концентрация растворенного в жидкости газа описывается законом Генри, аналитическое выражение которого имеет вид:

$$C = k \cdot P ,$$

где C – концентрация растворенного газа, k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа и жидкости, единиц измерения давления и концентрации газа, P – парциальное давление газа над поверхностью жидкости.

Растворимость воздуха в воде снижается при создании вакуума над поверхностью пульпы, поэтому часть его начинает выделяться из раствора в виде микропузырьков, которые используют в качестве носителя при флотации. Этот вид флотации изредка применяют для очень тонких частиц. Микропузырьки можно получить и другим способом. Пульпа насыщается воздухом при повышенном давлении, а затем при понижении давления до атмосферного воздух начинает выделяться из раствора. Такой метод используют для очистки воды от тонких капель нефти – растворенный воздух выделяется на их поверхности и ускоряет всплывание капелек.

Ионная флотация и пенное фракционирование применяются для повышения концентрации растворенных в воде веществ. Эти методы стали применяться сравнительно недавно и их названия не вполне отражают сущность происходящих процессов.

При ионной флотации к раствору с низкой концентрацией вещества добавляется реагент, образующий с ионами раствора труднорастворимый гидрофобный осадок. Полученный осадок флотируют пенной флотацией, из пены регенерируют добавленный реагент. Концентрация вещества в растворе после регенерации на порядки превышает исходную. Примером может служить обработка слабых растворов, содержащих соли цветных металлов (меди, цинка и др.), высокомолекулярными карбоновыми кислотами. При этом образуются осадки практически нерастворимых карбоновых солей этих металлов, называемых мылами. Гидрофобные осадки извлекаются при пенной флотации в пену, которая обезвоживается и обрабатывается серной кислотой. Карбоновая кислота полностью регенерируется в результате ее вытеснения серной кислотой в отдельную фазу с одновременным получением концентрированного раствора сульфатов цветных металлов.

Пенное фракционирование основано на способности поверхностно-активных веществ (ПАВ) адсорбироваться на границе раздела газ-жидкость. При пропускании газа через раствор, содержащий ПАВ, ПАВ адсорбируется на их поверхности пузырьков газа и выносится в пену. Таким образом, повышается концентрация ПАВ в пене по сравнению с исходным раствором. Пенное фракционирование имеет две разновидности. При одной на поверхности пузырьков адсорбируются молекулы ПАВ, при другой – в первую очередь адсорбируются ионы ПАВ. Вследствие этого поверхность приобретает электрический заряд и притягивает из раствора противоположно заряженные ионы, в качестве которых могут выступать ионы извлекаемых металлов. В любом случае система имеет две фазы – жидкую и газообразную.

При ионной флотации система имеет три фазы – жидкую, твердую и газообразную. В этом заключается ее основное отличие от пенного

фракционирования – здесь флотируют не ионы, а гидрофобные осадки. Название ионной флотации флотацией гидрофобных осадков больше соответствовало бы тем физическим процессам, которые происходят в данном случае.

Пленочная флотация характеризуется разделением минералов на плоской поверхности раздела вода-воздух. Схема процесса показана на рис. 2.3.

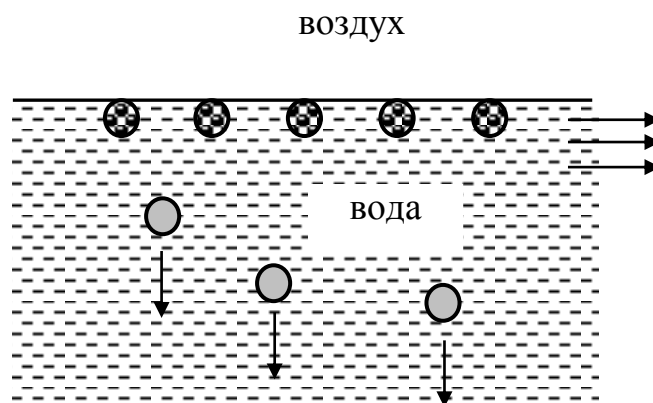


Рисунок 2.3. Схема разделения минералов при пленочной флотации

Измельченная руда, подлежащая разделению, насыпается с небольшой высоты на поверхность воды. Несмачиваемые частицы остаются на поверхности воды и выносятся потоком во флотационный продукт, смачиваемые водой — переходят в водную фазу и выделяются в другой продукт. Процесс имеет низкую производительность, в связи с чем, его применение ограничено использованием при флотогравитационном способе доводки концентратов редких металлов.

При **эмульсионной флотации** в пульпе эмульгируется нерастворимый в воде жидкий углеводород. Частицы флотирующего минерала закрепляются на поверхности раздела «вода-масло», т.е. на капельках эмульсии. Капельки эмульсии в свою очередь флотируются пузырьками воздуха вместе с прилипшими к ним частицами. Таким образом, в процессе имеются два этапа. Первый этап соответствует масляной флотации, когда частицы минерала закрепляются на поверхности раздела «жидкость-жидкость» («вода-масло»). Второй этап является обычной пенной флотацией, когда капли эмульсии закрепляются на поверхности раздела «жидкость-газ» («масло-воздух»).

Химическая (газовая) флотация отличается методом получения пузырьков воздуха или газа – в результате химической реакции. К руде, содержащей кальцит (CaCO_3), добавляют серную кислоту (H_2SO_4) или кислую соль. В ходе химической реакции выделяется углекислота H_2CO_3 , быстро распадающаяся на пузырьки углекислого газа CO_2 и воду. На этих пузырьках флотируются сульфиды.

При **флотации кипячением** в пульпе образуются пузырьки пара, и выделяется растворенный в воде воздух. Такой процесс использовался в начале прошлого века для флотации графитовых руд.

Масляная флотация состоит в избирательном закреплении частиц минералов на поверхности мелких капель диспергированного в пульпе жидкого углеводорода. Такие углеводороды называются в практике флотации маслами (керосин, дизельное топливо и др.). При удельном весе углеводорода менее единицы капли всплывают на поверхность. Флотирующие частицы тонкоизмельченной руды, сталкиваясь с каплями, закрепляются на поверхности раздела масло-вода и выносятся ими на поверхность пульпы, образуя слой минерализованного масла. Нефлотирующие частицы остаются в объеме пульпы (рис. 2.4).

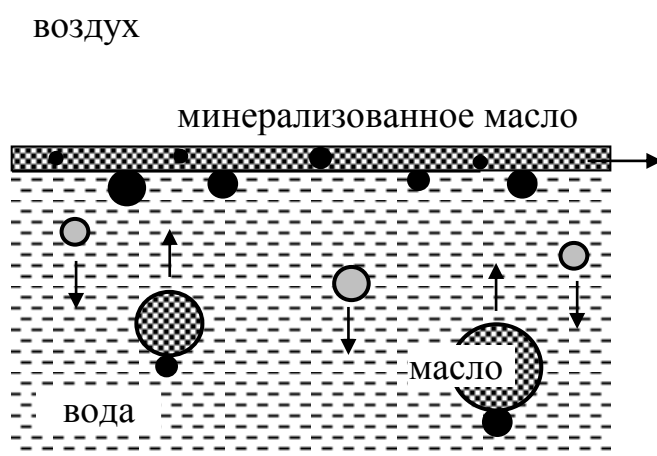


Рисунок 2.4. Схема процесса масляной флотации

Подъемная сила капелек масла незначительна, поэтому они не могут нести большую минеральную нагрузку. Процесс не получил распространения из-за высокого расхода масла и низкой производительности.

Флотация с носителем применяется для повышения эффективности флотации тонких шламов. При обычной флотации тонкие частицы при встрече с воздушным пузырьком сносятся потоками пульпы, обтекающими пузырек, в сторону. Для увеличения вероятности встречи и закрепления тонких частиц в пульпу добавляют частицы минерала-носителя, поверхность которого обработана регентами. Тонкие шламы налипают на поверхность минерала-носителя и вместе с ним флотируются обычной пенной флотацией (рис. 2.5).

Как следует из приведенных выше разновидностей процесса, не всегда в нем присутствует собственно всплывание частиц. Основой для разделения является избирательное закрепление частиц на поверхности раздела фаз.

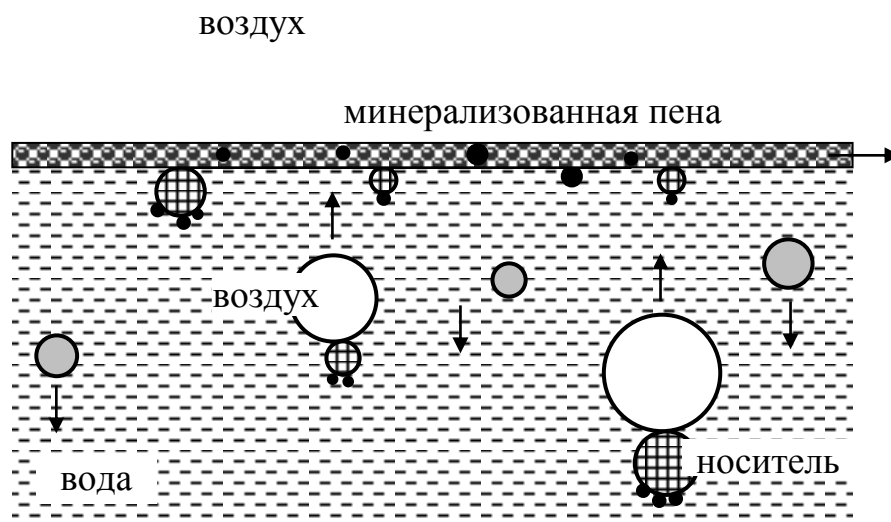


Рисунок 2.5. Схема флотации с носителем

Как следует из приведенных выше разновидностей процесса, не всегда в нем присутствует собственно всплывание частиц. Основой для разделения является избирательное закрепление частиц на поверхности раздела фаз. Такой метод сепарации применяется и в ряде других технологических процессов, которые можно отнести к флотационным: обогащение алмазов на жировых поверхностях; флотогравитация; закрепление частиц породы на капельках воды, находящихся в расплаве серы; закрепление частиц золота на поверхности ртути при амальгамировании; закрепление частиц пыли на капельках воды при гидрообеспыливании; закрепление тонких частиц на поверхности твердой фазы при сгущении с носителем, при селективной фильтрации и селективной флокуляции и др.

Обогащение алмазов на жировых поверхностях также относится к процессам, в которых частицы закрепляются на поверхности раздела фаз. Для ведения процесса используют шлюзы (желоба), на дно которых нанесен слой вязкого жира. При протекании пульпы, содержащей алмазы и пустую породу, алмазы закрепляются на поверхности жира, а порода сносится потоком пульпы. По истечении определенного времени подачу питания на шлюз прекращают, снимают минерализованный слой жира, нагревают его и отмывают жир растворителем. Полученный черновой алмазный концентрат обогащают специальными методами.

Флотогравитация нашла применение при доводке черновых касситеритовых (оловянных) и вольфрамитовых (вольфрамовых) концентратов. Оловянные и вольфрамовые руды в большинстве случаев содержат сульфиды цветных металлов и железа. При обогащении этих руд более дешевыми гравитационными методами в концентрат извлекаются и металлы с большим удельным весом, из-за чего гравитационные концентраты имеют низкое

содержание редких металлов, не соответствующее кондициям. Черновые концентраты обрабатываются реагентами для обеспечения флотуемости сульфидов и направляются на концентрационные столы. В таком случае флотирующиеся сульфиды плывут по поверхности воды, текущей по концентрационному столу, происходит пленочная флотация. Минералы, которые не флотируют, разделяются на столе в соответствии с их удельными весами гравитационным способом. Сочетание двух физических процессов дало название способу обогащения (рис. 2.6).

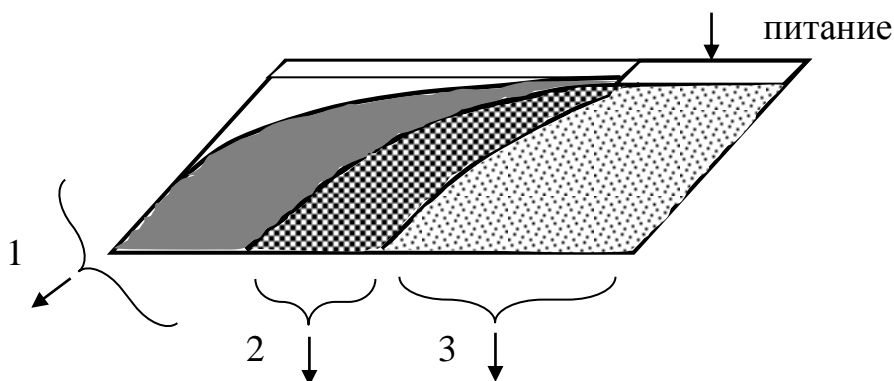


Рисунок 2.6. Схема разделения минералов при флотогравитации: 1 – нефлотирующие тяжелые минералы (вольфрамит); 2 – нефлотирующие легкие минералы (кварц, силикаты); 3 – флотирующие минералы (сульфиды)

Особенностью процесса является необходимость предварительного удаления тонких шламов из питания, крупность которого может достигать 3мм. Это вызвано тем, что тонкие частицы сносятся водой и теряются вместе с сульфидными продуктами. При перемешивании черновых концентратов с реагентами часть сульфидов образует с пузырьками воздуха более легкие гранулы, которые также уносятся потоком воды.

При **гидрообеспыливании** воздух или газ, содержащий тонкие частицы твердой фазы, продувается через аппарат, в котором диспергированы капельки воды в виде тумана. Твердые частицы закрепляются на капельках воды и оседают в приемнике, из аппарата выходит очищенный таким образом воздух.

Грануляционный процесс применяют для очистки серных концентратов от пустой породы. Для этого в предварительно обезвоженный флотационный концентрат добавляют растворимую соль CaCl_2 . Количество соли определяют из условия создания такой температуры кипения ее раствора, которая была бы выше температуры плавления серы, т.е. $>112^\circ\text{C}$. При нагревании сера расплавляется, а раствор соли при перемешивании образует капли в объеме расплава серы. Частицы породы, оставшиеся в серном концентрате, сталкиваясь

с каплями раствора соли, переходят внутрь капель и образуют породные гранулы. Гранулы затем отделяют от расплава серы.

Кроме перечисленных выше процессов флотация используется и в других технологиях в различных отраслях хозяйственной деятельности людей, т.к. в них тоже происходят аналогичные физические процессы. Флотация применяется в металлургии для разделения медно-никелевого фанштейна, при очистке сахара и виноградного сока от твердых примесей, при выделении бактерий из жидкой фазы, для разделения семян и т.п.

2.3 Свойства фаз, участвующих во флотационном процессе

2.3.1 Основные понятия о строении вещества

Учение о строении атома представляет его как сложную систему, состоящую из более мелких частиц [3,12]. Основная масса атома сосредоточена в его ядре, имеющем размер в 100 тыс. раз меньший, чем размер атома. Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. Протоны представляют собой устойчивые элементарные положительно заряженные частицы, нейтроны – неустойчивые электронейтральные частицы. Масса одного протона примерно равна массе одного нейтрона. Вокруг ядра располагается рыхлая электронная оболочка, величина заряда всех электронов которой равна заряду протонов ядра и имеет обратный знак. Общее количество электронов в атоме равно количеству протонов в ядре, поэтому атом электронейтрален.

Все химические процессы, в которых принимают участие атомы, происходят без участия ядра и связаны только с электронной оболочкой атома. Отсюда следует, что химическая энергия атомов связана с энергией электронов. Таким образом, для понимания взаимодействий веществ необходимо иметь представление об основных свойствах и особенностях поведения электронов.

Электрон является элементарной частицей, имеющей наименьший отрицательный электрический заряд. Электроны движутся вокруг ядра по орбитам и не поглощают и не излучают при этом энергию. Орбита, по которой движется электрон, является одним из наиболее вероятных его положений по отношению к ядру атома, но не единственным. При определенных условиях электрон может перейти с более отдаленной от ядра орбиты на более близкую, при этом атомом излучается энергия. Для перехода с более близкой орбиты на более далекую атом должен поглотить энергию. Исследованиями Планка установлено, что атомы поглощают или испускают лучистую энергию строго определенными по величине порциями, названными квантами.

Квант (от лат. quantum – «сколько») – неделимая порция какой-либо величины в физике. В основе понятия лежит представление о том, что некоторые физические величины могут принимать только определенные значения. Говорят, что физическая величина квантуется.

Поведение микрочастиц атома изучается квантовой (волновой) механикой, законы которой отличаются от законов классической физики. Согласно квантовой механике, энергия вращательного движения молекул и энергия колебаний атомов в молекуле могут принимать лишь дискретные значения. В квантовой механике доказывается, что микрочастицы имеют двойственную природу – им присущи как свойства частиц (корпускул), так и волновые свойства. Таким образом, электрон можно рассматривать как частицу с определенной массой, обладающую волновыми свойствами. Электрон, имея корпускулярно-волновые свойства, движется не по строго определенным орбитам, а как бы по всему объему атома, образуя электронное облако. Плотность этого облака в различных частях объема атома различна, что свидетельствует о большей или меньшей вероятности пребывания электрона в этом месте в данный момент времени.

Движение и состояние электрона характеризуется его энергией, которая принимает определенные, прерывные (дискретные) значения. При перемещении в пространстве электрон имеет три степени свободы и одну дополнительную степень свободы. Последняя обусловлена наличием у электрона собственного магнитного и механического моментов из-за вращения электрона вокруг своей оси. Эти четыре параметра полностью характеризуют энергетическое состояние электрона и называются *квантовыми числами*. Они могут принимать лишь определенные значения, как и энергия электрона.

Главное квантовое число n характеризует энергетический уровень электрона (его общий запас энергии).

Орбитальное квантовое число l характеризует энергетические состояния электрона данного уровня. Электроны одного энергетического уровня отличаются в энергетическом отношении друг от друга и группируются в подуровни. Следует отметить, что в одном энергетическом уровне в атоме число подуровней не превышает четырех.

Магнитное квантовое число m_l характеризует магнитный момент электрона и указывает на ориентацию электронного облака.

Спиновое квантовое число m_s характеризует внутреннее движение электрона – *спин*, связанное с собственным магнитным моментом электрона. Этот момент вызван движением электрона вокруг своей оси. Два электрона, которые имеют одинаковые значения квантовых чисел – главного, орбитального и магнитного, но с противоположным направлением спинов

называются спаренными. Аналогичные электроны, имеющие параллельные спины, называются неспаренными.

Распределение электронов по уровням, подуровням и энергетическим состояниям в структуре атома описывается тремя основными положениями: принципом Паули, принципом наименьшей энергии и правилом Гунда.

Принцип Паули заключается в том, что в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

Принцип наименьшей энергии говорит о том, что электроны занимают энергетические уровни в атоме в определенном порядке. В первую очередь заполняются наиболее низкие энергетические уровни. Более высокие уровни заполняются, когда не осталось свободных мест на более низких энергетических уровнях. Переход электронов происходит с одного подуровня на другой подуровень.

Правило Гунда описывает расположение электронов в энергетических ячейках в пределах одного подуровня.

Химические превращения и процессы характеризуются электронными переходами. Переход электронов всегда связан с энергетическими затратами. При отрыве электрона от атома атом превращается в положительно заряженный ион. Для отрыва электрона необходимо **затратить** энергию, которая называется *энергией (потенциалом) ионизации I* . Чем меньше значение энергии ионизации какого-либо элемента, тем сильнее атом этого элемента проявляет восстановительные свойства и тем сильнее выражен его металлический характер. Восстановительная способность химического элемента оценивается как способность отдавать электроны. Для отрыва от атома второго, третьего и последующих электронов необходимо затратить больше энергии, чем для отрыва первого электрона. Это связано с тем, что каждый последующий электрон отделяется не от нейтрального атома, а от положительного иона.

Способность нейтрального атома элемента присоединять электрон – окислительная способность – и превращаться в отрицательно заряженный ион оценивается количеством **выделяемой** при этом энергии. Эта энергия называется *энергией сродства к электрону E* и характеризует неметаллические свойства элемента.

После того, как атом отдал один электрон или несколько и превратился в положительно заряженный ион, этот ион приобретает окислительные свойства (способность присоединить электрон). Чем труднее оторвать электрон от нейтрального атома, тем более сильными окислительными свойствами обладает образовавшийся положительный ион.

Для характеристики свойств элементов часто используют величину, называемую *электроотрицательностью* \mathcal{E} , которая равна арифметической сумме величин энергии ионизации и энергии сродства к электрону:

$$\mathcal{E} = I + E.$$

Значения последних двух характеристик могут отличаться друг от друга даже для одного и того же элемента, т.к. на соотношение их величин влияют структура и устойчивость электронной оболочки атомов.

Для оценки упорядоченности в расположении структурных частиц вещества (молекул, атомов, ионов), в ориентации их магнитных и дипольных моментов и т.п. введены понятия *дальний и ближний порядок*. Упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными, называется *ближним порядком*, а упорядоченность, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях – *дальним порядком*.

В идеальном газе нет закономерности в расположении атомов, положение любого атома не зависит от положения остальных, т.е. нет ни ближнего, ни дальнего порядка. В жидкостях и аморфных твердых телах существует только ближний порядок – имеется некоторая закономерность в расположении соседних атомов. На больших расстояниях порядок исчезает, размывается и переходит в беспорядок. Таким образом, в жидкостях и аморфных телах дальний порядок отсутствует.

В кристаллах имеет место правильное чередование атомов на одних и тех же расстояниях друг от друга, которое повторяется для сколько угодно отдаленных атомов. Здесь существует и дальний и ближний порядок. Наличие дальнего и ближнего порядка в строении вещества обусловлено взаимодействием между частицами. У жидкостей эти параметры не совпадают и их значения зависят от хаотического движения молекул.

2.3.2 Основные виды связи между атомами и молекулами при их взаимодействии

В зависимости от величины различия в электроотрицательности атомов между атомами может возникать *ковалентная (атомная), полярная или ионная связь* [13, 14].

Ковалентная связь (от лат. со – общий, valens – имеющий силу) – химическая связь между двумя атомами, образованная одной или несколькими электронными парами. Ковалентная связь возникает при обобществлении

электронов, принадлежащих этим атомам. Число обобществленных электронных пар называется кратностью ковалентной связи. Для ковалентной связи характерна насыщенность и направленность в пространстве. Насыщенность означает, что с помощью одной электронной пары можно присоединить к данному атому только один другой атом. Направленность проявляется в том, что связи расположены под определенным углом друг к другу или вытянуты в одну линию.

При соединении двух атомов одного и того же элемента общая электронная пара располагается посередине между атомами. Когда возникает ковалентная связь между атомами различных элементов, электронная пара смещается в сторону атома, обладающего бóльшей электроотрицательностью. В этом случае электронное облако неравномерно распределено в поле ядер обоих атомов и электрические центры положительных и отрицательных зарядов атомов не совпадают. Такая связь называется ковалентной полярной связью или просто *полярной связью*.

Количественным выражением полярности связи является *дипольный момент* μ . Дипольный момент определяется как произведение заряда e на расстояние l между центрами положительных и отрицательных зарядов:

$$\mu = e l.$$

Дипольный момент является векторной величиной и имеет направление от отрицательного заряда к положительному. Дипольные моменты, возникающие внутри молекулы без внешнего воздействия, а только в зависимости от распределения в ней зарядов и ее структуры, называются *постоянными* или жесткими.

При взаимодействии атомов, один из которых имеет значительно большую электроотрицательность \mathcal{E} , смещение электронного облака может быть настолько большим, что электронная пара полностью переходит в поле ядра этого атома и он становится отрицательно заряженным ионом. Второй атом превращается в положительно заряженный ион. Разноименно заряженные ионы притягиваются друг к другу силами электростатического взаимодействия (кулоновскими силами). В таком случае возникает *ионная связь* (электровалентная) – химическая связь, обусловленная переносом валентных электронов с одного атома на другой и электростатическим (кулоновским) взаимодействием между ними. Ионная связь является крайним случаем взаимодействия атомов различных элементов, резко отличающихся своими химическими свойствами, поэтому число соединений с чисто ионной связью

невелико. Примером таких соединений могут служить соединения щелочных металлов (Na, K) с галоидами (F, Cl).

Между соединениями с чисто ионной связью (полярной ковалентной) и атомной (неполярной ковалентной) имеется большое количество соединений переходного типа – полярных молекул с полярной связью. Степень полярности определяется величиной дипольного момента. За единицу измерения дипольного момента принят дебай (D), равный 10^{-18} электростатических единиц (эл.-стат.ед.). Эта величина получена с учетом заряда электрона $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-стат.ед. и расстояния между ядрами в молекулах в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Дипольный момент для неполярных молекул равен нулю, т.к. $l = 0$. Считают, что дипольный момент полярных молекул лежит в интервале $0 < \mu < 4D$, а дипольный момент ионных молекул значителен и достигает $11D$.

При сближении атомов возникают силы притяжения между ядром первого атома и электронной оболочкой второго атома, и наоборот. Кроме того, появляются и силы отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов и их электронными оболочками. На определенном расстоянии между центрами ядер атомов наступает равновесие между силами притяжения и отталкивания. Это расстояние называется *длиной связи*.

Образование химической связи между атомами приводит к выделению некоторого количества энергии, которая называется *энергией связи*. По физическому смыслу эта энергия соответствует работе, которую необходимо произвести для разделения связанных друг с другом атомов (ионов, частиц).

Кроме химических сил связи, действующих между атомами и молекулами при химическом взаимодействии, возникают и *силы межмолекулярного взаимодействия*, имеющие физическую природу и называемые *силами Ван-дер-Ваальса*. Это взаимодействие электрически нейтральных молекул или атомов определяет существование жидкостей и молекулярных кристаллов, отличие реальных газов от идеальных и проявляется в различных физических явлениях. Молекулярное взаимодействие определяет многие свойства вещества, зависит от расстояния между молекулами и описывается потенциальной энергией взаимодействия $U(r)$, называемой потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

Впервые высказал предположение о существовании межмолекулярного взаимодействия голландский физик Я.Д. Ван-дер-Ваальс (1873 г.) [4]. Наиболее важной особенностью сил Ван-дер-Ваальса является то, что они имеют величину, на порядки меньшую, чем силы химической связи, проявляются на очень маленьком расстоянии (до 5 \AA) и быстро затухают с его повышением. Он предположил, что на малых расстояниях возникают силы притяжения (ориентационные, индукционные, дисперсионные) или отталкивания.

Отталкивание вызвано перекрытием электронных оболочек, т.е. действует на очень маленьких расстояниях между молекулами. При увеличении расстояния отталкивание может сменяться притяжением. Поэтому молекулы вещества стремятся располагаться на таких расстояниях, когда силы отталкивания и притяжения уравновешены (рис. 2.7). Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электрическую природу.

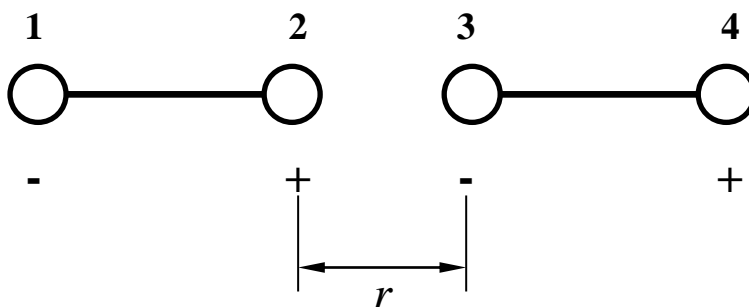


Рисунок 2.7. Взаимодействие молекул с постоянными диполями

Электрические диполи 1-2 и 3-4 притягиваются при таком расположении, т.к. разноименные заряды 2 и 3 взаимодействуют сильнее, находясь на небольшом расстоянии, чем одноименные заряды 1 и 3, а также 2 и 4, находящиеся на большем расстоянии друг от друга (рис. 2.7).

Силы притяжения слагаются из ориентационных, индукционных и дисперсионных.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, т.е. между молекулами, имеющими постоянный дипольный электрический момент. Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна, когда их дипольные моменты располагаются на одной линии и зависит от их взаимной ориентации (отсюда и название сил). Хаотическое тепловое движение постоянно меняет ориентацию полярных молекул, но среднее значение силы имеет конечное значение. Потенциальная энергия ориентации определяется как:

$$U_{op} = - \frac{2}{3} kT^{-1} \mu_1^2 \mu_2^2 r^{-6} ,$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, μ_1 и μ_2 – постоянные дипольные моменты молекул 1 и 2, соответственно, r – расстояние между молекулами.

Знак минус означает, что в результате приближения притягивающихся друг к другу молекул их общая свободная энергия уменьшается. Из формулы вытекает, что энергия ориентационного взаимодействия зависит от

температуры и снижается при ее повышении из-за активизации беспорядочного теплового движения молекул. Можно считать, что энергия ориентационного взаимодействия примерно пропорциональна r^{-6} .

Сила ориентационного взаимодействия F_{op} :

$$F_{op} = \partial U_{op} / \partial r \sim r^{-7} .$$

Отсюда следует, что сила ориентационного взаимодействия убывает с расстоянием значительно быстрее, чем сила взаимодействия заряженных частиц (кулоновская), которая примерно пропорциональна r^{-2} .

Индукционные (поляризационные) силы действуют между полярной и неполярной молекулами (также между полярными молекулами). При этом полярная молекула создает электрическое поле, которое поляризует другую молекулу – индуцирует в ней дипольный момент, исчезающий при удалении молекул друг от друга на расстояние, большее, чем действие сил Ван-дер-Ваальса. Индукционное взаимодействие не зависит от температуры. В этом случае потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия пропорциональна дипольному моменту полярной молекулы и поляризуемости второй молекулы:

$$U_{ind} = \mu_1 \alpha_2 r^{-6} ,$$

где α_2 – поляризуемость второй молекулы.

Сила индукционного взаимодействия F_{ind} :

$$F_{ind} = \partial U_{ind} / \partial r \sim r^{-7} .$$

Дисперсионное взаимодействие появляется из-за возникновения мгновенных дипольных моментов, вызванных сложным движением электронов относительно ядра в молекуле, хотя в целом дипольный момент неполярной молекулы равен нулю. Мгновенный дипольный момент создает электрическое поле, поляризующее соседние молекулы, что приводит к взаимодействию мгновенных диполей, существующих некоторое время. Название такого типа взаимодействия связано с тем, что дисперсия (рассеяние) света в веществе определяется теми же свойствами молекул.

Потенциальная энергия дисперсионного межмолекулярного взаимодействия:

$$U_{disc} = \alpha_1 \alpha_2 r^{-6} .$$

где α_1, α_2 – поляризуемости молекул 1 и 2.

Сила дисперсионного взаимодействия $F_{дисп}$:

$$F_{дисп} = \partial U_{дисп} / \partial r \sim r^{-7}.$$

Дисперсионные силы действуют между всеми молекулами и атомами и обычно превосходят по величине ориентационные и индукционные на несколько порядков, т.е. являются определяющими для сил межмолекулярного взаимодействия. Исключение составляют молекулы воды, имеющие высокий дипольный момент, при взаимодействии воды $F_{ор} > F_{дисп}$ в три раза.

Все три типа сил молекулярного взаимодействия одинаково резко убывают при увеличении расстояния.

Силы отталкивания действуют между молекулами на очень маленьких расстояниях, когда соприкасаются заполненные электронные оболочки атомов, входящих в состав молекул. В соответствии с принципом Паули проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга не может иметь места. Силы отталкивания в большей мере, чем силы притяжения зависят от индивидуальных особенностей молекул. Потенциальная энергия сил отталкивания растет при уменьшении расстояния по зависимости:

$$U_{от} \sim r^{-12}.$$

Соответственно силы отталкивания:

$$F_{от} \sim r^{-13}.$$

При учете того, что $U(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$, а также убыли потенциальной энергии притяжения при уменьшении расстояния пропорционально r^{-6} и росте потенциальной энергии отталкивания пропорционально r^{-12} , получена зависимость $U = f(r)$, приведенная на рис. 2.8. Здесь обозначено: r_{min} – минимальное возможное расстояние между неподвижными молекулами, E – глубина потенциальной ямы, определяющая энергию связи молекул.

Потенциальная энергия взаимодействия молекул минимальна на расстоянии, при котором взаимодействие равно нулю.

Силы Ван-дер-Ваальса проявляются во всех агрегатных состояниях вещества, наиболее сильно – в твердых телах; играют важную роль в таких процессах, как физическая адсорбция, адгезия, диффузия и поверхностных явлениях.

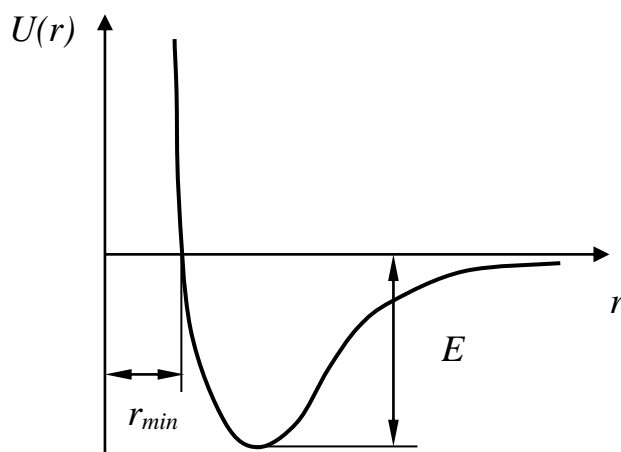


Рисунок 2.8. Зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия $U(r)$ от расстояния между молекулами r

Кроме описанных выше видов связи атомов и молекул различных веществ имеет место еще один вид связи — *координационная связь*, которая чаще осуществляется при образовании комплексных (координационных) соединений. Комплексные соединения имеют в молекуле центральный атом (обычно металл), окруженный определенным числом других ионов или молекул. Центральный атом комплексного соединения называется комплексообразователем. Атомы или молекулы, находящиеся в прочной (неионогенной) связи с ним, образуют *внутреннюю сферу* комплексного соединения. Эта сфера обладает устойчивостью в растворе и имеет заряд, равный сумме зарядов центрального атома и присоединенных групп. Все соединение может не иметь заряда, быть комплексным катионом, заряженным положительно, или анионом, заряженным отрицательно, в зависимости от суммы зарядов центрального атома и окружающих его ионов и молекул. Число атомов или молекул во внутренней сфере комплексного соединения называется *координационным числом*. Кроме внутренней сферы вокруг атома-комплексообразователя формируется *внешняя сфера*, которую образуют ионогенно связанные с ним ионы.

Комплексные соединения являются электролитами и в растворе сразу же диссоциируют (распадаются) на комплексный ион и на ионы внешней сферы. Сами комплексные ионы обладают ограниченной устойчивостью в растворе. Устойчивость комплексного соединения в растворе зависит от характера и прочности связи центрального иона другими ионами, которая определяется природой центрального атома, степенью его окисления, размером и структурой его электронных оболочек, а также природой взаимодействующих с ним остальных ионов. Устойчивость комплексного соединения тем выше, чем меньше радиус иона-комплексообразователя и чем выше его заряд.

В соединениях кроме обычных ковалентных связей возникают донорно-акцепторные (координационные) связи. *Донорно-акцепторная связь* – химическая связь между атомами, молекулами, радикалами, обычно не имеющими неспаренных электронов. В связи участвует пара электронов, принадлежащих одному и тому же атому, который называется донором. Атом, к которому переходят электроны, называется акцептором. Донор имеет свободную неподеленную пару электронов, становящейся общей при образовании связи. Когда донорно-акцепторная связь уже образована, она практически не отличается от ковалентной связи.

Большое значение среди различных видов связи атомов и молекул имеет *водородная связь (Н-связь)*. Водородная связь – тип связи, промежуточный между ковалентной химической связью и невалентным межатомным взаимодействием, в которой участвует атом водорода, присоединенный к другому атому. Эта связь осуществляется с участием атома водорода, расположенного либо между молекулами, либо между атомами внутри молекулы. Водородная связь обусловлена особенностями строения атома водорода, который имеет только один электрон. Отдавая единственный электрон, атом водорода лишается электронного облака и превращается в протон. Протон водорода может притягиваться к электронным облакам других элементов легче, чем ионы элементов, окруженные электронными облаками.

Энергия Н-связи ниже по сравнению с другими видами химических связей, что придает ей специфические свойства. На основе Н-связи образуются молекулярные агрегаты, называемые *ассоциатами*. Процесс их образования носит название *ассоциации*.

Н-связи делят на межмолекулярные и внутримолекулярные. *Межмолекулярные связи Н-связи* приводят к образованию цепей, колец и пространственных сеток молекул одного и того же или различных соединений. Такие структуры с большим числом Н-связей существуют в кристаллах, спиртах, в воде и многих других органических и неорганических соединениях.

Наибольшее распространение имеет *внутримолекулярная Н-связь* – связь между двумя группами внутри одной и той же молекулы. Образование Н-связи в растворе или чистом веществе изменяет многие его физические и химические свойства: размеры, массу, форму частиц, расположение отдельных атомов, изменение частоты в ИК-спектрах, температуры плавления и кипения, растворимости, электропроводности и т.д. Теоретическими исследованиями Н-связи предполагается, что она имеет не только электростатическую (ионную) природу, но и донорно-акцепторную. При взаимодействии атома водорода с атомами 1 и 2 возникает как электростатическое их взаимодействие, так и донорно-акцепторное. Атом водорода является акцептором электрона, атом 2 –

отдает электрон (донор). Считается, что возможен значительный сдвиг электронного облака от водорода к атому 1 (поляризация), который будет способствовать образованию комплекса из атома 1, водорода и атома 2.

Водородная связь приобретает большое значение во флотационных процессах, т.к. разделение минеральных частиц происходит в воде, имеющей большое число водородных связей между собственными молекулами с образованием пространственных структур. Кроме того, во многих случаях происходит взаимодействие поверхности минералов с реагентами с преобладанием водородных связей. Особую роль имеет водородная связь при флотации углей, на поверхности которых образуются соединения реагентов с углеродом через кислород, имеющийся в структуре сложной органической молекулы угля.

Изложенные выше некоторые вопросы физики строения вещества имеют значение для научно обоснованного выбора эффективных и устойчиво закрепляющихся на минеральной поверхности реагентов, молекулы которых взаимодействуют при этом не только с поверхностью минералов, но и между собой.

2.3.3 Свойства твердой фазы

Большинство минералов, встречающихся в природе, имеет кристаллическое строение вещества [4, 9]. Наиболее значительной особенностью, отличающей кристаллы, является упорядоченное расположение частиц, периодически повторяющееся в трех измерениях и называемое *кристаллической решеткой*.

Различные виды строения кристаллических решеток были систематизированы из геометрических соображений и разбиты на 14 основных типов [3]. Эти типы носят название решеток Браве по имени их исследователя. По этой классификации решетки построены в соответствии с закономерно расположенными в пространстве точками (узлами) решетки и представляют собой повторяющиеся элементарные параллелепипеды (параллелоэдры). Пространственная решетка разбивается на равные элементарные ячейки путем проведения прямых линий и плоскостей через узлы. Типы ячеек отличаются между собой длиной ребер a , b , c и углами между ними α , β , γ . Решетки Браве делятся на четыре основных типа (рис. 2.9).

Первый тип – примитивная решетка – узлы расположены только в вершинах параллелепипеда, второй – базоцентрированная – кроме узлов в вершинах имеются еще по узлу в центре двух противоположных граней.

Третий тип – объемноцентрированная – в центре ячейки примитивного типа расположен узел. И четвертый тип – гранецентрированная – в ячейке примитивного типа с узлами в вершинах параллелепипеда добавляется по одному узлу в центре каждой грани.

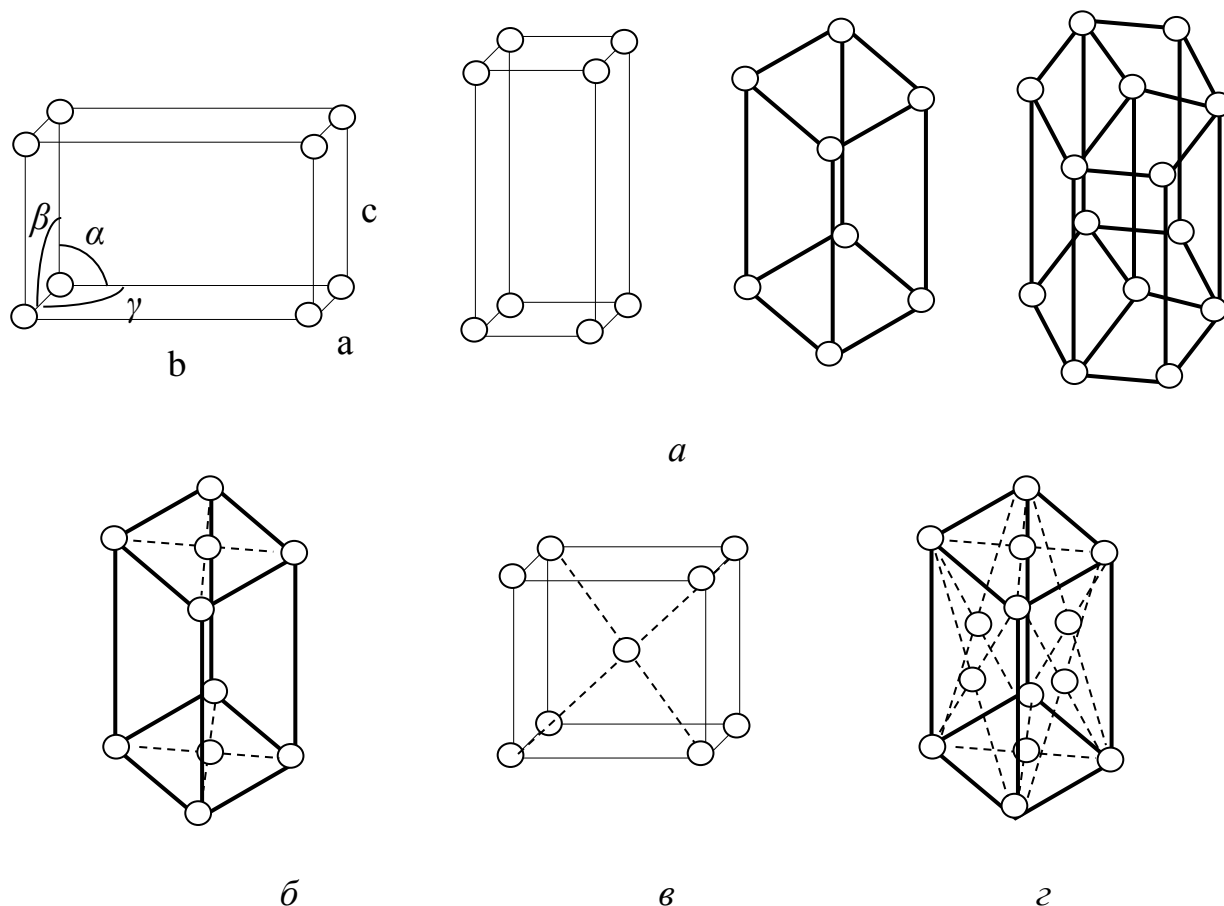


Рисунок 2.9. Некоторые виды решеток Браве:
 a – примитивные; b – базоцентрированная;
 v – объемноцентрированная; g – гранецентрированная

Строение кристаллических решеток обуславливает *анизотропию* кристаллов, т.е. различие свойств в разных направлениях.

В кристаллической решетке каждый атом (узел решетки) может принадлежать одновременно нескольким элементарным ячейкам. В кристаллохимии имеется понятие *координационного числа*, которое равно числу ближайших к данному атому соседних атомов в кристаллической решетке или молекул в молекулярных кристаллах. При соединении центров этих ближайших соседей прямыми линиями получается плоская фигура или многогранник, называемый координационным. Значение координационного числа колеблется от 2 до 14.

Структура кристаллической решетки минерала будет устойчивой в случае, когда каждый ион соприкасается с ионами противоположного знака.

В физике твердого тела принята классификация кристаллов (твердых тел) по типу связи на металлические (Na, Al, Cu, Ag, Zn, Fe и др.), ионные (NaCl, MgO и др.), ковалентные (C, Si и др.) и молекулярные (кристаллы органических веществ).

Для металлических кристаллов характерна металлическая связь с помощью электронного газа. Ионные кристаллы представляют собой правильно чередующиеся положительные и отрицательные ионы, между которыми действуют силы притяжения и отталкивания, определяющие расстояние между ионами и условие равновесия. Соединения, в которых связи элементов образованы спаренными электронами, относятся к ковалентным кристаллам. В молекулярных кристаллах определяющими являются силы Ван-дер-Ваальса.

Между элементами одного и того же кристалла могут существовать как различные по типу связи, так и одинаковые. Чаще внутри молекулы действуют силы ковалентной связи, а между молекулами – более слабые силы Ван-дер-Ваальса.

Кристаллические структуры делят на четыре класса: плотно упакованные, каркасные, слоистые и цепочечные [3]. Плотно упакованные структуры типичны для металлов и характеризуются отсутствием пустот и промежутков, кроме промежутков между соприкасающимися атомами или ионами. В каркасных структурах преобладают прочные связи между элементами кристаллической решетки и имеются крупные пустоты. Каркасной структурой обладают алмаз, кварц, сфалерит. Слоистые структуры имеют элементы, прочно связанные между собой в одной плоскости. Совокупности таких плоскостей связаны в пространстве с другими аналогичными плоскостными образованиями слабыми молекулярными связями. Графит, тальк, слюда являются типичными представителями минералов со слоистой структурой. Для минералов, имеющих цепочечную структуру, характерно наличие прочной связи между элементами в линейном направлении и слабой молекулярной связи между совокупностями линейных элементов.

Наличие дальнего порядка в расположении молекул (атомов) в твердых телах означает, что между элементами вещества имеются определенные расстояния, строгая симметрия в расположении частиц и возможность описания симметрии в виде пространственной решетки. Например, для кубической гранецентрированной решетки (рис. 2.10, а) имеет место центральный атом *J*, связанный с соседними атомами, расположенными на вершинах граней и в центре каждой грани (показаны серым цветом). Кубическую гранецентрированную решетку можно разбить на восемь элементарных кубов *A, B, C, D, E, F, G, H*. На рис. 2.10, б показан фрагмент из

четырёх элементарных кубов, условно раздвинутых, вершины которых соединены центральным атомом J . Если принять узел решетки J за начальный, то ближайшими к нему атомами будут те, которые находятся в центрах граней элементарных кубов: атом 1 куба A , атом 1 куба B , атом 1 куба D и 1 куба C . Вокруг центрального атома можно описать сферическую поверхность радиусом R_1 , проекция которой на плоскость имеет вид окружности (рис. 2.10, б).

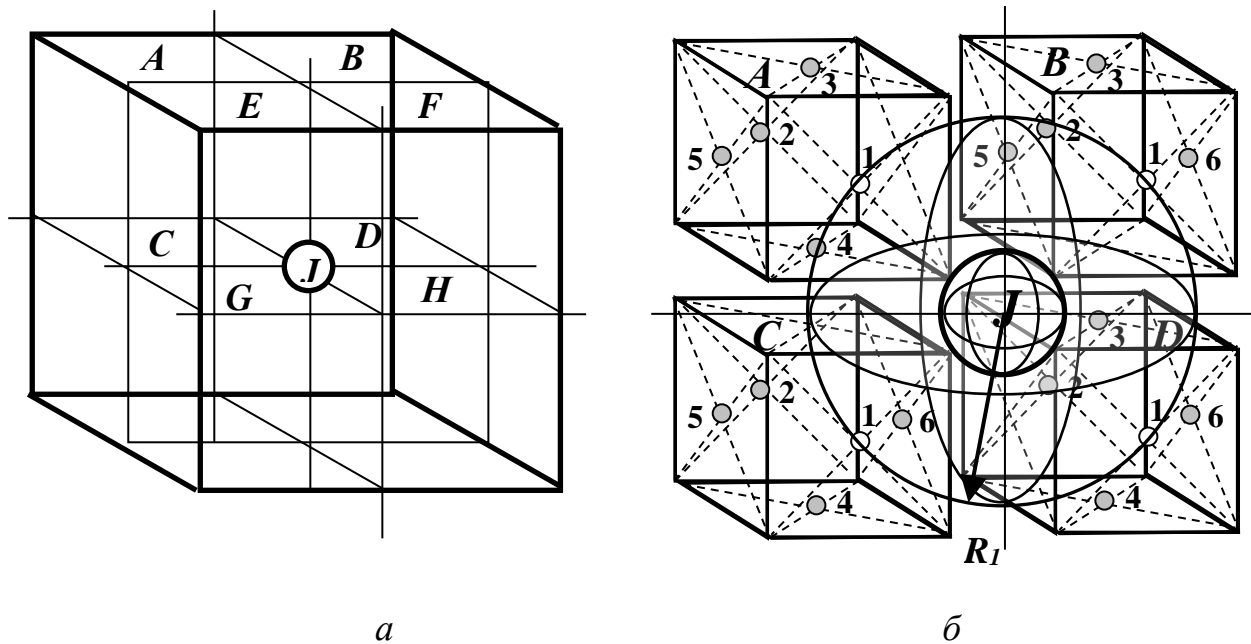


Рисунок 2.10. Пример для определения функции радиального распределения

На этой сферической поверхности находится четыре атома номер 1 кубов A , B , D и C (показаны на рис. 2.10, б). Столько же атомов лежат на этой поверхности в двух плоскостях, перпендикулярных к плоскости рисунка в горизонтальном и вертикальном направлениях. Поскольку имеется три измерения, всего на сферической поверхности радиусом R_1 будет располагаться двенадцать атомов. Аналогично можно найти другие сферические поверхности с радиусами R_2 , R_3 и т.д., на каждой из которых будет располагаться определенное число атомов. Эти зависимости получены с помощью функции радиального распределения. Для твердых кристаллов найдены численные значения радиального распределения атомов в зависимости от типа кристаллической решетки и расстояния между атомами.

Расположение атомов в кристалле в идеальном порядке соответствует минимуму свободной энергии. Однако, существующие в природе кристаллы идеальными не являются и имеют дефекты структуры и неоднородную поверхность.

При добыче и подготовке полезных ископаемых к обогащению происходит разрушение структуры минералов. На поверхности частиц появляются ненасыщенные связи различного характера. От вида таких связей зависит взаимодействие поверхности минерала с газами воздуха, с водой и реагентами. На поверхности гидрофильных минералов преобладают ненасыщенные ионные или атомные связи, поэтому такая поверхность активно взаимодействует с водой и хорошо смачивается.

Когда на поверхности минералов больше слабых молекулярных сил связи, минерал меньше взаимодействует с водой, плохо смачивается, является гидрофобным.

Атомы кристаллической решетки на разных гранях кристалла, имеют разные уровни свободной поверхностной энергии [1, 15]. Поэтому способность адсорбировать из раствора разные соединения различна (рис. 2.11).

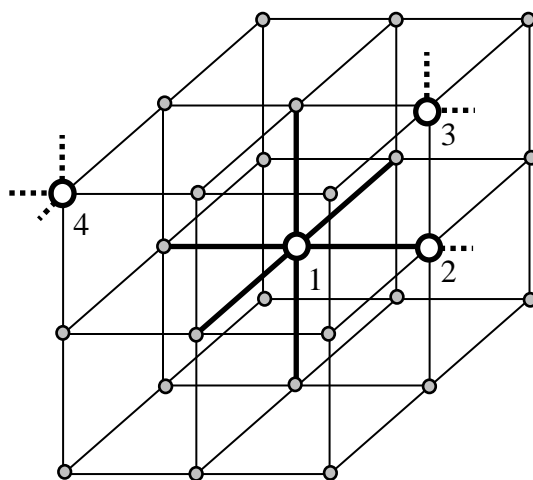


Рисунок 2.11. Степень насыщенности связей атомов идеальной кристаллической решетки

Атом или ион 1, расположенный внутри кристалла, затрачивает все свои связи на взаимодействие с соседними атомами и находится в состоянии равновесия. Атом 2 на поверхности грани имеет одну ненасыщенную связь (показана пунктиром), атом 3 – на ребре грани – две, а атом 4 – на вершине кристалла – три ненасыщенные связи. Поэтому атомы 1-4 обладают разной способностью к взаимодействию с водой и реагентами.

Для того, чтобы атомы 2-4 находились в состоянии равновесия в несимметричном силовом поле, частицы кристалла вблизи от поверхности должны располагаться иначе, чем внутри кристалла. Такие поверхностные частицы кристалла образуют его *поверхностный слой*.

Толщина поверхностного слоя равна расстоянию, на котором еще заметно взаимодействие частиц. Силы взаимодействия между частицами кристалла быстро уменьшаются при увеличении расстояния. Принято, что расстояние между частицами в кристалле не превышает 10^{-8} см. В этих пределах и принимают толщину поверхностного слоя частиц. Частицы поверхностного слоя имеют больший запас потенциальной энергии, чем частицы, находящиеся внутри кристалла. Этот избыток энергии, отнесенный к величине поверхности, и является свободной поверхностной энергией.

Таким образом, минеральная поверхность имеет энергетическую неравноценность. В первую очередь взаимодействие с водой и реагентами начинается на самых активных участках поверхности кристалла, где больше ненасыщенных связей.

Поверхностный слой является более плотным по сравнению с внутренними слоями, что обусловлено наличием свободной поверхностной энергии. Повышенная плотность приводит к возникновению внутренних деформаций кристалла, которые могут вызывать появление поверхностных трещин.

Неоднородность поверхности минеральных частиц может иметь макро- и микрохарактер. К макроскопическим неоднородностям относятся неоднородности, связанные с микрорельефом поверхности. Сюда относятся выступы, впадины, углы, ребра, поры и трещины. Микроскопические неоднородности возникают в результате отклонения в строении реальных кристаллов от идеализированных и называются *дефектами кристаллической решетки*. При этом имеют место вкрапления других минералов и изоморфные замещения атомов решетки. *Изоморфными* называются такие вещества, атомы или ионы которых могут взаимно замещаться в кристаллических решетках, образуя твердые растворы. Обязательным условием является близость размеров ионов, атомов или групп ионов и равенство зарядов.

Наиболее часто в реальных кристаллах возникают дефекты, связанные с тепловыми колебаниями атомов решетки при подводе тепла. Такие дефекты называются *тепловыми дефектами*. При этом атомы совершают колебания относительно своих равновесных положений в узлах решетки.

Кроме тепловых колебаний относительно среднего положения атомы в решетке могут переходить из одного узла решетки в другой. Это явление носит название *диффузии*. Атомы движутся прыжками из одного положения в решетке в другое. При небольших температурах диффузионные процессы в реальных кристаллах значительно замедлены. Диффузия происходит при наличии разности концентраций (градиента концентрации), стремясь выровнять эту разность. Перераспределяя вещества, система стремится выровнять

локальные разности термодинамических потенциалов и приблизиться к термодинамическому равновесию. Перемещение собственных частиц в твердом теле называется *самодиффузией*.

Основные типы точечных дефектов решетки показаны на рис. 2.12. При испарении или выходе на поверхность атомы могут вовсе покинуть кристалл – в решетке остаются пустоты или вакансии, называемые дефектами Шоттки (рис. 2.12, *а*). При значительных колебаниях атомов в узлах решетки, они могут выходить из узлов решетки в междуузлия. Такой дефект называется дефектом Френкеля (рис. 2.12, *б*). Эти дефекты участвуют в тепловом движении и перемещаются внутри кристалла. Наличие дефектов облегчает диффузию примесей в кристаллах. Атомы примесей совершают скачки из одного узла решетки в другой, которые облегчаются при возникновении промежуточных незанятых узлов или междуузельных вакансий. Кроме дефектов, вызванных перемещением собственных атомов, имеют место и дефекты от примесных атомов. При этом чужеродный атом может находиться между узлами (рис. 2.12, *в*) или замещать собственный атом решетки (рис. 2.12, *г*). В узле решетки могут располагаться не только атомы, но и ионы, имеющие аномальный заряд (рис. 2.12, *д*). Такие дефекты приводят к нарушению распределения зарядов по сравнению с идеальными кристаллами и носят название электронных дефектов.

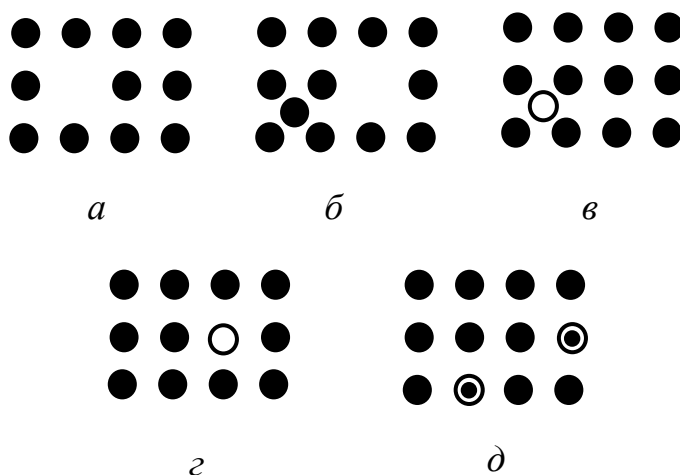


Рисунок 2.12. Точечные дефекты кристаллической решетки минералов:
а – дефект Шоттки; *б* – дефект Френкеля; *в* – чужеродный атом между узлами;
г – чужеродный атом в узле; *д* – ион с аномальным зарядом в узле решетки

Присутствие примесей может изменять физические и химические свойства кристаллов.

Кроме точечных дефектов в кристаллах существуют линейные дефекты, соответствующие смещению не отдельных атомов, а целых рядов их. Такие дефекты называются *дислокациями* и возникают под действием механических и

термических напряжений. Основными видами дислокаций являются краевые и винтовые (рис. 2.13).

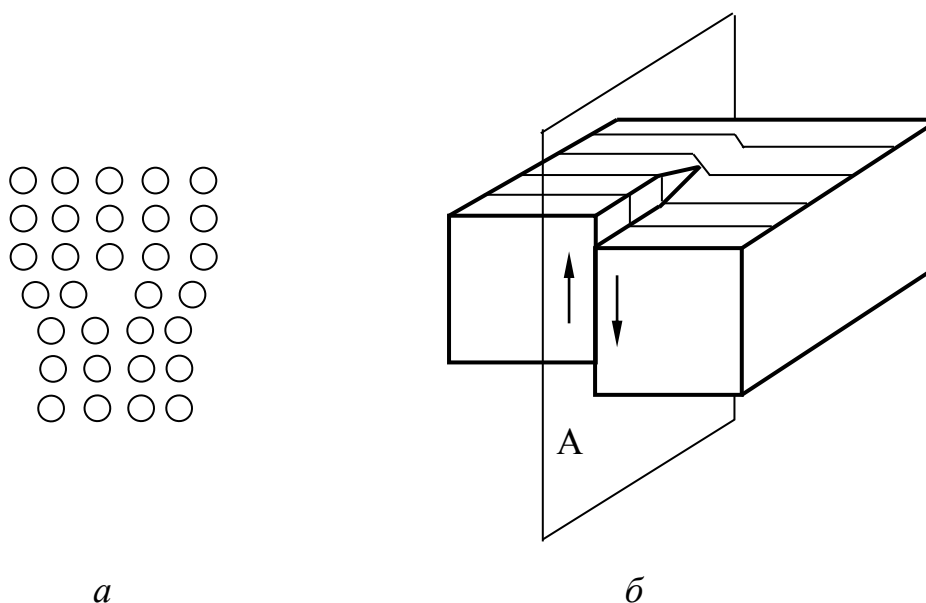


Рисунок 2.13. Краевая (а) и винтовая (б) дислокации в кристаллах

Краевая дислокация (рис. 2.13, а) представляет собой незавершенную атомную плоскость, характеризуется значительным искажением идеальной структуры кристалла. Наибольшее искажение сосредоточено вблизи нижнего края незавершенной (лишней) полуплоскости атомов.

Винтовую дислокацию (рис. 2.13, б) можно представить следующим образом. Имеется вертикальная плоскость А и кристалл разрезан в этой плоскости. При этом каждая из его частей сдвинута вдоль этой плоскости на одно межатомное расстояние, но вниз сдвинута не вся, а только передняя часть правой половины кристалла. На поверхности кристалла образуется ступенька, на месте которой при дальнейшем росте кристалла формируется спиральный (винтовой) нарост.

В области дислокаций происходит снижение потенциальной энергии решетки, что приводит к диффузии в эту область и концентрации здесь различных примесей, которые изменяют электронное состояние решетки. Примеси играют большую роль при взаимодействии минералов с реагентами и другими компонентами жидкой фазы флотационной пульпы.

Значительная часть минералов обладает полупроводниковыми свойствами, что также имеет значение для флотации.

Известно, что поверхностная энергия различных граней кристалла различна и свойства поверхностного слоя в разных направлениях также отличаются. В минералогии способность кристаллов раскалываться по определенным плоскостям называют *спайностью*.

Плоскость спайности совпадает с плоскостью в кристалле, для которой поверхностная энергия минимальна вследствие наличия небольших сил сцепления между частицами кристалла. Соответственно и расход энергии на разрушение кристалла по плоскости спайности гораздо меньше, чем по другим плоскостям. Поэтому вероятность разрушения минералов по плоскостям спайности наиболее высокая.

На отдельных участках поверхности кристалла могут быть стехиометрические избытки металла или металлоида, т.е. не совпадающие с химической формулой минерала (рис. 2.14).

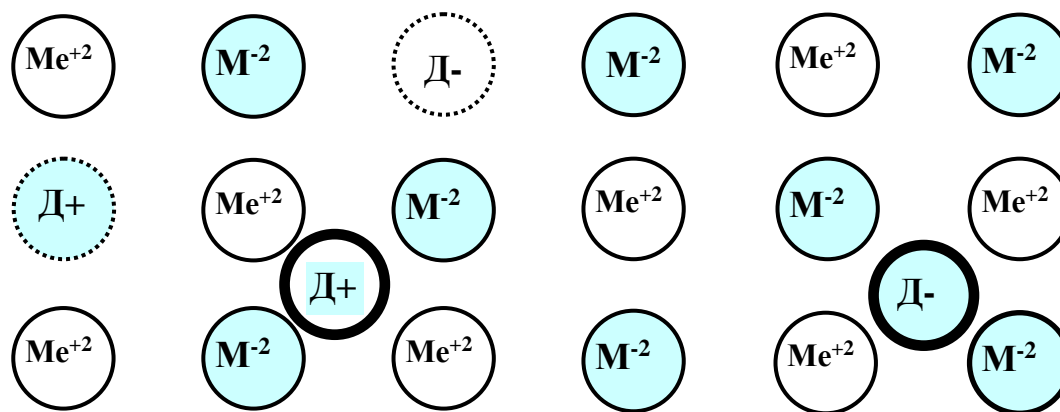


Рисунок 2.14. Стехиометрические избытки в кристаллической решетке

Междуузловые ионы металла Me (жирная линия) и пустые металлоидные узлы M (пунктирная линия) являются дефектами со знаком плюс (D+). Это места наиболее благоприятные для закрепления анионов реагента, имеющих отрицательный знак заряда. Междуузловые ионы металлоида M и пустые металлические узлы Me – это дефекты со знаком минус (D-). Здесь закрепление аниона реагента маловероятно.

Кроме перечисленных видов неоднородности структуры реальных кристаллов различают еще и *мозаично-блочную структуру* кристалла.

Она проявляется в том, что обычно любой кристалл не является монолитом, а состоит из совокупности многочисленных и часто дезориентированных друг относительно друга более мелких блоков, имеющих микронные размеры. Каждое из этих образований само по себе может быть совершенным кристаллом. Мозаичная структура также влияет на разную степень активности поверхности различных участков минеральных частиц (кристалла).

2.3.4 Свойства жидкого состояния вещества

Процессы флотационного разделения минералов происходят в жидкой фазе, в большинстве случаев разделительной средой является вода. Но этим роль воды при флотации не ограничивается. Вода как вещество, жидкость имеет целый ряд специфических свойств, оказывающих большое влияние на результаты флотации.

Кроме воды во флотационной пульпе в качестве жидкостей присутствуют реагенты, которые также имеют свои особые свойства. В первую очередь это относится к таким реагентам как жидкие углеводороды, зачастую представляющие собой смесь нескольких органических веществ сложного состава и строения молекул.

Порядок расположения частиц и энергия их взаимодействия в газах, жидкостях и реальных кристаллах отличаются. Для газов характерна хаотичность в расположении частиц, практически отсутствует взаимодействие между ними. В жидкостях существует ближний порядок в расположении частиц при незначительном их взаимодействии, при этом порядок в одном месте никак не влияет на порядок в другом месте. В реальных кристаллах имеют место ближний и дальний порядок (они совпадают) в расположении частиц и значительные силы взаимодействия между ними.

Современная теория жидкого состояния рассматривает жидкость, как вещество более близкое по свойствам к твердому состоянию, чем к газообразному. Особенно приближаются свойства жидкостей к свойствам твердых тел при температурах, близких к точке кристаллизации. Исследованиями установлено, что расположение частиц в жидкостях не такое беспорядочное, как в газах, и характеризуется наличием ближнего порядка, т.е. имеется порядок того же типа, как и в кристаллических телах. Когда в кристаллическом теле атомы располагаются, как шарики одинаковой величины, сжатые со всех сторон и окруженные 12-ю соседями, то подобное расположение встречается и в жидкости. Например, во льду каждая молекула воды окружена четырьмя молекулами, и в жидкой воде наблюдается аналогичное расположение.

Для жидкостей мерой ближнего порядка служит координационное число, которое в данном случае может принимать и дробные значения, т.к. является величиной статистической. Под координационным числом атома жидкости понимают среднее число атомов, находящихся от рассматриваемого атома на расстояниях, не выходящих за пределы определенной области, которую называют *областью ближней координации*. Координационное число молекул

(атомов) жидкости связано с их скачкообразными перемещениями, вызванными самодиффузией. По тому, насколько координационное число жидкости близко по значению к координационному числу кристалла, судят о близости структуры жидкости к структуре кристалла.

В отличие от твердых тел со сплошной кристаллической решеткой, в жидкостях правильное расположение ограничивается небольшими участками из десятков и сотен молекул. При этом молекулы на короткое время группируются в правильную кристаллическую решетку, которая затем разрушается и возникает снова в другом месте. Это правильное расположение постепенно нарушается и исчезает на расстояниях 10 - 20 Å. Таким образом, не теряя своей подвижности, молекулы в каждый данный момент более или менее полно ориентированы и объем жидкости заполнен многочисленными, кратковременно существующими участками, имитирующими кристаллическую решетку.

В жидкостях атомы имеют высокую подвижность и их нахождение в том или другом положении описывается определенной вероятностью. Здесь имеет место тепловое движение частиц, которое складывается из колебаний их около некоторых временных положений равновесия и скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в другое. Колебательное движение молекул (атомов) жидкости определяет расстояния между частицами. При невысоких температурах молекулы жидкости колеблются при одновременном вращении. Это движение характеризуется качаниями с вращением около равновесных положений, зависящих от действия окружающих молекул. Время, в течение которого равновесная ориентация остается неизменной, значительно по сравнению с периодом вращательных качаний.

При скачкообразном изменении равновесных положений центр тяжести молекул перемещается на очень малые расстояния (порядка 10^{-8} см), поступательное движение молекул жидкости имеет характер броуновского или диффузионного. Однако исследования жидкостей рентгеновскими лучами показали, что в небольших областях существует определенный молекулярный порядок. Отсутствие дальнего порядка делает жидкость аморфной, изотропной.

Среди жидкостей выделяют *жидкие кристаллы*, которые характеризуются структурой, промежуточной между жидкостями и твердыми кристаллами и обладают свойствами жидкости и кристалла одновременно. Такое состояние вещества называют *мезоморфным*, оно является самостоятельным термодинамическим состоянием жидкости. Жидкие кристаллы отличаются своими оптическими, электрическими, магнитными и другими свойствами от жидкостей в их обычном состоянии. Вещество может находиться в жидкокристаллическом состоянии только в определенном

интервале температур, разным для разных веществ. Жидкие кристаллы образуются на основе органических соединений, имеющих удлиненную форму молекул, при определенных условиях. Склонность к образованию жидких кристаллов имеют и соединения ароматического ряда, среди которых характерны бензольные кольца с замещенным атомом водорода в определенном положении. Молекулы с разветвленными цепями образуют жидкие кристаллы значительно реже.

Жидкокристаллическое состояние делят на два класса: смектическое и нематическое (от слов *смекта* – мыло и *нема* – нить). При смектическом состоянии имеются легко скользящие относительно друг друга слои, образованные молекулами палочкообразной формы. Такое состояние имеют многие мыла – соли жирных органических кислот. Для нематического состояния характерны тонкие, подвижные нити и ориентация молекул в определенном направлении. Оба состояния отличаются упорядоченностью молекул, промежуточной между упорядоченностью в кристаллах и аморфных веществах (рис. 2.15).

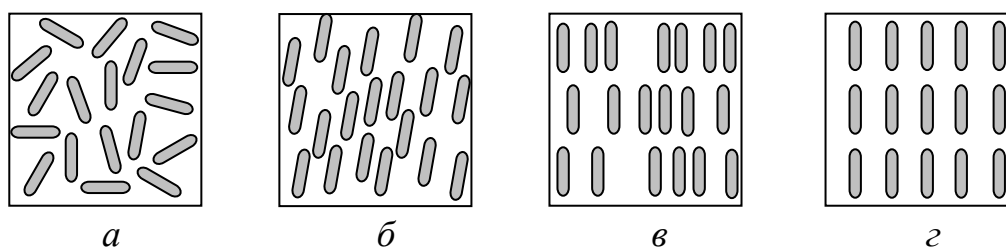


Рисунок 2.15. Ориентация молекул в кристаллах:

а – изотропный расплав, *б* – нематический жидкий кристалл,
в – смектический жидкий кристалл, *г* – твердый кристалл

В нематическом состоянии центры тяжести удлиненных молекул расположены беспорядочно, но оси молекул ориентированы в определенном направлении (рис. 2.15, *б*). В смектическом жидком кристалле центры тяжести удлиненных молекул располагаются на плоскостях, находящихся на равных расстояниях друг от друга (рис. 2.15, *в*). Общей чертой жидких кристаллов является параллельная позиция их молекул по отношению друг к другу.

Свойства жидких кристаллов необходимо учитывать при флотации минералов с применением аполярных углеводородов, а также при воздействии ультразвука на эти вещества в процессе эмульгирования.

Данные исследований подтверждают, что жидкости по своей структурной характеристике приближаются при определенных условиях к твердым кристаллам и имеют в некотором виде основные черты кристаллического состояния.

2.3.5 Свойства воды

Среди многих жидкостей вода занимает особое место в связи целым рядом свойств, отличных от свойств жидкой фазы вещества. Ближний порядок в расположении молекул у воды выражен сильнее, чем у других жидкостей. Силы ориентационного взаимодействия молекул воды превышают силы дисперсионного примерно в три раза. В области высоких температур вода имеет свойства, приближающиеся к свойствам газов, в области низких и при малых удельных объемах – к свойствам твердых тел. В этом случае строение воды называют квазикристаллическим.

Присутствие воды часто резко изменяет скорость и направление многих химических процессов. Так, например, известно, что кислород воздуха вызывает коррозию железа при сравнительно низких температурах только в присутствии капельно-жидкой воды. В небольших количествах вода может быть катализатором ряда химических реакций. Известно действие воды в ходе реакций гидролиза, а также способность вызывать диссоциацию многих соединений на ионы с их последующей гидратацией.

Еще одной особенностью воды является то, что при диссоциации образуются не гидроксильные ионы OH^- и водородные ионы H^+ , а ионы OH^- и ионы гидроксония H_3O^+ , что подтверждается экспериментальными данными. Это обусловлено тем, что ион H^+ представляет собой протон без электронной оболочки, создающий сильное электрическое поле при очень малом объеме. Самостоятельно протон H^+ в растворе существовать не может. За счет наличия такого сильного поля к иону H^+ притягивается молекула воды H_2O с образованием иона гидроксония H_3O^+ .

Будучи типичной жидкостью, вода обладает многими аномальными свойствами. Исследованиями Дж. Бернала и Р. Фаулера установлено, что при высокой температуре вода имеет структуру плотной упаковки. При приближении к температуре замерзания эта структура постепенно переходит в структуру кварца, преобладающую при комнатной температуре. Вблизи температуры плавления структура воды совпадает со структурой льда. Разные плотности и энергетические свойства этих решеток объясняют изменение физических свойств воды с температурой. Например, плавление льда сопровождается его сжатием, а не расширением, как это имеет место для большинства веществ. При повышении температуры от 0° до 4°C плотность воды увеличивается, и только при нагревании выше этой температуры начинает снижаться. По современным представлениям все эти свойства связаны со структурой молекул воды.

В молекуле воды три ядра образуют равнобедренный треугольник с двумя ядрами водорода (протонами) в основании (рис. 2.16) [11,12,15]. Длина ребер треугольника, соответствующая расстоянию О—Н между ядром кислорода и водорода, составляет $0,9568 \text{ \AA}$ в молекуле водяного пара. У льда это расстояние больше и равно $0,99 \text{ \AA}$. Расстояние Н—Н в молекуле водяного пара равно $1,54 \text{ \AA}$. Молекула воды имеет значительный дипольный момент ($1,87$ дебая), который возникает из-за резкой асимметрии в расположении положительных и отрицательных зарядов. Два атома водорода находятся в молекуле воды под углом $105^{\circ} 3'$ по отношению к атому кислорода. Это значение близко к тетраэдрическому углу ($109^{\circ} 30'$).

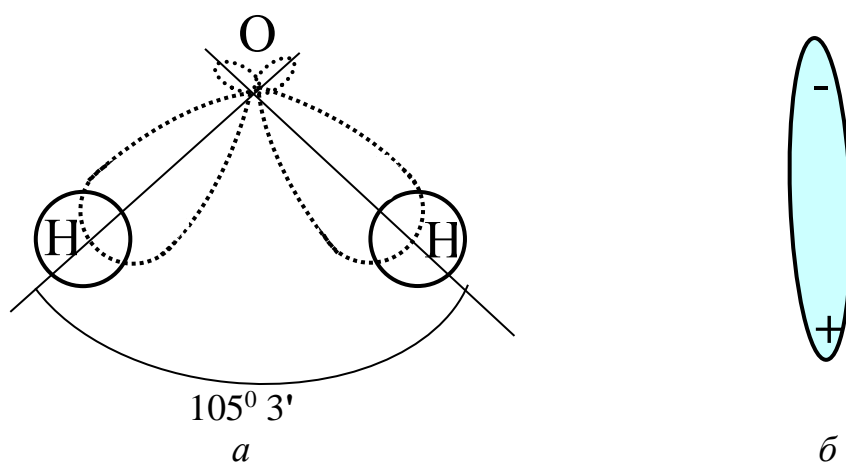


Рисунок 2.16. Строение молекулы воды:

a – схема электронного облака, *б* – условное изображение диполя воды

Три ядра в молекуле воды окружены десятью электронами. Электрические заряды молекулы воды сконцентрированы в вершинах тетраэдра с центром в середине молекулы воды (рис. 2.17, *a*). Таким образом, молекула воды имеет четыре полюса электрических зарядов: два положительных и два отрицательных. Эффективный радиус молекулы воды составляет $1,4 \text{ \AA}$.

Современные данные не подтверждают наличия в структуре воды ассоциатов из большого количества молекул. Для воды характерна несколько иная ассоциация молекул, чем для других ассоциированных жидкостей. Отличительные особенности воды по сравнению с другими жидкостями связаны не с наличием ассоциатов, а с ажурностью тетраэдрической структуры воды (рис. 2.17, *б*).

Молекулы воды имеют такое расположение, которое соответствует пространственной сетке структуры льда. Установлено наличие равновесия между молекулами, которые ассоциированы с образованием пространственной сетки, с неассоциированными молекулами, блуждающими между равновесными положениями и заполняющими пустоты, образованные этим

положением. Указанная идея заполнения молекулами воды пустот в тетраэдрической структуре воды и льда является в настоящее время общепринятой и экспериментально подтверждена многими исследователями различными методами.

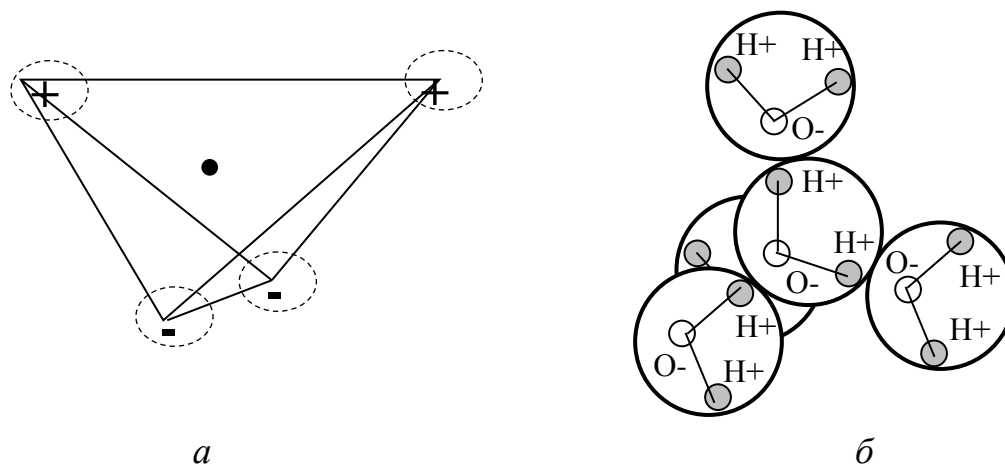


Рисунок 2.17. Тетраэдрическая структура воды:

a – схема расположения электрических зарядов в молекуле воды,

б – схема структуры воды (льда)

Из известных тетраэдрических структур лед отличается наименее плотной упаковкой и имеет наиболее рыхлую, ажурную структуру. В ней существуют пустоты, немного превышающие размеры молекулы воды. Многие свойства льда можно объяснить тем, что в жидкой фазе в некоторой степени сохраняется структура льда, хотя молекулы воды и находятся в состоянии постоянного движения. Кроме того, с ростом температуры тетраэдрическая структура непрерывно разрушается.

В основе структуры, как воды, так и льда лежат водородные связи, объединяющие молекулы воды в короткоживущие структуры. Водородные связи могут разрушаться (рваться) или деформироваться (изгибаться). Во льду молекулы воды соприкасаются друг с другом разноименными полюсами, причем каждая молекула окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами (рис. 2.17, б).

Вода отличается от других жидкостей не только ажурностью своей структуры, но и тем, что свойственная ей ближняя упорядоченность расположения молекул выражена сильнее, чем в других жидкостях. Ближнюю упорядоченность молекул воды характеризуют как размытую тепловым движением структуру льда с заполнением в ней пустот молекулами воды. Исследования вязкости и результаты инфракрасной спектроскопии указывают на то, что с ростом температуры увеличивается доля разорванных водородных связей в воде. Следовательно, имеет место противоречие: одновременное

увеличение ближней упорядоченности (координационного числа) и рост числа разорванных водородных связей. Это противоречие и подтверждает положение о заполнении пустот тетраэдрической структуры молекулами воды и увеличение степени их заполнения с ростом температуры. Молекула, находящаяся в такой полости, лишена уже реализованных водородных связей и поэтому энергетически неравноценна по отношению к остальным молекулам, образующим размытую тетраэдрическую структуру.

Особенностью водородной связи является то, что в молекуле воды атом водорода может притягиваться к соседней молекуле. Водородную связь рассматривают как частично ионную и частично ковалентную. Между атомами водорода H и кислорода O существует ковалентная связь. Она образуется парой электронов от атомов кислорода O и водорода H , т.е. эти электроны переходят в совместное владение обоими атомами. Соотношение вкладов ионной и ковалентной связей зависит от межатомных расстояний. Расстояние $O—H$ можно принять равным 1 \AA . Длинная водородная связь ($2,8 \text{ \AA}$) в воде является преимущественно ионной. Доля ковалентной связи невелика и составляет всего несколько процентов. Расстояние между ближайшими молекулами в воде составляет $2,90 \text{ \AA}$ а во льду – $2,76 \text{ \AA}$. Длинная водородная связь в жидкой воде является слабой. Значение этих связей для воды и водных растворов состоит в том, что каждая молекула воды (и льда) может участвовать в четырех водородных связях. Именно образование водородных связей между молекулами воды и их пространственное расположение и обуславливают каркасную тетраэдрическую структуру воды и льда.

Молекула воды, попавшая в полость, слабо взаимодействует с молекулами, составляющими каркасное обрамление полости. Это вызвано высокой симметрией поля внутри полости, что препятствует образованию направленных связей. Молекулы, расположенные в полостях, участвуют менее чем в двух водородных связях, в то время как молекулы каркаса участвуют в четырех связях. Таким образом, перемещение молекулы в полость приводит к некоторой ее гидрофобизации, величину которой оценивают в 50 %.

Установлено, что вода состоит из двух типов молекул – не вращающихся, соединенных водородными связями со своими соседями, и свободно вращающихся. Свободно вращающиеся молекулы и заполняют пустоты каркаса, образованного связанными молекулами первого типа. Упорядоченность в расположении молекул является следствием устойчивости ее структуры и ажурности в распределении молекул. Движение молекул воды происходит в основном по пустотам, где молекулы частично гидрофобизованы без существенного разрушения каркаса. С повышением температуры число таких гидрофобизованных молекул несколько увеличивается.

Важнейшей особенностью структуры воды является образование одной частью молекул тетраэдрического каркаса, а другой – заполнение его пустот.

В большинстве случаев вода действует на твердую фазу как растворитель, переводя в объем некоторые количества минерала. Поэтому при флотации минералы реагируют не с чистой водой, а с раствором, насыщенным минеральным веществом и газами. Иногда состав такого раствора довольно сложен. Растворяющее действие воды связано с гидратацией ионов твердой фазы и с отрывом их от кристаллической решетки, что обусловлено значительным дипольным моментом молекул воды. Поэтому между молекулами воды и растворяемого вещества возникают большие силы электростатического взаимодействия.

2.3.6 Свойства газовой фазы

Во флотационном процессе газовая фаза имеет несколько функций. С одной стороны, газовые пузырьки (обычно пузырьки воздуха) обеспечивают перевод в пенный слой частиц флотируемого минерала, являясь как бы основным транспортирующим агентом для гидрофобных частиц [7, 9, 16]. С другой стороны, такие газы, как кислород и углекислый газ, небольшое количество которого всегда присутствует в воздухе, взаимодействуя с минералами и растворяясь в воде, могут выступать в качестве флотационных реагентов, играющих во многих случаях важную самостоятельную роль. Вместе с тем в ряде случаев в пульпу вводят сернистый газ или сероводород, оказывающие специфическое воздействие на воду и частицы минералов. Особенно активно ведут себя при флотации водород и кислород.

В объеме воздушных пузырьков кроме воздуха находятся еще и пары воды, которые вследствие их газообразного состояния также относят к компонентам газовой фазы флотационного процесса.

Водяной пар в воздухе присутствует повсеместно. Однако его содержание зависит в большой степени от температуры воздуха. Установлено, что состав воздуха мало меняется с высотой.

Воздух представляет собой природную смесь газов. Химический состав воздуха приведен в табл. 2.2.

Кислород имеет более высокую растворимость в воде по сравнению с азотом. Поэтому в воздухе, растворенном в воде, содержится 34,82 % кислорода, а азота – 65,18 %. Вес 1 дм³ воздуха, свободного от водяного пара и углекислоты, составляет при 0⁰С и атмосферном давлении 1,2928 г.

Таблица 2.2. Состав воздуха

Газ	Содержание по объему, %
Азот	78,08
Кислород	20,95
Аргон	0,9325
Углекислый газ	0,03
Неон	0,0018
Гелий	0,0005
Криптон	$1,08 \cdot 10^{-4}$
Водород	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Ксенон	$0,8 \cdot 10^{-5}$
Озон	$1 \cdot 10^{-6}$
Радон	$6 \cdot 10^{-18}$

Большое значение для флотации имеет растворимость воздуха в воде, а также изменение растворимости в зависимости от температуры и особенно от давления. При атмосферном давлении и температуре 20⁰С в 1 дм³ воды растворяется: азота 0,01570; кислорода 0,031104; углекислого газа 0,878; сероводорода 2,582; аммиака 7,02. Растворимость выражена числом дм³ газа, приведенного к нормальным условиям, поглощенного 1 дм³ воды.

Из приведенных данных следует, что растворимость газов, не вступающих в химическое взаимодействие с водой, невелика. Газы, активно взаимодействующие с водой (углекислый и сернистый газы, сероводород, хлористый водород, аммиак и др.), растворяются в значительных количествах. Растворимость газов уменьшается с повышением температуры и увеличивается с повышением давления в соответствии с законом Генри. В соответствии с этим законом растворимость данного газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. При растворении смеси газов (например, воздуха) растворимость каждого из составляющих зависит от его парциального давления в смеси.

Растворимость газов имеет значение при флотации. В местах перепада давлений во флотационных машинах активно выделяются воздушные пузырьки из раствора. На использовании таких пузырьков основано применение эжекторных пневматических флотационных машин. Метод вакуумной флотации, основанный на выделении растворенного воздуха в виде микропузырьков, перспективен для флотации тонких шламов

Первоначально закрепившиеся на поверхности минеральных частиц микропузырьки, выделившиеся из раствора, активируют прилипание к этим частицам крупных пузырьков и интенсифицируют процесс флотации в целом.

ГЛАВА 3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Результаты флотации зависят от условий взаимодействия фаз при этом процессе разделения ценных минералов и сопутствующих пород. Все три фазы принимают участие во флотации. Основной формой взаимодействия фаз при флотации являются адсорбционные процессы и гетерогенные химические реакции.

3.1 Физическая и химическая адсорбция. Хемосорбция и гетерогенные химические реакции

Закрепление реагентов на поверхности фаз, взаимодействующих при флотации, происходит путем адсорбции [1, 4, 17]. *Адсорбция* – это процесс концентрирования вещества из объема фаз на поверхности раздела. Вещество, которое адсорбируется, называется *адсорбатом* или адсорбтивом. Вещество, на поверхности которого происходит концентрация, называется *адсорбентом*.

Адсорбция является частным случаем явления, называемого сорбцией, и происходит под действием некомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое адсорбента. Это вызывает притяжение молекул адсорбата из приповерхностной области.

Одной из характеристик процесса адсорбции является *время адсорбции* τ , которое представляет собой время задержки адсорбированной молекулы на поверхности адсорбента, т.к. адсорбированные молекулы через некоторое время – время адсорбции – покидают поверхность адсорбата – десорбируются. Основоположник теории адсорбции Я. Де-Бур связывает величину времени адсорбции τ с периодом колебаний τ_0 адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности. Эта связь описывается уравнением Френкеля:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT},$$

где Q – теплота адсорбции, T – абсолютная температура.

Количество молекул, адсорбирующихся на (или десорбирующихся с) единицу поверхности в единицу времени, называется *скоростью адсорбции* (десорбции). При равенстве скорости адсорбции и десорбции имеет место адсорбционное равновесие.

Скорость адсорбции зависит от концентрации адсорбата в объеме, температуры, химической природы и структуры молекул адсорбата и адсорбента, от скорости диффузии молекул адсорбата к поверхности раздела фаз из объема, перемещения их вдоль этой поверхности и диффузии в порах.

Адсорбцию вызывают те же силы, которые осуществляют сцепление в твердых телах и жидкостях. Адсорбция происходит самопроизвольно под действием поверхностных сил адсорбента, сопровождается понижением свободной поверхностной энергии системы и выделением определенного количества тепла – *теплоты адсорбции* Q . Следовательно, процесс адсорбции является экзотермическим. Значение теплоты адсорбции тем больше, чем прочнее связь между молекулами адсорбата и адсорбента, характеризует энергетическую сторону процесса и позволяет судить о природе адсорбционных сил и виде адсорбции.

При закреплении молекулы адсорбирующегося вещества заполняют ненасыщенные (свободные) связи молекул адсорбента, находящихся в поверхностном слое раздела фаз, что и приводит к снижению свободной энергии этой поверхности. До закрепления в поверхностном слое молекулы адсорбата могли свободно и часто беспорядочно перемещаться в пространстве. После закрепления эти молекулы потеряли свободу перемещения и сформировали слой с определенным направлением ориентации. Вследствие этого произошло некоторое их упорядочение.

Адсорбционные процессы всегда протекают на поверхности раздела фаз. В принципе возможны следующие типы адсорбционных систем: «газ-твердое», «газ-жидкость», «твердое-жидкость», «жидкость-жидкость».

Молекулы адсорбата притягиваются не только к адсорбенту, но и друг к другу. По мере заполнения поверхности раздела это притяжение увеличивается из-за уменьшения среднего расстояния между молекулами. При очень плотном заполнении притяжение переходит в отталкивание. Взаимодействие молекул адсорбента друг с другом обусловлено дисперсионными силами, силами межмолекулярного взаимодействия. Когда молекулы адсорбента имеют дипольные моменты, то к межмолекулярным силам могут добавляться силы электростатического характера - притяжения или отталкивания – в зависимости от взаимной ориентации молекул. В ряде случаев проявляются и силы водородных связей. Возникновение таких ситуаций в поверхностном слое на разделе фаз приводит к изменению скорости прироста значений теплоты адсорбции на отдельных этапах процесса.

В связи с тем, что поверхность минеральных частиц, как правило, энергетически неоднородна, в первую очередь адсорбция происходит на наиболее активных ее участках. По мере их заполнения молекулами адсорбата

(например, реагента) прирост значений теплоты адсорбции может отсутствовать.

Скорость адсорбции повышается при увеличении концентрации и, следовательно, давления адсорбирующегося вещества (адсорбата) в объеме. Зависимость равновесной адсорбции от концентрации (давления) адсорбата при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. При описании многослойного покрытия поверхности адсорбента в системе «газ-твердое тело» одной из общих является изотерма Лэнгмюра:

$$N = kp / (1 + kp),$$

где N – относительная степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами, k – константа, зависящая от температуры и характера взаимодействия между частицами адсорбента и адсорбата, p – давление.

Степень заполнения поверхности определяется как доля поверхности, покрытая адсорбированными молекулами. Изотерма Лэнгмюра справедлива для ограниченных идеализированных условий, когда поверхность однородна, степень ее заполнения незначительна, при отсутствии притяжения молекул адсорбата друг к другу и перемещения их вдоль поверхности раздела и др.

Изотермы адсорбции представляют собой кривые, построенные в осях концентрация (давление p) адсорбата – степень заполнения поверхности адсорбатом N . Изотермы адсорбции могут иметь различный вид в зависимости от типа взаимодействия молекул адсорбата друг с другом (рис. 3.1).

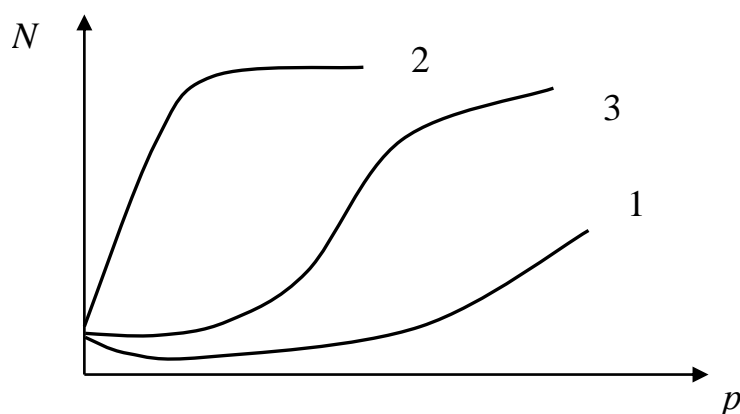


Рисунок 3.1. Различный вид изотерм адсорбции

Когда взаимодействующие молекулы адсорбата притягиваются друг к другу, то с ростом степени заполнения поверхностного адсорбционного слоя условия для закрепления становятся все более благоприятными. Такой

ситуации соответствует вид 1 изотермы адсорбции. При отсутствии притяжения молекул друг к другу в адсорбционном слое количество ненасыщенных связей уменьшается и вновь прибывающим молекулам труднее найти место для закрепления. Изотерма адсорбции имеет вид 2, кривая становится более пологой при значениях s , близких к единице. Когда оба случая взаимодействия имеют место одновременно, изотерма адсорбции имеет вид 3 (рис. 3.1).

В реальных кристаллах, какими являются минералы, энергия адсорбции различна для различных граней, ребер и вершин кристалла. Поэтому и распределение адсорбированного вещества на поверхности кристалла будет различным. Это обстоятельство определяет неравномерность распределения реагентов на поверхности частиц. Кроме того, при измельчении руд перед флотацией происходит уменьшение размеров частиц и соответственно увеличение их суммарной поверхности и свободной поверхностной энергии. Таким образом, адсорбционная активность минералов при уменьшении их линейных размеров растет.

Кроме адсорбции различают еще *абсорбцию*, когда в результате контакта двух несмешивающихся фаз масса одной из них проникает вглубь другой.

Притяжение молекул двух разных фаз, которое проявляется на поверхности их раздела, называется *адгезией* (прилипание). В основе адгезии лежат силы молекулярного притяжения, как и при физической адсорбции. При разделении этих фаз необходимо затратить энергию, характеризуемую *работой адгезии* (эрг/см²) (рис. 3.2).

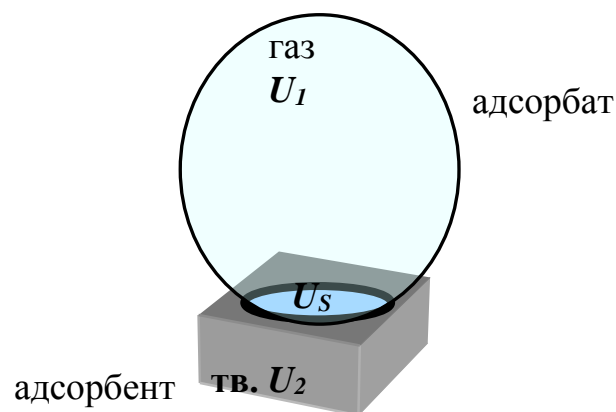


Рисунок 3.2. Схема к определению работы адгезии

Работа адгезии равна сумме поверхностных энергий этих фаз минус межфазная поверхностная энергия на поверхности их раздела:

$$A = U_1 + U_2 - U_s ,$$

где U_1 , U_2 – поверхностная энергия фаз 1 и 2, U_s – межфазная энергия на поверхности раздела фаз, равная:

$$U_s = S \sigma ,$$

где σ – удельная поверхностная энергия поверхности раздела фаз, часто именуемая поверхностным натяжением, эрг/см², дин/см (Н/м).

$$\sigma = U_s / S.$$

Притяжение молекул одной и той же фазы друг к другу называется *когезией*. Когезия (от лат. *cohaesus* - связанный, сцепленный) – сцепление друг с другом частей одного и того же тела, вызванное действием сил межмолекулярного взаимодействия, водородной и (или) химической связи между его молекулами (атомами, ионами). Когезия приводит к объединению этих частей в единое целое с максимальной прочностью. Силы когезии резко убывают с расстоянием между молекулами и являются наибольшими в твердых телах. Характеризуется работой когезии (эрг/см²), которую необходимо произвести для разрыва, например, столба жидкости сечением 1 см² на два столба того же сечения.

Основными видами адсорбции являются *физическая, химическая и хемосорбция*. При физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, могут адсорбироваться и многослойно, а также мигрировать по поверхности. При химической адсорбции молекулы адсорбирующегося вещества образуют с адсорбентом на его поверхности химические соединения.

При *хемосорбции* возникают поверхностные химические соединения, не образующие самостоятельной фазы и существующие только в комплексе с твердой фазой, на поверхности которой они образовались. Для таких соединений типичным является мономолекулярный характер. В принципе различия между хемосорбцией и химической адсорбцией довольно размытые, во многих литературных источниках эти явления обозначают одним термином [18]. Различия между физической и химической адсорбцией представлены в табл. 3.1.

При флотации имеет место адсорбция полярных реагентов на поверхности раздела фаз с молекулярной ориентацией в адсорбционных слоях. Исследованиями было установлено, что при образовании поверхности раздела фаз каждая часть молекулы располагается в той фазе, в которой ее растворимость выше. Это означает, что полярные группы молекул адсорбата поворачиваются в сторону более полярной фазы (например, воды), а менее

полярные – в сторону менее полярной фазы (например, воздуха). Кроме того, было установлено, что при наличии на конце молекулы одной полярной группы и длинного углеводородного радикала, молекулы ориентируются перпендикулярно поверхности раздела вода-воздух. Когда в молекуле имеется несколько полярных групп вдоль углеводородной цепочки, молекула располагается плашмя на поверхности раздела с водой.

Таблица 3.1. Сопоставление физической и химической адсорбции

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
Адсорбированное вещество и кристаллическая решетка адсорбента являются независимыми системами	Адсорбированное вещество и кристаллическая решетка адсорбента являются энергетически единым целым
Связь с решеткой осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса межмолекулярного притяжения, что не сопровождается процессами на электронном уровне.	Присоединение атома к кристаллической решетке обусловлено переходом электронов от атома к решетке (или наоборот) или обобществлением электронов ими же
Тепловой эффект и прочность связи молекул или ионов невелики	Тепловой эффект и прочность связи молекул или ионов значительны
Теплота адсорбции мало зависит от природы адсорбента. Незначительная избирательность действия реагента на минерал.	Теплота адсорбции зависит от природы адсорбента. Высокая избирательность действия реагентов на минерал.
Высокая скорость процесса	Скорость изменяется в широких пределах
С ростом температуры скорость адсорбции уменьшается	С ростом температуры скорость адсорбции растет
Равномерное распределение реагента по поверхности адсорбента (минерала)	Реагент закрепляется прежде всего на наиболее активных участках поверхности. По мере их заполнения адсорбционный слой может образоваться и на других частях поверхности

Гетерогенная химическая реакция представляет собой объемный аналог хемосорбции. Хемосорбцию рассматривают как предварительный этап гетерогенной химической реакции. Гетерогенные химические реакции обычно проходят через следующие стадии:

- 1) диффузия исходных веществ к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбция исходных веществ на этой поверхности;
- 3) химическая реакция, начинающаяся с поверхностного слоя;
- 4) десорбция (удаление) продуктов реакции, образовавшихся в пограничном слое;
- 5) диффузия частиц из зоны реакции вглубь одной из фаз.

В отличие от процесса адсорбции гетерогенные химические реакции могут протекать и с поглощением тепла, т.е. являться эндотермическими.

Химическую адсорбцию подразделяют на несколько видов. Особое место отводится видам химической адсорбции, связанным с взаимодействием минералов с растворами электролитов. При этом различают молекулярную и ионную адсорбцию.

Молекулярная адсорбция подразумевает такой вид адсорбции, когда поверхность минерала поглощает из раствора катионы и анионы в эквивалентных количествах, что равносильно поглощению целых молекул электролита. В таком случае электронейтральность поверхности раздела фаз не нарушается. Исследованиями установлено, что количество адсорбированного электролита обратно пропорционально его растворимости – чем ниже растворимость, тем большее количество молекул электролита может быть адсорбированным.

Ионная адсорбция разделяется на обменную и специфическую. При *обменной адсорбции* поверхность твердой фазы избирательно поглощает из раствора ионы определенного знака. Ионы противоположного знака могут поглощаться в незначительных количествах или не поглощаться вовсе. Особенностью обменной адсорбции является одновременное вытеснение с поверхности в раствор эквивалентного количества ионов, имеющих такой же знак заряда, как и поглощаемые ионы. Таким образом, заряд поверхности не изменяется.

Специфическая адсорбция представляет собой адсорбцию потенциалопределяющих ионов. При этом поверхность твердой фазы избирательно поглощает из раствора катионы (или анионы). В результате на поверхности раздела фаз возникает разность потенциалов, что приводит к образованию двойного электрического слоя у поверхности твердой фазы и ее гидрофиллизации. К потенциалопределяющим ионам относятся ионы, близкие или равные по размерам и знаку заряда ионам, образующим кристаллическую решетку минерала.

Для многих руд проводятся исследования по направленному химическому изменению (модифицированию) поверхности минералов-

адсорбентов путем формирования на ней новых химических соединений методами окисления или восстановления.

В процессе флотационного разделения минералов имеет место адсорбция газов на поверхности твердой и жидкой фаз. Большинство газов при нормальных условиях мало растворяются в воде. Химически реагирующие с водой углекислый и сернистый газы имеют более высокую растворимость в воде.

Из случаев адсорбции газов на твердой поверхности наибольший интерес представляет адсорбция кислорода на поверхности сульфидных минералов тяжелых цветных металлов: меди, свинца, цинка, никеля и др. Взаимодействие сульфидных минералов с кислородом воздуха приводит к изменению флотационных свойств их поверхности, что дает возможность более эффективно регулировать флотацию. Установлено, что большое значение имеет расположение атомов металлов и серы в кристаллической решетке. Оно должно быть таким, чтобы обеспечивалась доступность атомов серы к воздействию кислорода. Кроме того, выявлена многостадийность процесса окисления с образованием различных соединений на поверхности; определена оптимальная степень окисления поверхности и влияния щелочности пульпы на этот процесс.

Исследования показали, что свежая поверхность сульфидных минералов после измельчения является гидрофильной. Кратковременное воздействие кислорода приводит к гидрофобизации минерала, при чем сначала происходит физическая адсорбция, переходящая затем в химическую, после чего минерал активно взаимодействует с реагентами. Более длительное действие кислорода вызывает поверхностное окисление сульфидов и их сильную гидратацию, что делает его флотацию малоэффективной. На первой стадии физической адсорбции образуются тонкие поверхностные слои, после чего происходит упрочнение связи между поверхностью адсорбента и адсорбированным веществом. Считается, что адсорбированные атомы все глубже проникают в кристаллическую решетку адсорбента, используя дефекты его структуры.

Указанные закономерности являются общими для адсорбции газов на твердой поверхности минеральных частиц.

3.2 Взаимодействие воды с поверхностью минералов

Считается, что взаимодействие воды с поверхностью минералов происходит в результате адсорбции или адгезии твердой и жидкой фаз. Природа сил, действующих в обоих случаях, является одинаковой. Чаще эти процессы рассматривают как гидратацию минеральной поверхности или

смачивание поверхности минералов водой. Во многих случаях рудные минералы, находясь в пульпе, переходят в водную фазу в некоторых количествах, т.е. имеет место процесс растворения.

3.2.1 Смачивание твердой минеральной поверхности

Первой стадией взаимодействия воды с поверхностью минерала является смачивание ее водой. Смачивание – явление, возникающее при соприкосновении жидкости с твердым телом, выражается в растекании жидкости по этой поверхности. Смачивание обычно рассматривают как результат межмолекулярного взаимодействия на поверхности раздела фаз (тел). Однако в ряде случаев при смачивании может иметь место не только межмолекулярное взаимодействие, но и образование химических соединений, возникновение диффузии на поверхности контакта фаз и др. При смачивании может выделяться теплота, называемая *теплотой смачивания*.

Мерой смачивания служит *краевой угол* или угол смачивания θ между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости на периметре смачивания, который принято отсчитывать в сторону жидкой фазы (рис. 3.3) [1, 3, 7].

На границе раздела двух фаз жидкость-твердое равновесный (статический) краевой угол θ_p определяется уравнением Юнга:

$$\cos \theta_p = (\sigma_T - \sigma_{T-ж}) / \sigma_ж,$$

где σ_T , $\sigma_ж$, $\sigma_{T-ж}$ – поверхностное натяжение твердого тела, жидкости и межфазное натяжение на границе твердое тело – жидкость, соответственно.

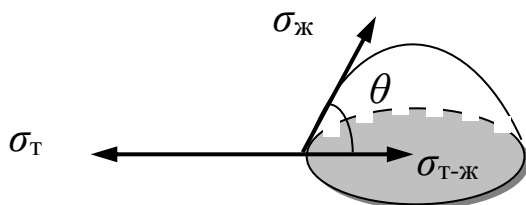


Рисунок 3.3. К определению краевого угла смачивания

Поверхностное натяжение σ – термодинамическая характеристика поверхности раздела двух фаз (тел), определяемая работой обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности. Работа образования новой поверхности затрачивается на преодоление сил

межмолекулярного сцепления (когезии) при переходе молекул вещества из объема тела в поверхностный слой. Равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое направлена внутрь той фазы, в которой силы сцепления выше. Для жидкой поверхности раздела поверхностное натяжение рассматривают как силу, действующую на единицу контура поверхности и стремящуюся сократить ее до минимума, измеряется в Дж/м² или Н/м.

Поверхностное натяжение – это мера некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое или избытка свободной энергии в поверхностном слое в сравнении со свободной энергией в объеме фаз. Чем больше взаимодействие молекул и ионов граничащих фаз, тем меньше значение σ вплоть до исчезновения границы раздела. При отсутствии внешнего воздействия жидкости принимают форму шара именно благодаря поверхностному натяжению. Только такая форма позволяет достигать минимума свободной поверхностной энергии и минимума поверхности.

Для твердых тел понятия свободной поверхностной энергии и поверхностного натяжения не являются тождественными, т.к. имеются дефекты кристаллической решетки, выходящие на поверхность и увеличивающие свободную поверхностную энергию.

Кроме поверхностного натяжения σ характеристикой взаимодействия фаз может служить удельный заряд границы раздела. Экспериментально было установлено, что смачиваемость поверхности раздела растет с увеличением заряда и приводит к ухудшению флотированности частиц.

Краевой угол зависит от соотношения сил сцепления молекул жидкости с молекулами (атомами) смачиваемого тела (адгезии) и сил сцепления жидкости между собой (когезии). Для растекания воды (смачивания) по поверхности частицы необходимо, чтобы работа адгезии между водой и минералом была больше работы когезии для воды:

$$W_a > W_k .$$

Работа когезии для жидкости будет:

$$W_k = 2\sigma_{ж} .$$

Варианты смачивания при наличии трех фаз представлены на рис. 3.4.

Общей мерой гидрофильности служит энергия связи молекул воды с твердой поверхностью, которую определяют по теплоте смачивания при условии отсутствия растворимости данного вещества в воде. Гидрофильными являются все твердые вещества, интенсивность межмолекулярного (атомного,

ионного) взаимодействия которых значительна. Особенно резко выражена гидрофильность минералов с ионными кристаллическими решетками.

Гидрофобными являются металлы, лишенные окисных пленок на поверхности, органические соединения с преобладанием углеводородных групп в молекуле и другие вещества со слабым межмолекулярным взаимодействием.

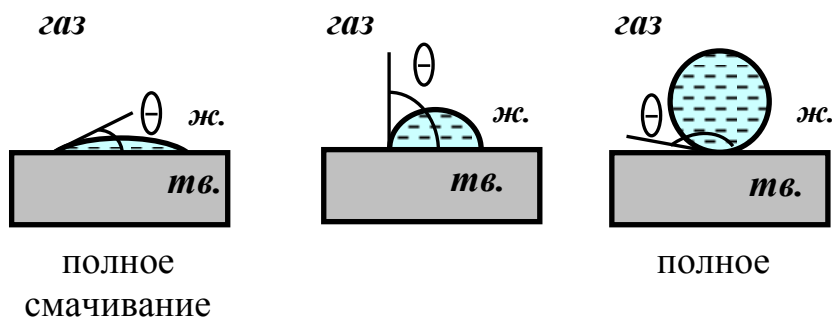


Рисунок 3.4. Смачивание поверхности и краевого угол Θ

На границе раздела трех фаз образуется периметр смачивания, в каждой точке которого действуют три силы поверхностного натяжения [1, 7] (рис. 3.5).

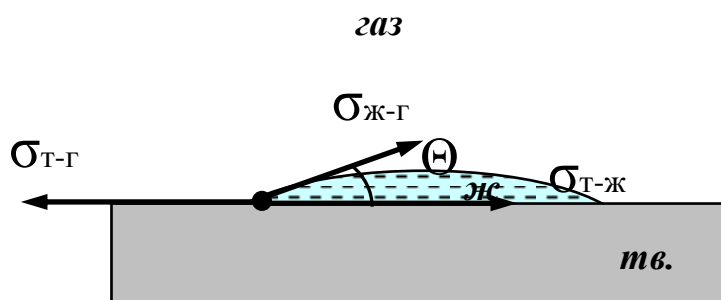


Рисунок 3.5. Силы поверхностного натяжения на трехфазном периметре смачивания

Силы приложены к единице длины периметра контакта и спроектированы на плоскость, в которой он находится. Этот периметр называют трехфазным периметром смачивания. Равновесное значение краевого угла определяется из условия равновесия сил поверхностного натяжения на трехфазном периметре контакта (рис. 3.5), которое носит название уравнения Давидова-Неймана [1]:

$$\sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \Theta_p = \sigma_{т-г}.$$

Где $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-т}$ - удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела соответствующих фаз: жидкость-газ, твердое-газ, жидкость-твердое.

Отсюда равновесный угол смачивания будет:

$$\cos\Theta_p = (\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-т}}) / \sigma_{\text{ж-г}}.$$

Это выражение носит название второго закона капиллярности и выражает условие равновесия трех направленных сил, которыми являются векторы поверхностного натяжения на границе раздела трех фаз.

Для воды, частицы и воздушного пузырька, работа адгезии равна:

$$W_a = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-т}}.$$

Работу адгезии можно выразить через равновесный краевой угол, заменяя $\sigma_{\text{т-г}}$ его выражением из уравнения Давидова-Неймана:

$$W_a = \sigma_{\text{ж-г}} (1 + \cos\Theta_p).$$

При условии $\Theta_p \rightarrow 0$, $\cos\Theta_p \rightarrow 1$ – полное смачивание, предельно гидрофильная поверхность; $W_a = 2\sigma_{\text{ж-г}}$ (рис. 3.4).

При $\Theta_p = 90^\circ$, $\cos\Theta = 0$ – гидрофобный материал, $W_a = \sigma_{\text{ж-г}}$.

При $\Theta_p \rightarrow 180^\circ$, $\cos\Theta_p \rightarrow -1$ – полное несмачивание, предельно гидрофобная поверхность; $W_a = 0$.

В реальных условиях работа адгезии находится в пределах $0 \leq W_a \leq 2\sigma_{\text{ж-г}}$.

На гидрофильной поверхности капля растекается полностью, на гидрофобной – частично. Величина угла между поверхностями капли и твердого тела зависит от того, насколько поверхность гидрофобна.

Понятия гидрофобности и гидрофильности применимы также к единичным молекулам и отдельным частям молекул. Например, в молекулах поверхностно-активных веществ различают гидрофильные (полярные) и гидрофобные (углеводородные) группы. Полярные группы сильно гидратируются, что препятствует их чрезмерному уплотнению в поверхностном слое при адсорбции на границе раздела фаз, например, на границе «жидкость-газ». При этом вокруг воздушных пузырьков образуется устойчивый гидратный слой, который снижает возможность их коалесценции (слияния). Гидрофильность поверхности твердого тела может резко измениться при адсорбции поверхностно-активных веществ.

Равновесный краевой угол не зависит от размера граничащих фаз, их взаимного расположения, действия гравитационных сил и других факторов, не влияющих на изменение поверхностного натяжения на границе раздела трех фаз. Однако, в реальных условиях краевой угол может не достигать своего равновесного значения, что будет рассмотрено ниже.

Чем хуже минерал смачивается водой, т.е. чем он гидрофобнее, тем легче происходит вытеснение воды с поверхности минерала при закреплении частицы на воздушном пузырьке. Уменьшение смачиваемости минерала достигается введением в пульпу специальных реагентов.

3.2.2 Гидратные слои на поверхности фаз

Молекулы воды интенсивно взаимодействуют с поверхностными слоями кристаллической решетки минералов, благодаря своему значительному дипольному моменту, обуславливающему большие силы электростатического взаимодействия. Мерой активности этого взаимодействия является энергия гидратации и природа ненасыщенных поверхностных связей в решетке [18]. Ионы решетки связываются с молекулами воды электростатически, во многих случаях с образованием водородных связей. Предельным случаем является растворение. Считают, что соединение может растворяться в воде, когда притяжение ионов решетки молекулами воды превосходит притяжение ионов решетки друг к другу, т.е. выполняется условие:

$$H > U,$$

где H – энергия гидратации, характеризующая притяжение ионов решетки молекулами воды; U – энергия кристаллической решетки, характеризующая притяжение ионов решетки друг к другу.

Многочисленными экспериментами показано, что твердая фаза, помещенная в жидкость, вызывает определенную ориентацию молекул этой жидкости на расстоянии порядка 10-100 Å от твердой поверхности (рис. 3.6).

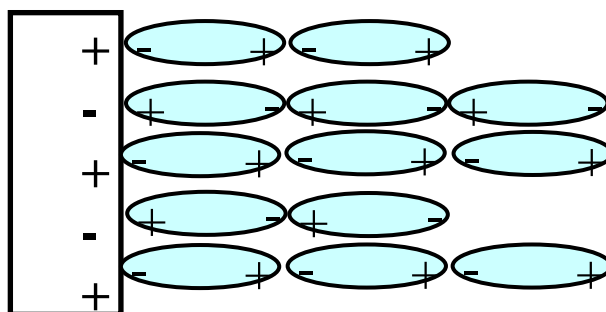


Рисунок 3.6. Ориентация диполей воды вблизи поверхности минерала

Граничный слой жидкости, находящийся вблизи твердой частицы, следует рассматривать как особую граничную фазу. Структура граничных

слоев связана с ориентацией дипольных молекул параллельно или перпендикулярно твердой поверхности.

Граничные слои имеют свойства и структуру, отличные от свойств жидкости в объеме, отделены от остальной жидкости резкой границей раздела. Причем, вблизи границы раздела вязкость жидкости изменяется скачкообразно. Исследованиями установлены физические и физико-химические свойства и особенности строения граничных слоев жидкости на поверхности твердого тела и показана их определяющая роль в закреплении частиц минерала на поверхности воздушных пузырьков. Применение флотационных реагентов и образование ими адсорбционных слоев на поверхности частиц влияет на состояние и устойчивость гидратных слоев воды на этой поверхности.

Таким образом, поведение минералов при флотации определяется суммарным эффектом, возникающим от адсорбции воды с образованием гидратных слоев и адсорбции реагентов и их взаимного влияния друг на друга.

Результаты взаимодействия минерала с водой зависят не только от его свободной поверхностной энергии, но и от энергии взаимодействия молекул воды между собой, т.е. от явлений адгезии и когезии.

Исследованиями Б.В. Дерягина установлено, что при взаимодействии кристаллической решетки минералов с водой упорядоченные гидратные слои, образующиеся на твердой поверхности, могут иметь толщину порядка 0,1 мкм (1000 Å). Упорядоченность диполей воды в гидратных слоях зависит от расстояния от поверхности минерала.

Первые слои гидратной оболочки на твердой поверхности образуются в результате адсорбции диполей воды. Эти слои правильно ориентированы. В последующих слоях действуют в основном силы водородной связи. По мере удаления от твердой поверхности упорядоченность и устойчивость гидратных слоев снижается (рис. 3.7). Это снижение происходит тем быстрее, чем ниже поверхностная энергия минерала и доля ионных связей в этой энергии.

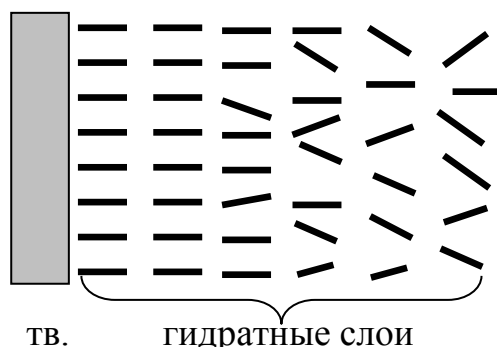


Рисунок 3.7. Структура гидратных слоев на поверхности минерала

Свойства гидратных слоев отличаются от свойств воды в объеме. Они имеют повышенную вязкость и сопротивление сдвигу, пониженную растворяющую способность и скорость диффузии растворенных веществ. Эти особенности связаны с высокой прочностью сцепления ориентированных диполей воды между собой и с поверхностью минерала.

Гидратированность частиц определяется в основном устойчивостью гидратного слоя, а не его толщиной.

Степень гидратации поверхности определяется как:

$$H = e^2 (1 - 1/D) / r ,$$

где e – заряд иона, r – радиус иона, к которому прикрепился диполь воды, D – диэлектрическая постоянная, для воды $D = 81$.

Исследованиями А.Н. Фрумкина установлено, что под прилипшим к твердой поверхности пузырьком воздуха остается остаточный гидратный слой толщиной от 3 до 400 Å (рис. 3.8). Остаточный гидратный слой расположен по всей площади основания пузырька и не препятствует прилипанию, что объясняется особым состоянием молекул воды в нем. При этом образуется как бы новая пленочная фаза «жидкость Ж₂», отличная по свойствам от свойств воды в объеме «Ж₁».

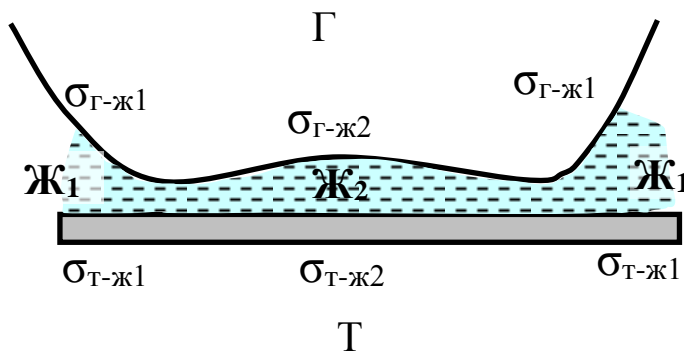


Рисунок 3.8. Остаточный гидратный слой при закреплении минеральной частицы на воздушном пузырьке

В таком случае удельную поверхностную энергию на границе раздела «твердое-газ» можно рассматривать как сумму двух поверхностных энергий:

$$\sigma_{Т-Г} = \sigma_{Т-ж2} + \sigma_{Г-ж2},$$

Где $\sigma_{Т-ж2}$ и $\sigma_{Г-ж2}$ – поверхностная энергия границы раздела твердое-остаточный гидратный слой (жидкость Ж₂) и газ-остаточный гидратный слой, соответственно.

Тогда с учетом свойств остаточного гидратного слоя выражение для равновесного краевого угла будет иметь вид:

$$\cos \Theta_p = (\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-т}}) / \sigma_{\text{ж-г}} = (\sigma_{\text{т-ж2}} + \sigma_{\text{г-ж2}} - \sigma_{\text{ж-т}}) / \sigma_{\text{ж-г}} .$$

Чем более гидрофобна поверхность минерала, тем меньше толщина остаточного слоя и тем больше значение краевого угла смачивания.

Повышенная устойчивость гидратных слоев между поверхностью воздушного пузырька и твердой поверхностью частицы подтверждена многочисленными исследованиями Б.В. Дерягина. При этом в тонком слое возникает повышенное давление, названное Б.В. Дерягиным расклинивающим.

В современных исследованиях имеются две точки зрения на расклинивающее давление. В одном случае оно рассматривается как проявление сил, возникающих в области взаимного перекрытия двух межфазных поверхностей. При этом считается, что межфазные поверхности не взаимодействуют друг с другом, а расклинивающее давление направлено по нормали к ним. Во втором случае расклинивающее давление рассматривается как удельная сила взаимодействия между разделяемыми поверхностями в тонкой пленке. Исследование свойств тонких пленок и их теоретическое описание находятся на данном этапе в стадии разработки ввиду сложности вопроса.

Гидратные слои образуются как у границы раздела воды с твердой фазой, так и с газообразной или жидкой фазами. А.Н. Фрумкин, П.А. Ребиндер и Б.В. Дерягин исследовали изменение удельной свободной поверхностной энергии прослойки воды, находящейся между твердой и газообразной фазами, в зависимости от её толщины (рис. 3.9) [1,19]. Когда при сближении фаз толщина прослойки воды большая и гидратные слои не соприкасаются, удельная поверхностная энергия прослойки остается постоянной и равной сумме поверхностных энергий на границе раздела «жидкость-газ» и «жидкость-твердое»:

$$\sigma = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{ж-т}} \quad \text{при } h > a + b.$$

При соприкосновении гидратных слоев и дальнейшем их сближении свойства прослойки воды изменяются, что приводит к изменению свободной поверхностной энергии $\sigma = f(h)$.

Кривая 1 $\sigma = f_1(h)$ соответствует предельно гидрофильной поверхности с высокой степенью гидратированности. При этом при сближении твердой и газообразной фаз на расстояние меньше, чем $a + b$, толщина прослойки воды снижается, а свободная энергия прослойки непрерывно растет при постоянном

действии расклинивающего давления. В таком случае самопроизвольный разрыв прослойки и соответственно прилипание пузырька к твердой поверхности невозможно.

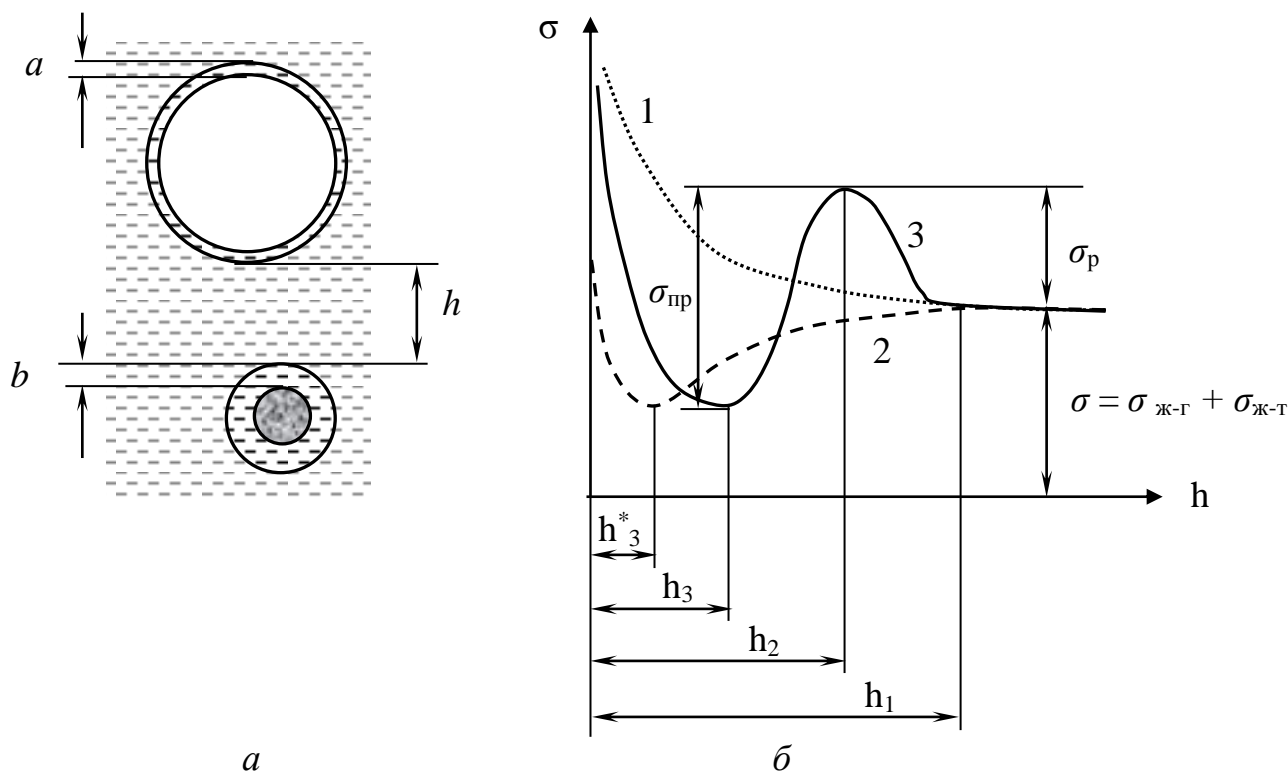


Рисунок 3.9. Изменение свободной поверхностной энергии прослойки воды между твердой поверхностью и пузырьком при различной степени гидратированности поверхности:

a – гидратные слои на поверхности фаз;

б – изменение свободной поверхностной энергии прослойки

Кривая 2 $\sigma = f_2(h)$ характерна для максимально гидрофобной поверхности с наиболее низкой степенью гидратированности, что в условиях реальной флотации не встречается. Здесь отсутствует энергетический барьер.

Кривая 3 $\sigma = f_3(h)$ соответствует средней степени гидратированности, которая обычно имеет место при флотации и носит название кривой Фрумкина-Дерягина. На участке от h_1 до h_2 удельная энергия прослойки увеличивается за счет действия расклинивающего давления, среднее значение которого будет:

$$P_p = \sigma_p / (h_1 - h_2) .$$

где P_p – расклинивающее давление, равное силе, действующей на 1 см^2 поверхности твердой частицы (удельная сила); σ_p – энергетический барьер, обусловленный действием расклинивающего давления.

Величина удельной силы P в любой точке кривой $\sigma = f(h)$ определяется как:

$$P = d\sigma / dh.$$

При $d\sigma / dh > 0$ сила будет притягивающей, при $d\sigma / dh < 0$ сила будет расклинивающей.

На участке от h_1 до h_2 частица должна преодолеть энергетический барьер величиной:

$$\sigma_{1-2} = \sigma_p \cdot d^2,$$

где σ_{1-2} – энергетический барьер на участке от h_1 до h_2 ; d^2 – площадь контакта «газ-твердое».

Для преодоления энергетического барьера необходимо, чтобы минеральная частица имела определенную кинетическую энергию.

На участке от h_2 до h_3 удельная поверхностная энергия прослойки снижается и твердая и газообразная фазы притягиваются ($d\sigma / dh > 0$). Величина силы притяжения:

$$P_{\text{пр}} = \sigma_{\text{пр}} / (h_2 - h_3).$$

Таким образом, сближение фаз на этом участке происходит самопроизвольно. При толщине прослойки h_3 поверхностная энергия системы минимальна и система находится в состоянии устойчивого равновесия. После закрепления частицы между твердой и газообразной фазами остается устойчивый в термодинамическом отношении остаточный гидратный слой.

Исследованиями установлено, что толщина прослойки h_1 составляет порядка 10^{-5} см (1000 \AA), а прослоек h_2 и h_3 – около 10^{-7} - 10^{-8} см (от 10 до 1 \AA), что соответствует толщине остаточного гидратного слоя.

Для абсолютно гидрофобной поверхности (кривая 2, рис. 3.9) при толщине прослойки воды h , находящейся в пределах $h^*_3 < h < a + b$, между сближающимися фазами действуют силы притяжения. На участке $h_1 - h_3$ произойдет самопроизвольное сближение фаз и толщина остаточного гидратного слоя после закрепления частицы составит величину h^*_3 .

Структура и устойчивость гидратных слоев зависит не только от свойств твердой поверхности, но также и от состояния воды. Например, в талой воде определенное время еще сохраняется высокая упорядоченность молекул как в твердом состоянии воды в виде льда. Большая часть энергии этих молекул израсходована на взаимодействие друг с другом, что ослабляет их взаимодействие с поверхностью минеральных частиц. Поэтому некоторые

гидрофильные минералы в талой воде, в частности кварц, входящий в состав сопутствующих пород, проявляют некоторую гидрофобность (краевой угол смачивания доходит до 60^0) и начинает флотироваться. Этому явлению, имеющему место весной, когда количество талых вод значительно, долго не могли найти объяснения.

Аномальные свойства приобретает и вода, прошедшая магнитную обработку.

3.2.3 Двойной электрический слой

Взаимодействие воды и находящихся в ней ионов с минералами изменяет не только их состав, но и электрическое состояние поверхности. Вода имеет разную энергию взаимодействия с разными ионами минерала. Поэтому одни ионы из поверхностного слоя частиц переходят в раствор в больших количествах, чем другие. При этом поверхность минерала приобретает заряд, противоположный по знаку ионам, перешедшим в раствор. Кроме того, на поверхности могут адсорбироваться из раствора ионы определенного знака. Увеличение электрического заряда поверхности затрудняет переход ионов противоположного знака из кристаллической решетки. Но в итоге устанавливается равновесие между раствором и твердой фазой. В результате на поверхности раздела «вода-твердое» образуется двойной электрический слой (ДЭС), имеющий следующее строение [1, 7, 11] (рис. 3.10).

Пусть в раствор с внешнего слоя 1 кристаллической решетки минерала переходят в основном ионы со знаком плюс – катионы. В измененном слое поверхности твердой фазы 1 будут находиться отрицательно заряженные анионы. Поверхность минерала, имеющая границу по линии MM , приобретает отрицательный заряд. Часть поверхности 1 между условными линиями CD и MM называется внутренней обкладкой двойного электрического слоя. Ионы в этой части прочно связаны с кристаллической решеткой, расположены упорядоченно, при перемещении частицы движутся вместе с ней (рис. 3.10, *a*).

Слой 2 между линиями MM и AB – упорядоченный слой катионов, которые окружены молекулами воды. Число катионов здесь составляет только часть от всех катионов, перешедших в раствор. Остальные катионы располагаются за линией AB и образуют диффузный слой 3 . Концентрация ионов здесь постепенно убывает с удалением от линии AB . Слои 2 и 3 образуют внешнюю обкладку двойного электрического слоя. Ионы слоев 2 и 3 называются противоионами, т.к. имеют знак заряда, противоположный по знаку ионам внутренней обкладки. Необходимо различать противоионы слоя 2 ,

расположенные упорядоченно, от противоионов диффузного слоя 3. Противоионы слоя 2 называют связанными, а слоя 3 – свободными (рис. 3.10, а).

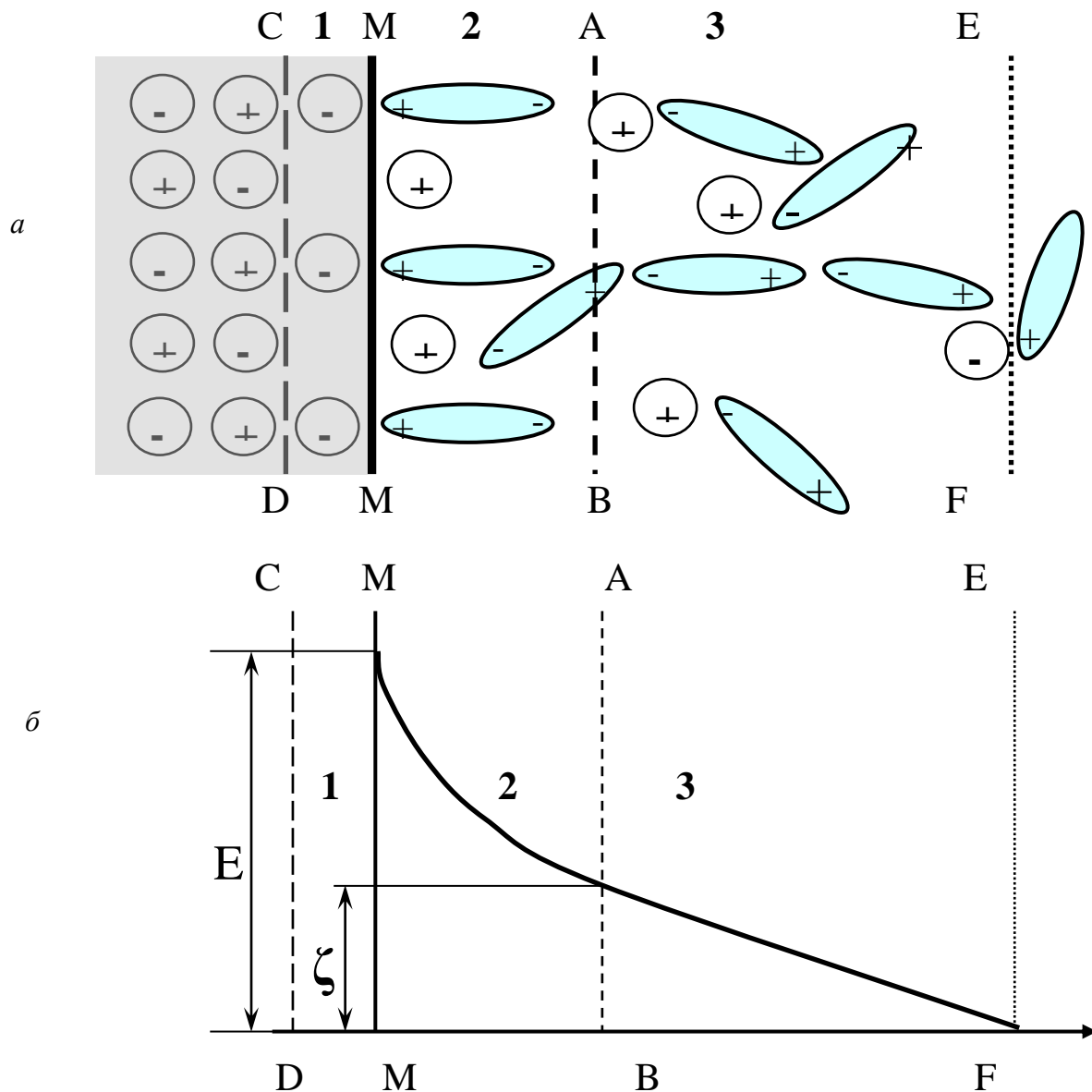


Рисунок 3.10. Строение двойного электрического слоя на поверхности минеральной частицы (а) и падение потенциала (б)

При движении частицы в жидкости или при перемещении жидкости относительно твердой фазы противоионы слоя 2 перемещаются вместе с частицей. Противоионы диффузного слоя отстают от них. Поэтому общая электронейтральность системы нарушается и между частицей и остальной частью раствора, условно отделенной линией AB , возникает разность потенциалов (рис. 3.10, б). Эта разность возникает и обнаруживается только при относительном перемещении частицы. Поэтому ее называют электрокинетическим или дзета-потенциалом и обозначают буквой ζ . Поверхность, ограниченную линией AB , называют поверхностью скольжения.

Дзета-потенциал – это разность потенциалов между ионами диффузного слоя Z и всеми ионами слева от линии AB (слои I и 2).

Линия EF является границей между диффузным слоем и жидкостью, практически не содержащей катионов. Суммарный заряд всех противоионов равен заряду ионов внутренней обкладки двойного электрического слоя и противоположен ему по знаку.

Кроме ζ -потенциала существует представление о полном или термодинамическом потенциале E , который определяется как разность потенциалов между ионами внешней и внутренней обкладки двойного электрического слоя. Дзета-потенциал составляет только часть полного потенциала E . Эти потенциалы возникают в различных местах системы: полный – на границе «поверхность минерала - вода» MM , ζ -потенциал – на поверхности скольжения по линии AB . Величина ζ -потенциала зависит от концентрации ионов в растворе и находится в пределах 10 - 40 милливольт, знак + или - .

Электрическое состояние внутренней обкладки I определяет состояние внешней обкладки и всего двойного электрического слоя, т.к. образование внешней обкладки происходит под влиянием заряда внутренней. Величина дзета-потенциала зависит в основном от распределения противоионов между внешней обкладкой и диффузным слоем.

Во флотационной пульпе образование двойного электрического слоя осложняется еще и присутствием различных ионов с разными зарядами и размерами в зависимости от состава руды, наличием ионов солей в воде и ионами реагентов.

Двойной электрический слой оказывает большое влияние на смачиваемость поверхности минерала, т.к. образование его внешней обкладки происходит в зоне расположения гидратных слоев. Кроме того, ионы веществ, растворенных в воде, взаимодействуют с внешней и внутренней обкладками двойного электрического слоя. Для адсорбции ионов во внутренней обкладке важную роль играет размер этих ионов, он должен быть одинаковым или близким. Здесь легче всего адсорбируются ионы, которые уже имеются в кристаллической решетке минерала или могут заменить их. Для адсорбции во внешней обкладке эти особенности несущественны.

При взаимодействии с реагентами заряд поверхности и определяемые им термодинамический и электрокинетический потенциалы играют большую роль при взаимодействии реагентов с минеральными частицами. Поверхность частиц, имеющих большой заряд, притягивают диполи воды и ориентируют их в пограничном слое. С такой поверхностью вода образует прочный гидратный слой и хорошо смачивает минерал. Ионы реагента могут вытеснить диполи

воды с такой поверхности только в том случае, если энергия связи реагента с поверхностью частицы выше, чем энергия связи молекул воды с этой же поверхностью.

Отрицательный заряд поверхности частицы способствует физической адсорбции положительно заряженных катионов реагента и затрудняет адсорбцию отрицательно заряженных анионов. Положительный заряд оказывает обратное действие.

При химической адсорбции или гетерогенной химической реакции заряд твердой поверхности оказывает меньшее влияние, т.к. химические силы связи прочнее электростатических сил.

3.3 Гистерезис смачивания

Явление гистерезиса имеет место во многих физических и физико-химических процессах. В общем случае гистерезис тормозит систему на пути от неравновесного состояния к равновесному, затрудняет его достижение. Часто система останавливается, не достигнув истинного равновесного состояния, соответствующего минимальному значению энергии [1,7].

Гистерезисом смачивания называется замедление передвижения трехфазного периметра смачивания по твердой поверхности. Гистерезис смачивания проявляется в том, что краевой угол не достигает своего равновесного значения, определяемого по правилу Неймана. При перемещении периметра смачивания по твердой поверхности возникает гистерезисная сила, направленная в сторону, противоположную направлению относительного движения (как и сила трения), и препятствующая перемещению периметра смачивания (рис. 3.11).

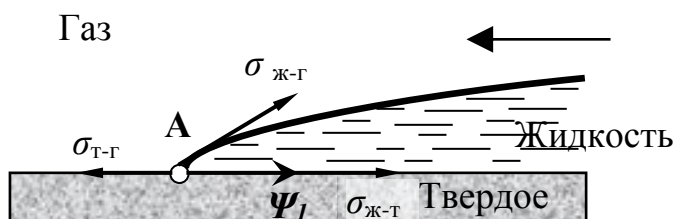


Рисунок 3.11. Силы, действующие на периметре смачивания при наступлении жидкой фазы на газообразную

При растекании капли жидкости по твердой поверхности происходит наступление жидкой фазы на газообразную, точка *A* на периметре контакта движется влево. В этом случае в дополнение к обычным силам поверхностного натяжения возникает гистерезисная сила ψ_g , направленная вправо (рис. 3.11).

Растекание капли жидкости происходит в несколько этапов, отличающихся по времени микросекундами (рис. 3.12). В начальный момент, когда капля жидкости только коснулась твердой поверхности, краевой угол Θ_1 близок к значению 180° (рис. 3.12, а). Сила $\sigma_{ж-г}$ дает почти равную себе горизонтальную составляющую, направленную вправо, наружу от поверхности капли в точке касания A_1 . В точке касания A_2 , которая в начальный момент практически совпадает с точкой A_1 , влево действуют силы $\sigma_{ж-т}$ и ψ_1 , направленные внутрь капли (на рис. 3.12, а не показаны из-за малости расстояния между точками A_1 и A_2).

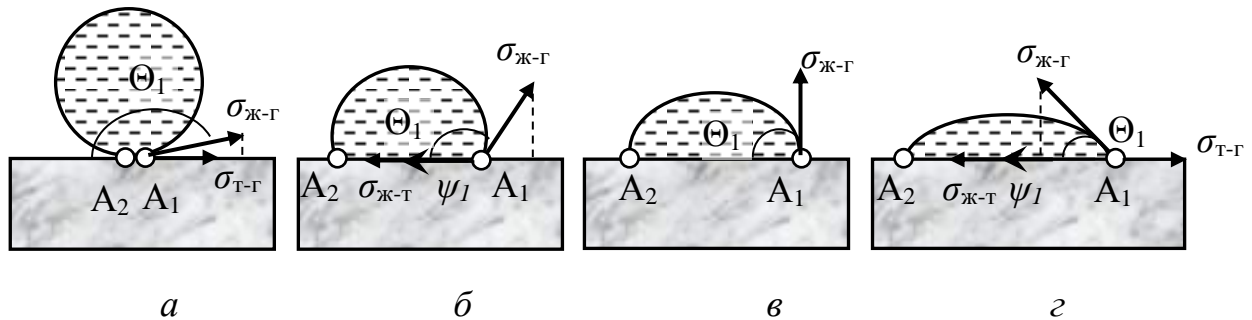


Рисунок 3.12. Этапы растекания капли жидкости по твердой поверхности

При этом установлено, что в первый момент силы, действующие наружу, будут больше сил, действующих внутрь капли:

$$\sigma_{ж-г} + \sigma_{т-г} > \sigma_{ж-т} + \psi_1 .$$

Такое соотношение сил приводит к растеканию капли и уменьшению угла Θ_1 (рис. 3.12, б). По мере того, как капля растекается, краевой угол уменьшается от 180 до 90° и величина горизонтальной составляющей силы $\sigma_{ж-г}$ снижается до нуля (рис. 3.12, в). При дальнейшем уменьшении краевого угла от 90 до 0° горизонтальная составляющая силы $\sigma_{ж-г}$ будет направлена уже внутрь капли и ее значение снова увеличится (рис. 3.12, г).

Таким образом, при растекании капли по мере уменьшения угла Θ_1 соотношение сил, направленных наружу и внутрь капли все время изменяется в пользу сил, направленных внутрь. При $\Theta_1 = 0^\circ$ равнодействующая сил, направленных внутрь капли будет максимальной и составит $\sigma_{ж-г} + \sigma_{ж-т} + \psi_1$. Для некоторого значения краевого угла наступит равновесие сил, направленных внутрь и вне капли, и ее растекание остановится. Краевой угол Θ_1 , значение которого при наличии гистерезиса соответствует моменту наступления равновесия сил и прекращению перемещения периметра смачивания, называется *гистерезисным равновесным краевым углом*. Его значение отличается от равновесного краевого угла, полученного в отсутствие

гистерезиса, и может быть определено из условия равновесия сил в каждой точке трехфазного периметра контакта:

$$\sigma_{ж-т} + \sigma_{ж-г} \cos\Theta_1 + \psi_1 = \sigma_{т-г},$$

$$\cos\Theta_1 = (\sigma_{т-г} - \sigma_{ж-т} - \psi_1) / \sigma_{ж-г} = \cos\Theta - (\psi_1 / \sigma_{ж-г}).$$

Отсюда следует, что $\cos\Theta_1 < \cos\Theta_p$ и $\Theta_1 > \Theta_p$, т.е. при наступлении жидкой фазы на газообразную гистерезисный краевой угол больше равновесного.

Данный вывод является частным случаем из общего правила, которое говорит о том, что если при движении системы к состоянию равновесия какой-нибудь показатель состояния системы уменьшается, то гистерезисное значение этого показателя будет больше равновесного. Справедливо и обратное правило.

При флотации может иметь место и другой случай, когда газообразная фаза наступает на жидкую. Такой процесс происходит при распространении пузырька воздуха по поверхности твердой минеральной частицы, находящейся в пульпе, при образовании флотационного комплекса (рис. 3.13). При наступлении газовой фазы на жидкую точка A_1 перемещается вправо и возникает гистерезисная сила ψ_2 , направленная влево. При этом гистерезисные силы ψ_1 и ψ_2 имеют не только разное направление, но и разную величину.

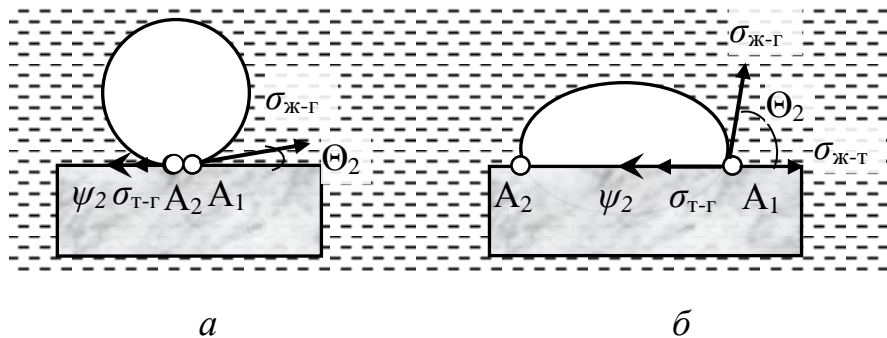


Рисунок 3.13. Гистерезис при распространении воздушного пузырька по твердой поверхности в объеме жидкой фазы

В первый момент соприкосновения воздушного пузырька с твердой поверхностью гистерезисный краевой угол Θ_2 близок к нулю, т.к. он отсчитывается через жидкую фазу (рис. 3.13, а). Сила $\sigma_{ж-г}$ имеет значение, стремящееся к максимальному, и направлена практически вдоль твердой поверхности.

Пузырек будет распространяться по поверхности (растекаться) при условии:

$$\sigma_{ж-г} + \sigma_{ж-г} > \sigma_{т-г} + \psi_2 ,$$

где ψ_2 – гистерезисная сила при наступлении газообразной фазы на жидкую.

При распространении воздушного пузырька по твердой поверхности краевой угол Θ_2 будет расти, а горизонтальная составляющая силы $\sigma_{ж-г}$ – уменьшаться. В некоторый момент времени силы, действующие на периметре смачивания, будут уравновешены (рис. 3.13, б). Тогда гистерезисный краевой угол из условия равновесия определится как:

$$\sigma_{т-г} + \psi_2 = \sigma_{ж-г} + \sigma_{ж-г} \cos \Theta_2 ,$$

$$\cos \Theta_2 = (\sigma_{т-г} - \sigma_{ж-г} + \psi_2) / \sigma_{ж-г} = \cos \Theta + (\psi_2 / \sigma_{ж-г}).$$

Отсюда вытекает, что $\cos \Theta_2 > \cos \Theta_p$ и $\Theta_2 < \Theta_p$, т.е. при наступлении газообразной фазы на жидкую гистерезисный краевой угол меньше равновесного.

Полный гистерезис смачивания h , определяют как разницу косинусов гистерезисных углов:

$$h = \cos \Theta_2 - \cos \Theta_1 = \cos \Theta_p + (\psi_2 / \sigma_{ж-г}) - (\cos \Theta_p - (\psi_1 / \sigma_{ж-г})) = (\psi_2 + \psi_1) / \sigma_{ж-г} .$$

Согласно исследованиям П.А. Ребиндера гистерезисный краевой угол связан с равновесным краевым углом соотношением:

$$\cos \Theta_h = \cos \Theta_p + \psi / \sigma_{ж-г} = \cos \Theta_p + h ,$$

где Θ_h – гистерезисный краевой угол; ψ – гистерезисная сила, тормозящая перемещение периметра контакта для достижения равновесия.

В очень редких случаях, когда $\psi = 0$, гистерезисный краевой угол может быть равен равновесному. Гистерезисный краевой угол может изменяться в результате внешних воздействий, а не от изменения смачиваемости поверхности как равновесный краевой угол Θ_p , определяемый по закону Юнга.

Причины гистерезиса смачивания точно не установлены. Считается, что явление гистерезиса связано с особыми свойствами гидратных слоев. Чем ближе расположены молекулы воды от твердой поверхности, тем трудней их перемещение по последней. Эта зависимость справедлива как для случая вытеснения воды воздухом, так и при вытеснении воздуха водой. Следовательно, гистерезис смачивания зависит от прочности сцепления с твердой поверхностью молекул воды и газов воздуха.

В случае вытеснения воды воздухом это сцепление препятствует перемещению по твердой поверхности непосредственно к ней прилегающих слоев жидкости. В обратном случае жидкости приходится удалять с твердой поверхности адсорбированные молекулы газов. Таким образом, при наступлении жидкой фазы на газообразную происходит формирование гидратного слоя, при наступлении газообразной фазы на жидкую – разрушение.

В обоих случаях имеет место течение слоев жидкости, непосредственно граничащих с поверхностями раздела фаз. Гидродинамика таких слоев изучена недостаточно, тем более для гидратных слоев, имеющих аномальные свойства. В зависимости от порядка смачивания количественное выражение сил сопротивления может быть различным, чем и обусловлена зависимость величины гистерезиса смачивания от порядка последнего.

Исследованиями гистерезиса смачивания разными методами установлены следующие основные закономерности:

1) Величина гистерезиса смачивания зависит от того, в каком направлении передвигается трехфазная граница: от газа в жидкость или наоборот, т.е. от порядка смачивания – происходит вытеснение с твердой поверхности воды воздухом или воздуха водой. Такой гистерезис называется порядковым или статическим. При наступлении жидкой фазы гистерезис больше, чем при наступлении газообразной.

2) Величина гистерезиса смачивания зависит от скорости перемещения трехфазного периметра по твердой поверхности. Прочность закрепления неподвижного пузырька на твердой поверхности больше, чем пузырька, медленно передвигающегося по этой поверхности, что связано с превышением статического трения пузырька над динамическим на 25 - 30 %.

3) При наступлении жидкой фазы гистерезис на гидрофобных поверхностях больше, чем на гидрофильных.

4) Установлена бóльшая зависимость гистерезиса смачивания от шероховатости поверхности – на гладких поверхностях гистерезис меньше, чем на шероховатых.

5) Имеется зависимость гистерезиса смачивания от адсорбции реагентов на поверхности. Гетерополярные реагенты-собиратели увеличивают гистерезис, жестко закрепляя периметр смачивания за счет адсорбционных слоев реагента на поверхности частиц. Это повышает устойчивость закрепления пузырька и способствует флотации. Такой вид гистерезиса относится к кинетическому. Кинетический гистерезис смачивания зависит от шероховатости поверхности, размера микровпадин их числа и конфигурации, от скорости перемещения трехфазной границы по твердой поверхности, от прочности сцепления с твердой поверхностью молекул воды и газов воздуха.

При закреплении гидратированной частицы на поверхности раздела вода-воздух площадь контакта фаз незначительна в начальный момент, затем она начинает увеличиваться в ходе наступления газообразной фазы на жидкую. Гистерезис в данном случае препятствует увеличению периметра смачивания, затрудняя закрепление частицы, и краевой угол будет меньше равновесного, что снижает прочность закрепления частицы.

При отрыве закрепившейся частицы от пузырька происходит наступление жидкой фазы на газообразную. Гистерезис затрудняет отрыв, гистерезисный угол в момент отрыва больше по величине, чем равновесный. В этом случае роль гистерезиса смачивания будет положительной.

Гистерезис смачивания характеризует гидратированность поверхности минералов. Чем ближе расположены молекулы воды к твердой поверхности, тем труднее их перемещение по последней.

Установление закономерностей осложняется тем, что для образования трехфазной границы смачивания необязательно полное удаление жидкости с твердой поверхности. Если энергия прилипания жидкости к твердой поверхности больше энергии сцепления молекул жидкости, то отступающая жидкость оставляет влажный след толщиной, соизмеримой с радиусом действия молекулярных сил.

3.4 Виды краевых углов

Выше были рассмотрены наиболее простые варианты формы фаз, взаимодействующих при флотации (п. 3.2.1, 3.3). Вместе с тем в практике флотации формы воздушных пузырьков, капель реагентов и тем более минеральных частиц могут быть самыми разнообразными [20]. Поверхность раздела «жидкость-газ» или «жидкость-жидкость» (например, аполярный углеводородный реагент - пульпа) является искривленной и легкоподвижной. Поэтому классические идеализированные представления о взаимодействии сферических пузырьков воздуха с плоской твердой поверхностью (подложкой) с образованием равновесного краевого угла не всегда оказываются справедливыми.

При взаимодействии искривленных поверхностей особое влияние на процессы прилипания, растекания и другие приобретает капиллярное давление, которое вычисляется исходя из *первого закона капиллярности*:

$$P_k = \sigma (1/R + 1/r),$$

где P_k – капиллярное давление на искривленной границе раздела фаз; σ – поверхностное натяжение на этой же границе; R и r – радиусы кривизны поверхности для двух контактирующих фаз.

Первый закон капиллярности справедлив для пузырьков или капель с размером более 1 мкм, который превышает радиус действия межмолекулярных сил [1].

Форма легкоподвижной границы раздела, находящейся под действием капиллярных и гравитационных сил, описывается уравнением Лапласа, обозначения параметров которого для пузырька показаны на рис. 3.14.

Уравнение Лапласа было преобразовано Адамсом для случая симметричных пузырьков (капель) и приведено к виду:

$$b / \rho + \sin \varphi / (x / b) = 2 + \beta z / b, \quad \text{где} \quad \beta = (\Delta_1 - \Delta_2) g b^2 / \sigma,$$

где b – радиус кривизны пузырька в его куполе; ρ – главный радиус кривизны поверхности пузырька в произвольной точке А с координатами (x, z) ; φ – угол, образованный нормалью к поверхности пузырька в точке А и его осью симметрии; β – коэффициент, характеризующий форму пузырька; Δ_1 и Δ_2 – плотности взаимодействующих фаз 1 и 2, соответственно; g – ускорение силы тяжести.

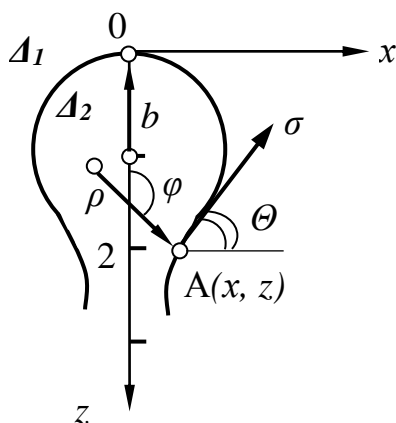


Рисунок 3.14. Обозначение параметров пузырька в уравнении Лапласа

Величина и знак коэффициента β характеризуют форму пузырьков или капель (рис. 3.15) в зависимости от соотношения плотностей фаз 1 и 2, параметра b и поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз.

При $\Delta_1 = \Delta_2$ $\beta = 0$ – капля или пузырек имеют правильную форму сферы; при $\Delta_1 > \Delta_2$ $\beta > 0$ – капля лежит на подложке, а пузырек захвачен (пленен) фазой 1; при $\Delta_1 < \Delta_2$ $\beta < 0$ – капля висит, а пузырек сидит на подложке.

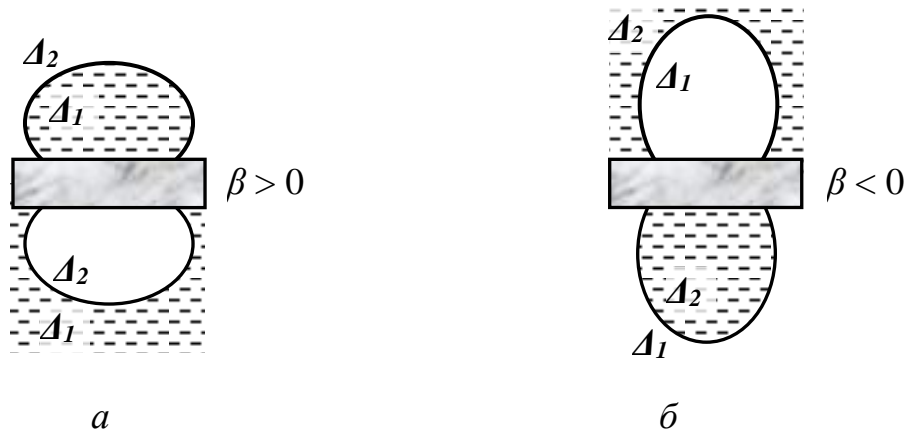


Рисунок 3.15. Форма пузырьков (капель) и параметр β :

a – лежащая капля и плененный пузырек, b – сидячий пузырек и висячая капля

На основе решения уравнения Лапласа для большого количества значений β и φ Башфортом и Адамсом составлены таблицы и выведено уравнение, связывающее объем пузырька с кривизной его поверхности, площадью контакта, краевым углом, плотностью газа и жидкой среды. По этим данным точно вычисляют значения σ . С помощью таблиц Башфорта и Адамса можно находить соотношение сил, действующих между пузырьками различного объема и прилипшей к ним подложкой.

Кроме перечисленных выше краевых углов – равновесного и гистерезисного – в теории флотационных процессов существует понятие о краевых углах натекания Θ_H и оттеkania Θ_O (рис. 3.16).

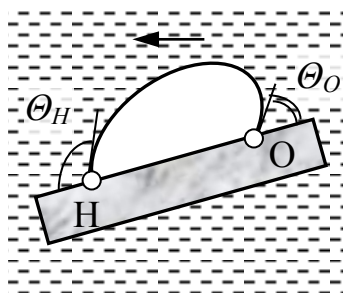


Рисунок 3.16. Краевые углы натекания и оттеkania

Краевые углы натекания и оттеkania равны между собой только при отсутствии гистерезиса смачивания. При его наличии разность между углами натекания и оттеkania определяется из формулы Ребиндера:

$$h^* = \cos\Theta_H - \cos\Theta_O,$$

где h^* — гистерезис смачивания.

Гистерезис, обозначенный как h^* , отличается по величине от гистерезиса, обозначенного как h . Для определения гистерезиса h^* используются значения краевых углов, найденных в точках O и H (рис. 3.16), а для определения гистерезиса h – значения, принимаемые углами вдоль всего периметра, что повышает достоверность исследований.

Изучение явления гистерезиса позволяет наиболее точно определять изменения свойств твердой поверхности при взаимодействии с флотационными реагентами.

Определенное влияние имеет и угол наклона поверхности раздела жидкость-газ к горизонту у периметра трехфазного контакта (рис. 3.17).

Значения этого угла используются при определении вертикальной составляющей вектора поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ при вычислении силы прилипания F частицы к пузырьку на плоской границе раздела жидкость-газ:

$$F = \pi a \sigma_{ж-г} \sin\Theta,$$

где F – сила прилипания; a – диаметр периметра контакта трех фаз; Θ – текущее значение краевого угла.

Прилипание пузырька к плоской горизонтальной подложке является одним из частных случаев среди тех, которые имеют место при флотации. Для этого варианта (рис. 3.17, а, б) равновесный Θ_p и гистерезисный Θ_h краевые углы совпадают.

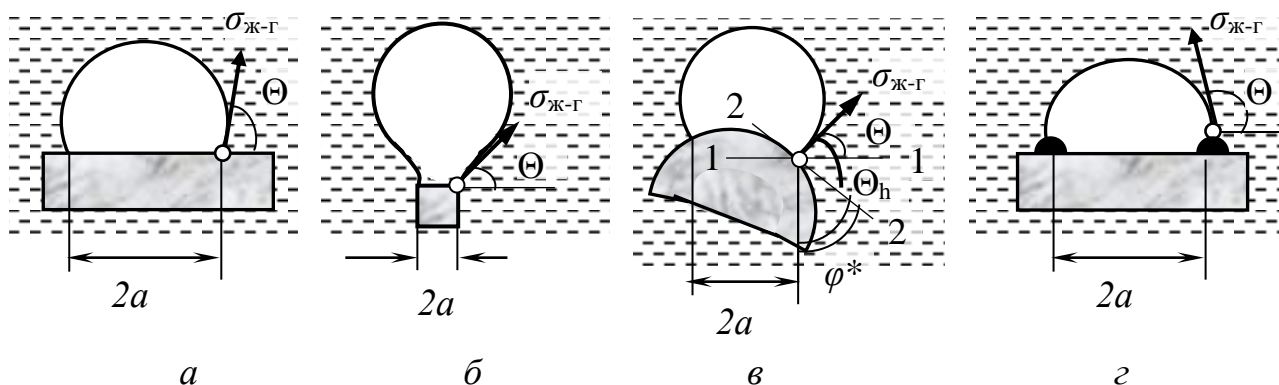


Рисунок 3.17. Различные варианты краевых углов смачивания

Когда подложка выпуклая (рис. 3.17, в) значения равновесного Θ_p и гистерезисного Θ_h краевых углов отличаются друг от друга и связаны между собой углом φ^* . Угол φ^* между горизонтальной плоскостью 1-1, и плоскостью 2-2, касательной к поверхности твердой частицы, определяется формой поверхности частицы в точках периметра смачивания и называется углом формы. При этом справедливо соотношение:

$$\sin\Theta_p = -\cos(\Theta_h + \varphi^*).$$

В случае присутствия каемки аполярного реагента на периметре контакта появляются три границы раздела – «реагент-жидкость», «реагент-твердое», «реагент-газ» (рис. 3.17, з).

При этом до твердой фазы поверхность пузырька уже не доходит, пузырек становится более плоским и как бы растекается. Часто ошибочно считают, что растекание пузырька связано с повышением гидрофобности твердой поверхности. Исследованиями установлено, что растекание вызвано снижением поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$. Это снижение влечет за собой уменьшения параметра β (см. рис. 3.14) в преобразованном Адамсом уравнении Лапласа. Такой вариант предполагает использование для вычисления силы прилипания краевого угла, определенного на уровне верхнего края каймы реагента.

Теоретически при отсутствии гистерезиса смачивания и аполярного реагента на поверхности, больших размеров горизонтальной подложки все краевые углы будут равны между собой:

$$\Theta_p = \Theta_h = \Theta_H = \Theta_O = \Theta.$$

Но в реальных условиях флотации равновесные краевые углы не существуют. В целом исследователи отмечают следующие положения относительно роли краевых углов смачивания.

1. Точное измерение краевых углов затрудняется тем, что они обычно не достигают равновесного значения, а также деформацией поверхности пузырька и сложностью получения неизменных поверхностей минералов.

2. Измерение краевых углов помогает судить об относительных свойствах минеральной поверхности, в частности о влиянии отдельных реагентов на флотационную способность частиц. Однако таким путем нельзя определить оптимальный расход реагентов или ожидаемые результаты флотации.

3. Краевые углы смачивания дают относительную характеристику гидратированности поверхности и не характеризуют такое важное для флотации свойство гидратных слоев, как их подвижность и устойчивость.

Особое место занимает метод оценки гидратированности поверхности по скорости прилипания к ней пузырьков. Впервые открытый И. Свен-Нильсоном и значительно развитый в дальнейшем М.А. Эйгелесом и В.А. Глембоцким, этот метод характеризует, прежде всего, устойчивость гидратных слоев. С помощью специальных контактных приборов определяется минимальное время

соприкосновения пузырька с частицами минералов, названное временем индукции, необходимое для прилипания.

В последнее время делаются попытки количественной оценки собственно гидратированности поверхности по кажущейся энергии активации и приведенному времени индукции. Первый показатель характеризует устойчивость гидратного слоя (его сопротивляемость утончению) по изменению времени соприкосновения частиц с пузырьком, необходимому для прилипания, в зависимости от температуры (т.е. по сопротивлению гидратного слоя воздействию теплового движения). Второй – изменение толщины промежуточного гидратного слоя в процессе слипания частицы с пузырьком.

ГЛАВА 4

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ФЛОТАЦИИ

При флотационном разделении минералов одним из определяющих процессов является возникновение флотационного комплекса «твердая минеральная частица – воздушный пузырек». Процесс образования флотационного комплекса из единичных частицы и пузырька называется *элементарным актом флотации*. При этом формируется трехфазный периметр смачивания и минимальный краевой угол, необходимый для первоначального прикрепления.

4.1 Обзор гипотез элементарного акта флотации

Для объяснения причин избирательного закрепления минеральных частиц на поверхности раздела фаз было предложено несколько гипотез.

В связи с тем, что первоначально пенную флотацию использовали только для обогащения сульфидных минералов, получила распространение *гипотеза об избирательной адсорбции* кислорода воздуха. Считалось, что растворенный в пульпе кислород воздуха адсорбируется на поверхности сульфидов, образуя газовую оболочку, из-за сродства серы и кислорода. При столкновении частицы с воздушным пузырьком происходит слияние (коалесценция) этой газовой оболочки частицы и пузырька. Таким образом, частица оказывается закрепленной на пузырьке. Позднее эта гипотеза была опровергнута, т.к. и другие минералы, не содержащие серу, могут образовывать флотационные комплексы с пузырьками воздуха, а сульфиды флотируют инертными газами.

Такой же несостоятельной оказалась и *электростатическая гипотеза*. В соответствии с ней закрепление частиц объяснялось тем, что пузырек и частица имели электрические заряды разного знака. Но практика флотации не подтвердила эту гипотезу – часто частицы с противоположным знаком не закреплялись на пузырьках и наоборот.

Гипотеза смачивания или гипотеза краевого угла предполагает, что способность минералов закрепляться на поверхности раздела «жидкость-газ» зависит от смачиваемости их поверхности. Эта гипотеза включает две трактовки элементарного акта флотации. Первая рассматривает силы, действующие на частицу, и исходит из анализа сил поверхностного натяжения, в связи с чем, её называют силовой. Вторая – оценивает возможность закрепления частицы на основе второго принципа термодинамики, т.е. на

основе анализа величины свободной энергии системы до и после прикрепления частицы. Эта трактовка носит название термодинамической. Выводы обеих трактовок идентичны.

В соответствии с *адсорбционной гипотезой* К.Ф. Белоглазова [1, 7] считается, что частица, покрытая гидратной оболочкой, связана с пузырьком аполярными частями адсорбированных на ее поверхности молекул собирателя. Закрепление покрытых собирателем частиц на поверхности раздела жидкость-газ, обладающей большой поверхностной энергией, объясняется снижением поверхностной энергии за счет замены этой поверхности поверхностью раздела газ-углеводород с низкой поверхностной энергией. При этом закрепление частицы в энергетическом отношении эквивалентно адсорбции такого числа молекул собирателя, которое находится на грани частицы, контактирующей с газообразной фазой. По адсорбционной гипотезе закономерности адсорбции распространяются на элементарный акт флотации.

Достоинство термодинамического анализа Белоглазова заключается в связи процесса прилипания с физико-химической характеристикой реагентов, что приближает его теорию к условиям флотации. Вместе с тем многие допущения не обоснованы. Экспериментальные исследования не подтверждают зависимость процесса прилипания от плотности слоя собирателя. Силы притяжения между аполярными группами монослоя собирателя и пузырьком воздуха недостаточны для удержания на пузырьке минеральной частицы флотационного размера.

Теоретические и экспериментальные исследования привели к гипотезам о возможности образования флотационного комплекса с позиций термодинамики и кинетики, более подробно рассмотренные ниже.

4.2 Равновесие частицы на поверхности воздушного пузырька

Выражения для условий равновесия частицы на поверхности воздушного пузырька определяются числом и направлением сил, действующих на границе раздела фаз. Основной силой, способствующей флотации частиц, является *флотационная сила*. Флотационной силой называется проекция сил поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$, приложенных к частице по периметру смачивания, на направление, вдоль которого действует сила, отрывающая частицу от поверхности раздела жидкость-газ.

Когда отрывающей является сила тяжести, то флотационной силой будет вертикальная составляющая сил $\sigma_{ж-г}$, действующая по всему периметру смачивания:

$$F = \pi a \sigma_{ж-г} \sin\Theta.$$

Флотационная сила пропорциональна линейному размеру частицы, а сила тяжести – линейному размеру в третьей степени. Отсюда следует, что при уменьшении размера частицы флотационная сила будет снижаться медленнее, чем сила тяжести.

Наиболее простым случаем является равновесие частицы правильной геометрической формы, например, кубической, плавающей на поверхности жидкости, что соответствует условиям пленочной флотации (рис. 4.1).

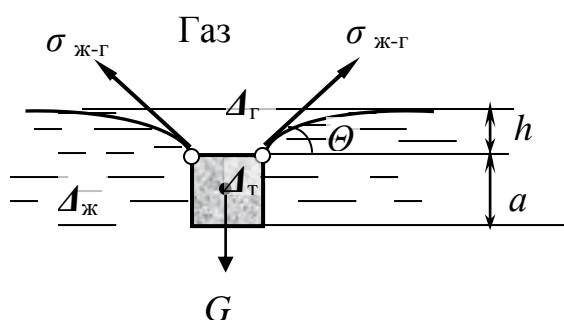


Рисунок 4.1. Равновесие частицы на поверхности воды

На частицу действуют: сила тяжести частицы G , флотационная сила (прилипания) F , сила гидростатического давления жидкости на нижнюю грань частицы $F_г$. Частица будет находиться в равновесии, если выполняется условие:

$$F + F_г - G = 0.$$

Сила гидростатического давления жидкости на нижнюю грань частицы составит:

$$F_г = p f = (h + a) \Delta_{ж} g f = (h + a) \Delta_{ж} g a^2 = h \Delta_{ж} g a^2 + \Delta_{ж} g a^3.$$

где p – давление; f – площадь нижней грани частицы; h – расстояние от верхней грани частицы до уровня жидкости; a – высота (размер) ребра кубической частицы; $\Delta_{ж}$ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести.

Плотностью воздуха $\Delta_г$ обычно пренебрегают вследствие ее малого значения. С учетом плотности твердой фазы $\Delta_т$ получено:

$$\pi a \sigma_{ж-г} \sin\Theta + h \Delta_{ж} g a^2 + \Delta_{ж} g a^3 - a^3 \Delta_т g = 0.$$

Это выражение называется уравнением Валентинера. Данное уравнение впервые (1914 г.) продемонстрировало определяющее влияние капиллярных

сил на плавание частиц минералов на поверхности воды. С учетом небольших величин h , вторым членом уравнения пренебрегают, поэтому можно записать:

$$\pi a \sigma_{ж-г} \sin\Theta \approx g a^3 (\Delta_T - \Delta_ж).$$

Или: $F / G \approx 1.$

Таким образом, только для условий пленочной флотации флотационная сила приближенно равна весу частицы в воде.

Позже (1928 г.) П.А. Ребиндером было записано следующее условие флотационного равновесия:

$$|F / G| = | \pi a \sigma_{ж-г} \cos(\Theta_h + \varphi^*) / V (\Delta_T - \Delta_ж) g | \geq 1.$$

где V – объем частицы.

Данное уравнение связывает величину флотационной силы F с углом формы частицы φ^* (см. рис. 3.17, в), т.е. с её поверхностными свойствами. Условие флотационного равновесия Ребиндера показало, что флотируемость частиц при прочих равных условиях пропорциональна гидрофобности их поверхности и величине гистерезиса смачивания, который может быть связан в ряде случаев с наличием острых ребер на поверхности частицы. Кроме того, флотируемость частиц резко увеличивается при росте соотношения $\pi a / V$. Это свидетельствует о том, что чешуйчатые частицы будут флотировать лучше округлых.

Из условий равновесия частиц на поверхности жидкости вытекает, что необходимо подбирать такие реагенты для пленочной флотации, которые способны увеличить гидрофобность частиц и величину гистерезиса смачивания без значительного снижения величины поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость-газ».

4.3 Равновесие пузырька на горизонтальной поверхности частицы

Общее уравнение, определяющее равновесие пузырька на горизонтальной поверхности твердой частицы, выведено А.Н. Фрумкиным и Б.В. Кабановым (1933 г.) и носит их имя (рис. 4.2).

Сила прилипания обусловлена стремлением легкоподвижной поверхности пузырька к сокращению, она как бы притягивает прилипшую

частицу, действует по всему периметру площади контакта фаз и направлена вверх:

$$F_{np} = \pi a \sigma_{ж-г} \sin\Theta,$$

где a – диаметр окружности, по которой частица прикрепляется к пузырьку; $\sigma_{ж-г} \cdot \sin\Theta$ – вертикальная составляющая поверхностного натяжения, как бы притягивающая твердую поверхность к оболочке пузырька.

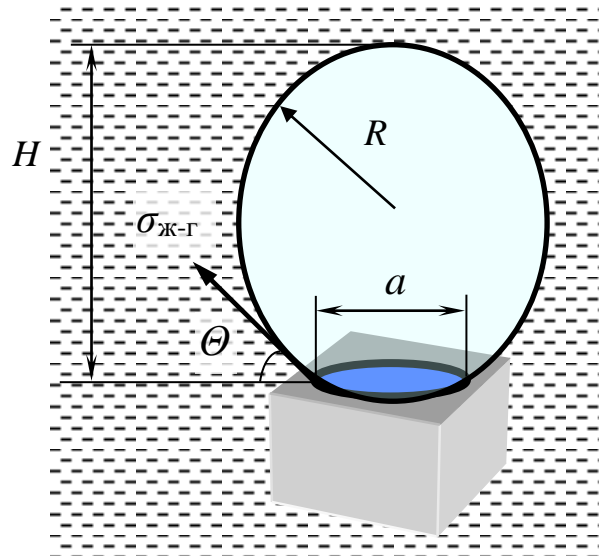


Рисунок 4.2. Схема к выводу уравнения Фрумкина-Кабанова

Отрывающими являются гидростатическая сила подъема пузырька жидкостью (выталкивающая пузырек сила Архимеда) и разница давлений внутри пузырька и вне его. Силой тяжести воздуха в пузырьке $\Delta_2 g V$ пренебрегают. Выталкивающая сила Архимеда:

$$F_A = \Delta_{ж} g V,$$

где $\Delta_{ж}$ – плотность жидкости; V – объем пузырька.

Давление газа в пузырьке больше гидростатического в окружающей пузырьки жидкости за счет капиллярного давления. Давление газа во всех участках оболочки пузырька одинаково. А давление воды у основания пузырька больше, чем давление у вершины пузырька на величину гидростатического давления $\Delta_{ж} g H$, где H – высота пузырька, плотностью газа по сравнению с плотностью жидкости пренебрегают. Разница давлений в жидкости и газе у основания пузырька:

$$\Delta p = (2\sigma_{ж-г} / R) - \Delta_{жс} g H.$$

В общем случае давление определяется как частное от деления силы на площадь. А сила отрыва, вызванная разницей давлений, определится как произведение давления на площадь:

$$F_P = \Delta p S = ((2\sigma_{ж-г} / R) - \Delta_{ж} g H) \pi a^2 / 4.$$

Тогда условие равновесия сил будет:

$$F_{np} = F_A + F_P,$$

$$\pi a \sigma_{ж-г} \sin \Theta = \Delta_{ж} g V + ((2\sigma_{ж-г} / R) - \Delta_{ж} g H) \pi a^2 / 4.$$

Из уравнения Фрумкина-Кабанова следует, что прочность прикрепления частицы тем больше, чем больше краевой угол смачивания, т.е. гидрофобность поверхности твердой фазы. Следовательно, равновесие пузырька на горизонтальной поверхности частицы определяется в основном поверхностными и гидростатическими силами.

4.4 Условие закрепления частиц на пузырьках, движущихся с ускорением

Рассмотренные условия равновесия частицы на неподвижном пузырьке не применимы к реальным флотационным условиям, так как в этом случае существует возможность нестационарного движения комплекса частица-пузырек, связанная с турбулентностью потоков в камере флотационной машины и на частицу и пузырек действуют дополнительные силы. Эти силы способствуют отрыву частиц от пузырька. Они вызывают перемещение частицы по криволинейной поверхности пузырька, а также резкие изменения величины и направления скоростей частицы и пузырька.

Столкновение пузырьков с минеральными частицами, в пульпе происходит в соответствии с законами гидродинамики. Применительно к флотации это было исследовано А.М. Годэном, К.Л. Сазерлендом, О.С. Богдановым и Б.В. Дерягиным с С.С. Духиным и Н.Н. Рулевым. Все эти исследования дали близкие результаты и выводы. При реальной флотации имеют место вихревые потоки, а также большое количество частиц, многократно сталкивающихся с пузырьками. Кроме того, вихревые потоки за пузырьками засасывают тонкие частицы и создают условия для их контакта с «кормой» пузырьков.

Известно, что поверхность пузырьков при движении деформируется, а крупные пузырьки, средний диаметр которых более 1 мм, движутся по

криволинейным траекториям даже в спокойной жидкости. При этом форма их также изменяется. Это затрудняет анализ условий закрепления частиц на пузырьках таких размеров.

В реальных условиях пенной флотации образовавшийся флотационный комплекс «минеральная частица-воздушный пузырек» движется в турбулентном потоке пульпы и испытывает при этом различные ускорения. Последнее приводит к возникновению значительных отрывающих сил $F_{отр}$. Для того, чтобы не происходило разрушение флотокомплексов, т.е. деминерализации пузырьков, частицы должны прилипать к ним с некоторым запасом прочности. Следовательно, одной из функций реагентов является обеспечение необходимой прочности контакта «минерал-пузырек».

На основе уравнения Фрумкина-Кабанова рядом исследователей было записано соотношение сил прилипания и отрыва, действующих на периметре контакта в динамических условиях. При этом рассматривается предельный случай пенной флотации, когда подъемная сила пузырька равна весу частицы в воде. В таком случае справедливо соотношение:

$$F_{пр} = G^* + F_{р.} + F_{отр},$$

где G^* – вес частицы в воде, определяемый по формуле:

$$G^* = V_T (\Delta_T - \Delta_{ж}) g,$$

где V_T и Δ_T – объем и плотность твердой фазы, соответственно.

Величину отрывающей силы определяют действующие ускорения:

$$F_{отр} = m A = V_T \Delta_T A.$$

где m – масса флотационного комплекса; A – ускорение, с которым движется комплекс. Массой воздушного пузырька пренебрегают.

В динамических условиях уравнение равновесия сил примет вид:

$$\pi a \sigma_{ж-г} \sin \Theta = V_T (\Delta_T - \Delta_{ж}) g + ((2\sigma_{ж-г} / R) - \Delta_{ж} g H) \pi a^2 / 4 + V_T \Delta_T A.$$

Величина ускорения A может быть найдена при исследовании гидродинамики потоков во флотационной машине, что представляется довольно сложной задачей.

Из приведенного уравнения следует, что для повышения прочности закрепления частиц на пузырьках необходимо подбирать реагенты, обеспечивающие рост краевого угла Θ , снижение явления гистерезиса

смачивания поверхности частиц (см. рис. 3.13, п. 3.3) и необходимую определенную величину снижения поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ на границе раздела «жидкость-газ».

4.5 Термодинамический анализ образования комплекса «воздушный пузырек - минеральная частица»

В ходе исследований получили развитие термодинамический анализ прилипания минеральных частиц к воздушному пузырьку и кинетический. При *термодинамическом анализе* изучаются условия устойчивого существования флотационного комплекса [1,19]. При этом имеют место две термодинамические трактовки прилипания, которые называют капиллярной и адсорбционной теориями. Адсорбционная теория и ее недостатки вкратце изложена в п. 4.1.

Капиллярная теория прилипания рассматривает изменение свободной поверхностной энергии системы в процессе образования флотационного комплекса. Иногда ее называют теорией краевого угла, поскольку при этом изучается изменение краевого угла смачивания как косвенной оценки разности трудно определяемых поверхностных энергий твердой фазы на границе «жидкость-газ» $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$.

На основе положений термодинамики самопроизвольное слипание минеральной частицы и воздушного пузырька возможно, если запас свободной энергии их поверхности при раздельном пребывании в воде (рис. 4.3, *а*) уменьшается после образования флотационного комплекса (рис. 4.3, *б*).

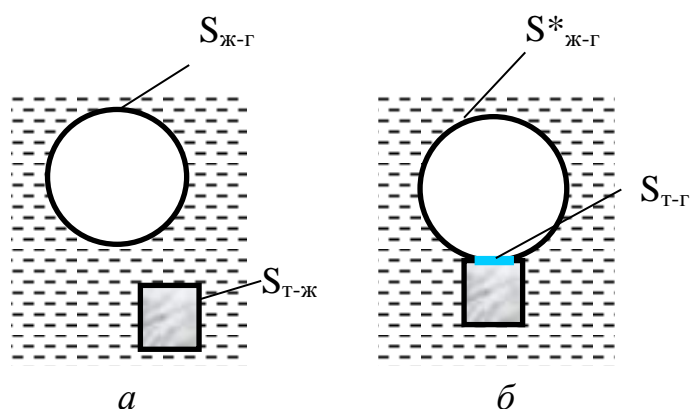


Рисунок 4.3. Состояние системы воздушный пузырек и минеральная частица в процессе прилипания: *а* – до прилипания; *б* – после прилипания

Свободная поверхностная энергия системы до прилипания определяется соотношением:

$$W_1 = S_{\text{ж-г}} \sigma_{\text{ж-г}} + S_{\text{т-ж}} \sigma_{\text{т-ж}},$$

где S – площадь поверхностей раздела «жидкость-газ» и «твердое-жидкость»; σ – поверхностная энергия на этих же границах раздела.

Запас свободной энергии системы после закрепления частицы и появления площади прилипания $S_{\text{т-г}}$ будет:

$$W_2 = (S_{\text{ж-г}} - S_{\text{т-г}}) \sigma_{\text{ж-г}} + (S_{\text{т-ж}} - S_{\text{т-г}}) \sigma_{\text{т-ж}} + S_{\text{т-г}} \sigma_{\text{т-г}},$$

где $S_{\text{т-г}}$ – площадь прилипания на разделе фаз «твердое-газ».

Уменьшение свободной энергии системы:

$$\Delta W = W_1 - W_2 = S_{\text{т-г}} (\sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{т-г}}).$$

Значение ΔW должно быть положительным, что вытекает из второго начала термодинамики, т.к. процесс прилипания происходит самопроизвольно, без приложения энергии извне. Следовательно, должно выполняться условие:

$$\sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{т-г}} > 0, \quad \text{т.к.} \quad S_{\text{т-г}} > 0 \quad \text{или} \quad \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-ж}} > \sigma_{\text{т-г}}.$$

Из правила Неймана известно, что

$$(\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-г}}) = \sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta.$$

Тогда

$$\Delta W = S_{\text{т-г}} \sigma_{\text{ж-г}} (1 - \cos \Theta).$$

Если отнести убыль свободной поверхностной энергии системы к вновь образованной поверхности раздела «твердое-газ» $S_{\text{т-г}}$, то будет получено:

$$\Delta W^* = \Delta W / S_{\text{т-г}} = \sigma_{\text{ж-г}} (1 - \cos \Theta).$$

Значение ΔW^* выражает максимальную работу, которую может совершить система при вытеснении жидкости воздухом с единицы поверхности твердой фазы.

При рассмотрении данного вопроса обычно принимают следующие допущения. Предполагается, что уменьшение поверхности пузырька при слипании и вновь образовавшаяся поверхность контакта «пузырек-частица» равны между собой: $\Delta S_{\text{ж-г}} = S_{\text{т-г}}$.

Согласно второму допущению при образовании комплекса частица - пузырек возникает поверхность «твердое тело - газ». Однако, как установлено исследованиями между пузырьком воздуха и поверхностью частицы после слипания остается водная пленка малой переменной толщины. Чем больше толщина остаточной водной прослойки, тем меньше равновесный краевой угол. Толщина прослойки колеблется от 420 до 20 Å при изменении величины краевого угла от 21° до 68° . В исследованиях Б.В. Дерягина тонкие водные прослойки между пузырьком воздуха и твердым телом рассматриваются как отдельная фаза. При этом величина поверхностной энергии этих пленок зависит от их толщины. Толстые слои на гидрофобной поверхности неустойчивы и могут самопроизвольно разрушаться. Когда поверхность более гидрофильна, толстый слой смачивающей жидкости относительно устойчив, но легко расслаивается на очень толстый слой (объемную жидкость) и тонкий слой. Работу, которую надо затратить для начала слипания, можно рассматривать как энергию активации неустойчивости водных пленок.

Таким образом, в системе «пузырек-частица» межфазная граница должна заменяться границей «жидкая пленка на твердой поверхности - газ», т.е. «жидкость 2 - газ» (см. рис. 3.8). Если считать тонкую гидратную пленку отдельной фазой, как это вытекает из ряда исследований, то следует принять во внимание и межфазовую энергию на границе «твердое тело - жидкость 2». При этом количественное определение убыли свободной поверхностной энергии при образовании комплекса «пузырек-частица» усложняется.

Объем воздуха в пузырьке до и после его прилипания к твердой поверхности при всех термодинамических расчетах принято считать неизменным. Однако, после прилипания объем пузырька сокращается. Следовательно, некоторое количество воздуха должно перейти в прилипший пузырек, увеличив поверхность его соприкосновения с водой.

Допущение об отсутствии заметного влияния каких-либо сил, кроме поверхностных, на прилипание также вносит существенные неточности. На систему воздушный пузырек - частица даже при равновесных условиях действуют вес частицы в водной среде и гидростатический вектор пузырька воздуха в воде. Кроме того, форма воздушных пузырьков и до и после прилипания отличается от шарообразной в зависимости от относительного положения частицы и пузырька воздуха, который в статических условиях то вытягивается, то сплющивается. В гравитационном поле величина краевого угла зависит от размеров воздушного пузырька и его деформации.

Таким образом, при термодинамическом анализе прилипания необходимо рассматривать не только изменение запаса свободной поверхностной энергии системы, но и условия равновесия «твердое тело - пузырек воздуха - жидкая

среда» в целом. Количественная оценка убыли свободной поверхностной энергии в процессе прилипания по капиллярной теории затруднительна, а качественная оценка является довольно схематизированной.

4.6 Вероятность флотации. Кинетика образования комплекса «минерал-пузырек»

Кинетическая теория образования флотационного комплекса предполагает исследование скорости и механизма отдельных этапов процесса прилипания и их изменений во времени.

Процесс флотации условно делят на несколько этапов. Каждый этап интегрально характеризуется определенной вероятностью [1, 7, 19]. *Общая вероятность флотации* минерала определяется произведением четырех составляющих вероятностей:

$$P = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot P_4,$$

где P_1 – вероятность столкновения пузырька и частицы; P_2 – вероятность закрепления частицы на пузырьке, т.е. образования флотационного комплекса; P_3 – вероятность сохранения флотационного комплекса до выноса его в пену; P_4 – вероятность удержания флотационного комплекса в пенном слое до удаления пены из камеры машины.

Процесс прилипания частицы осуществляется при кратковременном контакте с воздушным пузырьком. По А.Н. Фрумкину, элементарный акт флотационного прилипания связан с прорывом тонкого водного слоя на поверхности фаз.

Межфазовые поверхности во флотационной пульпе (суспензии) длительное время находятся в неравновесном состоянии. Время контакта пузырька и частицы в камере флотационной машины длится тысячные доли секунды, время достижения краевым углом равновесия в десятки тысяч раз больше.

И. Свен-Нильсон (1934 г.) экспериментально установил необходимость некоторого времени для прилипания воздушного пузырька к поверхности минерального шлифа, обработанного собирателем. Это время получило название времени индукции. *Время индукции* рассматривается как время, необходимое для утончения промежуточной водной прослойки между частицей и пузырьком. Исследованиями М.А. Эйгелеса (1937 г.) установлено влияние на время индукции размера минеральных частиц, возраста пузырька,

гидродинамики и температуры среды и других параметров. Определенная при этом величина времени индукции при прилипании, измеряемая в миллисекундах, приблизилась ко времени, которое может реально иметь место во флотационных условиях.

Следует отметить, что в физических экспериментах трудно моделировать все параметры, существующие в промышленных установках. Гидродинамические условия контакта пузырька и шлифа в методе И. Свен-Нильсона или слоя частиц в методе М.А. Эйгелеса отличаются от условий контакта во флотокамере. О.С. Богдановым и М.Ш. Филановским проведены качественные наблюдения прилипания частиц галенита PbS, обработанных собирателем, к поднимающемуся пузырьку воздуха в динамических условиях. P.F. Whelan и D.J. Brown (1956 г.) подсчитали время контакта при прилипании в случае падения частиц минералов на всплывающий пузырек путем скоростной киносъемки. Существует несколько гипотез об этапах прилипания, на которые можно разбить сложный процесс образования флотационного комплекса в виде минерализованного пузырька воздуха.

По гипотезе, предложенной М.А. Эйгелесом в результате теоретических и экспериментальных исследований, этот гетерогенный процесс делится на три этапа.

1. Сближение частицы и пузырька до расстояния, на котором начинают интенсивно действовать поверхностные силы, проявляющиеся на межфазовых границах.

2. Закрепление, связанное с утончением промежуточной водной прослойки до толщины, обеспечивающей первоначальное слипание частицы и пузырька. Этот этап заканчивается образованием трехфазного периметра смачивания и минимального краевого угла, необходимого для первоначального закрепления частицы на пузырьке.

3. Упрочнение прилипания, связанное с дальнейшим утончением промежуточной водной прослойки и ростом краевого угла. Это обеспечивает удержание частицы на воздушном пузырьке при действии отрывающих сил.

В основу принятого деления положено различие преобладающих на отдельных этапах действующих сил. Следует подчеркнуть непрерывность перехода от одного этапа к другому и условность деления процесса прилипания. Каждый из этапов может быть разбит в свою очередь на еще более мелкие стадии, различающиеся по интенсивности действия сил.

На этапе *сближения* преобладают механические и гидродинамические силы. На этапе *закрепления* продолжают действовать механические силы. При этом вступают в действие силы притяжения Ван-дер-Ваальса и силы электростатического взаимодействия диффузных частей двойных

электрических слоев у твердой и газовой поверхностей. Кроме того, действуют и силы, обуславливающие смачивание частицы. На этапе *упрочнения* действуют те же силы, что и на этапе закрепления, но образование краевого угла дает возможность суммарной капиллярной трактовки действующих сил.

4.6.1 Сближение взаимодействующих фаз

Первый этап – сближение пузырька и минеральной частицы определяется направлением их движения в гравитационном поле. Чем больше количество воздушных пузырьков и минеральных частиц в единице объема пульпы и чем больше размер пузырька, тем больше число столкновений этих фаз. При этом принимается, что частицы не отклоняются потоками пульпы, обтекающими пузырьки. Началом сближения считают момент, когда поток пульпы, несущий частицу, начинает изменять направление своего движения, огибая пузырек. При сближении водная прослойка между пузырьком и минералом состоит из ориентированного гидратного слоя, смачивающего минерал, и объемной фазы. Краевой угол, определяющий прочность прилипания, при этом еще не образуется. Конец этапа сближения и переход к закреплению частицы на пузырьке определяется моментом, когда поверхностные силы начинают играть заметную роль.

Вероятность соприкосновения частицы и пузырька определяется соотношением их размеров, массой частицы, скоростью и направлением движения, турбулентным движением пульпы, формой пузырька и ее изменениями (вибрациями), формой частиц. В связи с тем, что учесть эти параметры довольно сложно, условия и вероятность встречи пузырька и частицы рассматриваются упрощенно.

Обычно рассматривают два варианта встречи пузырька и частицы – ударом и скольжением. Считается, что более крупные частицы сталкиваются ударом, тонкие частицы с малой массой относятся потоком и в ряде случаев скользят вдоль пузырька. Имеет место и промежуточная форма встречи частиц и пузырька – удар и последующее скольжение вместе с обтекающим пузырек потоком.

При расчетах вероятности соприкосновения частицы и пузырька принимают ряд допущений: пузырек и частица имеют сферическую форму, рассматривается ламинарное движение единичного пузырька и единичной частицы в спокойной жидкой фазе; частица имеет размер много меньший размера пузырька, силами инерции пренебрегают, не учитывается взаимное влияние группового движения частиц и пузырьков, жидкость считается

идеальной. Известно, что вблизи тела, движущегося в жидкости, образуется пограничный слой определенной толщины с высокой вязкостью. Схематичное изображение линий тока жидкости, обтекающей пузырек воздуха, показано на рис. 4.4. На основе принятых упрощений и допущений О.С. Богдановым и Б.В. Кизевальтером предложено уравнение, определяющее число столкновений $N_{столкн.}$ пузырька с частицами:

$$N_{столкн.} = \pi x^2 n L,$$

где x – радиус потока, внутри которого все частицы столкнутся с пузырьком (см. рис. 4.4); n – количество частиц в единице объема пульпы; L – путь пузырька.

На рис. 4.4 обозначены линии тока при обтекании пузырька жидкостью, φ и r – угол и радиус-вектор, определяющие положение частицы.

Из приведенного уравнения следует, что число встреч пузырька с частицами тем больше, чем больше размер тех и других, чем больше плотность пульпы и радиус действия поверхностных сил притяжения [1, 7].

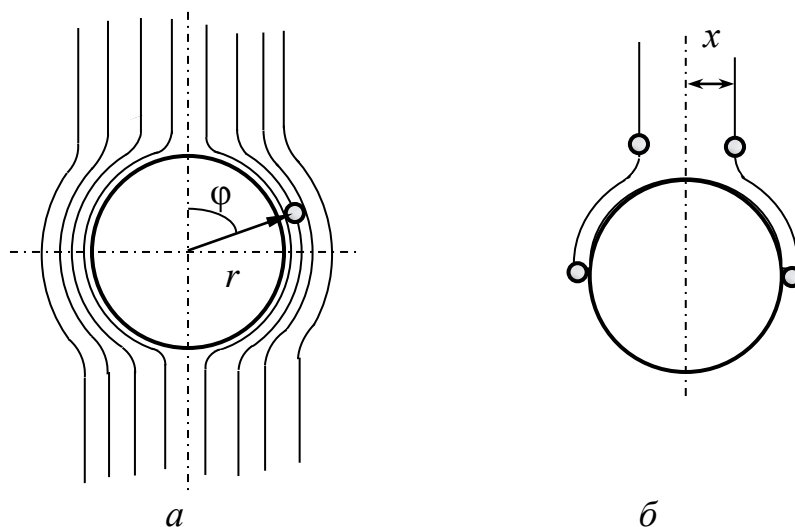


Рисунок 4.4. Схема обтекания пузырька при всплывании:

a – линии тока жидкости, b – объем потока, внутри которого все частицы столкнутся с пузырьком

Скорость движения частицы складывается из скорости струй пульпы, обтекающих пузырек, и скорости движения частицы относительно пульпы. Для идеальной жидкости в гидродинамике установлено, что в сферических координатах φ и r скорость обтекания шара имеет вид:

$$V_r = - (u_1 + u (1 - R^3 / r^3)) \cos\varphi,$$

$$V_{\varphi} = u_1 + u (1 + R^3 / 2 r^3) \sin\varphi,$$

где V_r и V_{φ} – проекции скорости частицы относительно пузырька; u_1 и u – скорость движения частицы и пузырька относительно пульпы; R – радиус пузырька.

Крайняя траектория частицы, сталкивающейся с пузырьком, проходит через точку $r = R + a + a_1$; $\varphi = \pi / 2$ (см. рис. 4.4, б). Здесь a – радиус частицы, a_1 – расстояние от центра частицы до границы зоны действия поверхностных сил, которые следует учитывать.

Отсюда радиус потока, внутри которого все частицы столкнутся с пузырьком, определится как

$$x = \lim r \sin\varphi.$$

При $\varphi \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$ радиус потока, внутри которого все частицы столкнутся с пузырьком, составит:

$$x = (R + a + a_1) [u_1 + u (1 - R^3 / (R + a + a_1))]^{1/2} / (u_1 + u)^{1/2}.$$

После упрощений можно показать, что

$$x^2 \sim k D,$$

где k – коэффициент пропорциональности, D – диаметр пузырька.

Таким образом, чем больше размер пузырька, тем больше участок потока пульпы, несущего частицы, которые столкнутся с этим пузырьком. Однако, необходимо иметь ввиду, что крупные пузырьки неустойчивы в пульпе, всплывают довольно быстро, имеют меньшую суммарную поверхность по сравнению с мелкими и склонность к коалесценции. Следовательно, размер воздушных пузырьков во флотационной пульпе должен быть оптимальным для частиц определенной крупности.

Турбулентное движение в пульпе сильно влияет на возможность встречи пузырька воздуха и частицы минерала. Завихрения позади обтекаемого пузырька подталкивают частицу к его кормовой части. Кроме того, возникают дополнительные эффекты, связанные с наличием переменных ускорений и сил гидродинамического дальнего действия. Минеральная частица и пузырек воздуха в неравномерно движущемся потоке получают ускорения в разные стороны, за

счет чего вероятность их сближения увеличивается. При этом имеет значение положение двух тел по отношению к направлению потока.

4.6.2 Условия закрепления частицы на воздушном пузырьке и действующие силы

Второй этап – *закрепление* (прилипание) частицы происходит в результате утончения промежуточной водной прослойки между частицей и пузырьком под действием сил, среди которых поверхностные оказывают наибольшее влияние.

Исследованиями установлено, что определяющую роль при прилипании пузырька к твердому телу играет устойчивость тонких водных слоев и связанная с ней скорость их утончения до критической толщины. После достижения этой толщины гидратный слой скачкообразно прорывается полностью или до меньшей толщины. При этом, чем гидрофобнее поверхность частицы, тем быстрее происходит прилипание к ней пузырька газа.

В исследованиях А. Шелудко прилипание рассматривается как результат действия на тонкую водную прослойку расклинивающего и капиллярного давления вогнутых краев этого тонкого слоя. Расклинивающее давление определяется суммой сил Ван-дер-Ваальса и электрических. Капиллярное давление возникает от деформации пузырька по площади контакта – в местах перехода от плоской к сфероидальной части пузырька образуются участки пленки с сильно вогнутой поверхностью и, следовательно, пониженного давления. Перепад давления вызывает отсос водной пленки из плоской части к вогнутым, что приводит к резкому утончению тонкого водного слоя на минерале (рис. 4.5).

Время контакта пузырька воздуха и минеральной частицы по данным различных исследований колеблется в значительных пределах в зависимости от крупности частиц. Предполагается, что контакт длится до тех пор, пока кинетическая энергия частицы при ударе деформирует пузырек, переходя в потенциальную энергию. При этом получено значение времени контакта для крупных частиц около 1 миллисекунды (мсек), для тонких ($< 10\text{мкм}$) – 0,02 - 0,03 мсек. В связи с тем, что для крупных частиц наиболее вероятна встреча ударом, а для тонких скольжением, то и методы расчета времени контакта для них должны быть различными.

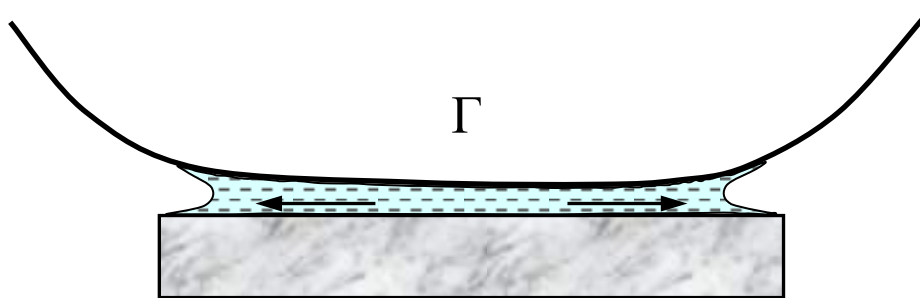


Рисунок 4.5. Отсос гидратной пленки из плоской части к вогнутым при закреплении минеральной частицы на воздушном пузырьке

Время индукции, представляющее собой минимальное время контакта, необходимое для закрепления частицы на пузырьке, охватывает оба периода утончения гидратного слоя – медленного и скачкообразного утончения. Для исследования времени индукции были разработаны различные конструкции контактных приборов. Ни более удачной считается конструкция прибора М.А. Эйгелеса [20], в котором схематически моделируется второй этап прилипания (закрепление) при встрече пузырька воздуха и частицы ударом (рис. 4.6).

В конструкции предусмотрено получение одиночного воздушного пузырька, закрепленного в стеклянном держателе. На подвижном столике располагается кювета, в которую помещен измельченный минерал, погруженный в воду или раствор определенного реагента. Слой частиц подводится к воздушному пузырьку на заданное время. Держатель пузырька имеет возможность перемещения в горизонтальном и вертикальном направлениях, столик с кюветой - в прямом и обратном направлениях, моделируя подвод и отвод слоя минерала от пузырька.

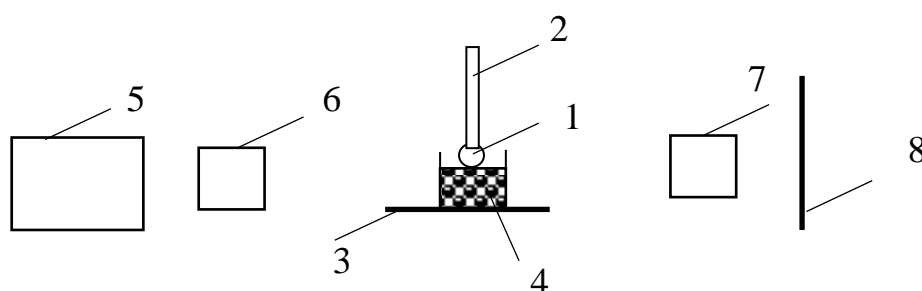


Рисунок 4.6. Схема контактного прибора для изучения времени индукции: 1 – пузырек воздуха, 2 – держатель, 3 – столик, 4 – кювета, 5 – блок управления, 6 – система освещения, 7 – блок увеличения изображения, 8 – экран

Заданное время контакта измеряется с точностью до 10^{-4} сек. Блок управления позволяет изменять скорость перемещения держателя и кюветы для изучения влияния сил притяжения и отрыва в схематизированных по сравнению с флотационной камерой условиях, а также регулировать время

контакта. Система освещения и увеличения изображения проецирует изображение на экран, которое регистрируется с помощью фотосъемки.

С помощью контактного прибора было изучено влияние основных факторов, определяющих процесс закрепления частицы на фиксированном воздушном пузырьке.

Исследования показали, что частицы минералов с обнаженными на поверхности сильными связями (гидрофильные) закрепляются на пузырьке при более длительном контактировании. Наоборот, аполярный минерал (гидрофобный) со слабыми силами связи Ван-дер-Ваальса закрепляется в чистой воде за 1 мсек. Чем крупнее частицы, тем больше время индукции, необходимое для их закрепления на пузырьке воздуха.

Следует отметить, что второй основной этап – прилипание – в условиях флотационного процесса может быть только кратковременным. При этом между частицей, тонким гидратным слоем и пузырьком воздуха действуют следующие основные силы.

1. На этапе прилипания основная роль принадлежит поверхностным силам, но продолжают действовать механические силы, вызывающие сближение фаз. К ним примыкают силы капиллярного давления, возникающие в связи с деформацией воздушного пузырька и отсасывающие воду из пленки к участкам пониженного давления (рис. 4.5).

2. Имеют место дальнедействующие силы притяжения Ван-дер-Ваальса (дисперсионные), зависящие от расстояния между частицей и пузырьком и не зависящие от заряженности их поверхности.

3. При перекрытии двойных ионных слоев частицы и пузырька проявляются силы электрического взаимодействия. Радиус действия этих сил зависит от толщины диффузной части двойного электрического слоя, от потенциала поверхностей и расстояния между контактирующими фазами.

4. Возникают силы, определяющие сопротивление утончению (выдавливанию) смачивающего частицу гидратного слоя, которое прямопорционально связано с расстоянием между сближающимися фазами. Эти силы зависят от взаимодействия дипольных молекул воды с ионами или атомами поверхностного слоя частицы и друг с другом (силы Ван-дер-Ваальса), а также от энергии смачивания.

Механические силы определяют возможность сближения частицы и пузырька и не прекращают своего влияния при возникновении действия поверхностных сил. При тесном сближении частицы и пузырька его поверхность проявляет упругие свойства – прогибается и затем возвращается в прежнее состояние. Вначале скорость прогиба значительна и приближается к нормальной составляющей относительной скорости частицы. Постепенно

уменьшаясь, она доходит до нуля. После удара частица и поверхность пузырька движутся в противоположных направлениях. Скорость частицы после отскокивания также убывает. Нормальная составляющая скорости сближения на этапе закрепления является величиной переменной.

Экспериментальные данные показывают, что процент закрепившихся частиц тем больше, чем больше масса частицы, но эта зависимость часто нарушается. Кроме того, поверхность пузырька может изменять форму и без столкновения с частицей. При движении частицы вдоль криволинейной поверхности пузырька возникают центробежные силы. Кроме того, проявляются перепады капиллярного давления, связанные с геометрическими факторами, и вызывающие отсос гидратных слоев от плоских к вогнутым участкам (рис. 4.5). Скорость отсоса и связанного с ним утончения пленки зависит от перепада давления, т.е. от степени деформации пузырька, от вязкости жидкости, от наличия и природы адсорбционных слоев на поверхности.

Дисперсионные силы притяжения в твердых, жидких и газообразных телах возникают вследствие наличия притяжения между их атомами на определенном расстоянии (радиусе действия). Именно суммарное притяжение всех атомов одного тела к атомам другого определяет преодоление сил отталкивания, а не кинетическая энергия. Отличительной особенностью дисперсионных сил притяжения является то, что их величина сильно зависит от природы тел, от поляризуемости атомов, их числа в единице объема и др. И эта зависимость больше, чем для механических сил.

Наибольший интерес с позиций флотации представляет система дисперсионных сил в сложном комплексе «минеральная частица - промежуточная гидратная прослойка - воздушный пузырек». Основная часть промежуточной гидратной прослойки представляет собой отдельную фазу толщиной в несколько сотен молекул воды, строение которой отличается от воды в объеме, имеет большую плотность и специфические механические свойства. Ориентированная водная пленка как четвертая фаза в этой системе является источником дисперсионных сил притяжения. Поверхность пузырька притягивается не только частицей, но и этой четвертой фазой, которая в свою очередь притягивается и к частице-подложке. Это резко уменьшает расстояние между пузырьком и частицей. Деформация воздушного пузырька и его непосредственный контакт с гидратной прослойкой сближает атомы взаимодействующих фаз гораздо ближе, чем при взаимодействии двух твердых тел с их жестким микрорельефом. Это позволяет допустить возникновение значительных дисперсионных сил притяжения пузырька к ориентированной квазитвердой части водной прослойки.

Кроме того, во многих системах экспериментально установлено образование разреженной, а при определенных условиях и плотной пленки коллоидных частиц на границе раствор-воздух. Следовательно, на границе «пузырек - жидкая фаза» имеет место адсорбция коллоиднодисперсных частиц, всегда присутствующих во флотационной пульпе. Содержание их может быть низким, но количество велико в связи с их малым размером. Коллоидные частицы на границе «вода - воздух - гидратная прослойка» появляются за счет продуктов реакции между реагентами и при измельчении руд, особенно содержащих глинистые породы. Это приводит к возникновению дисперсионных сил притяжения между коллоидной и минеральной частицами. Количество атомов в единице объема коллоидных частиц близко к количеству атомов в твердой фазе и много больше, чем в газовой. Поэтому притяжение коллоидных частиц к твердой частице и к квазитвердой гидратной прослойке создает локальные центры дополнительного притяжения, способствующие образованию точек разрыва прослойки при местном ее утончении до неустойчивой толщины.

Суммарное действие дисперсионных сил определяется взаимодействием атомов ряда тел, образующих комплекс «пузырек-частица»: макрофаз (минерал, пузырек воздуха, пульпа) и микрофаз (гидратная пленка, коллоидные частицы на поверхности пузырька).

Четвертая группа сил, влияющих на закрепление частицы на пузырьке, связана с сопротивлением смачивающего граничного слоя его утончению, т.е. со степенью гидрофильности частицы. При термодинамическом анализе прилипание рассматривается в связи с изменением смачиваемости поверхности минералов, которое представляет собой полимолекулярную адсорбцию молекул воды за счет сил Ван-дер-Ваальса. Закрепление частицы на пузырьке происходит при удалении только наружных слоев адсорбированных молекул, которые более слабо удерживаются адсорбционным полем твердой поверхности, чем близкие к ней слои. Молекулы воды ближних слоев при закреплении остаются в составе остаточной гидратной прослойки.

Сопротивление граничной гидратной прослойки у поверхности частицы при закреплении характеризуется работой удаления внешних слоев смачивающей водной пленки с этой поверхности, которая является определяющей компонентой сил сопротивления при слипании. Работа десорбции молекул воды смачивающей пленки обратна и равна по величине работе их адсорбции. Энергия десорбции молекул воды характеризует степень смачивания поверхности минерала и сильно влияет на прилипание.

Вторая компонента – отталкивание одноименных двойных электрических слоев – меньше влияет на прилипание, т.к. плотность ионного заряда на поверхности минерала и пузырька воздуха невелика.

Система «минерал - промежуточная гидратная пленка - пузырек» может контактировать некоторое время без слипания. Переход толстого слоя воды между пузырьком и частицей в термодинамически неустойчивое состояние определяется величиной кажущейся энергией активации. Её значение зависит от природы минерала (параметров кристаллической решетки, характера образующих её элементов и сил связей, обнаженных на поверхности) и не зависит от размера частиц. Чем больше значение энергии активации, тем труднее происходит прилипание. Кажущаяся энергия активации минимальна для аполярных (гидрофобных) легко флотируемых минералов и значительна для полярных (гидрофильных).

Схематическое уравнение суммарной энергии сил притяжения и отталкивания имеет следующий вид:

$$E(h) = \pm Q(h) - A(h) \pm N(h) + S(h),$$

где $E(h)$ – суммарная энергия сил притяжения и отталкивания; $\pm Q(h)$ – энергия механических сил притяжения и отрыва; $-A(h)$ – энергия дисперсионных сил притяжения Ван-дер-Ваальса; $\pm N(h)$ – энергия электрических сил взаимодействия двойных ионных слоев, перекрывающихся при сближении; $+S(h)$ – энергия, необходимая для десорбции внешних слоев молекул воды гидратной пленки, смачивающей минерал.

Механические силы $\pm Q(h)$ действуют в движущейся системе на утончение остаточного гидратного слоя. Для электрических сил при взаимодействии двойных ионных слоев $\pm N(h)$ чаще характерно отталкивание (+), чем притяжение (-).

Образование флотационного комплекса возможно, если суммарная энергия притяжения $E(h)$ имеет отрицательное значение и достаточную величину.

Качественный анализ этого уравнения позволил сделать следующие выводы. В начальной стадии закрепления на расстоянии до 1000 - 1500 Å двойные электрические слои еще не участвуют во взаимодействии частицы и пузырька. Преобладающими являются механические силы, действие которых усиливают молекулярные силы притяжения.

При дальнейшем сближении проявляется действие электрических сил отталкивания и работы десорбции внешних слоев смачивающей пленки. Наличие реагентов-гидрофобизаторов на поверхности частицы ослабляет связь

остаточного гидратного слоя с поверхностью и способствует утончению смачивающей пленки, снижая значение энергии ее десорбции.

Вначале во взаимодействие приходят диффузные части электрических слоев, вызывая силы отталкивания. Эти же силы отталкивания действуют и при утончении остаточного гидратного слоя между пузырьком и частицей. Чем ближе к поверхности твердой фазы расположена диффузная часть двойного электрического слоя, т.е. чем больше она сжата, тем на более близком расстоянии между пузырьком и частицей проявляется действие сил отталкивания. Энергия отталкивания между двойными электрическими слоями невелика по сравнению с энергией десорбции последних слоев остаточной гидратной прослойки.

При разрыве и удалении остаточной прослойки между частицей и пузырьком преодолевается ее энергетический барьер. Для прикрепления необходимо также, чтобы была удалена вода, которая находится во внешней части гидратного слоя.

Следовательно, как только при сближении пузырька и частицы начнется удаление внешних слоев смачивающей пленки, определяющее значение среди сил отталкивания приобретает энергия десорбции, величина которой на два порядка больше, чем возможная в этих условиях энергия отталкивания диффузных частей одноименных электрических слоев.

Таким образом, силы, действующие между пузырьком и частицей, проявляются на отдельных стадиях этапа закрепления в различных сочетаниях и в определенной последовательности при резко преобладающем количественном значении сил, необходимых для десорбции смачивающей водной пленки. Так как флотационное закрепление реализуется путем кратковременного контакта, то решающее значение для превращения закрепления в элементарный акт флотационного процесса имеет скорость утончения промежуточной водной прослойки под действием этих сил. Практически это означает, что поверхности частицы и пузырька должны быть доведены до такого состояния, чтобы время индукции при закреплении имело бы порядок миллисекунды или ее доли.

Установлено, что на гидрофобизированной твердой поверхности быстрый разрыв начинается уже при большой толщине водной прослойки (до 1500 \AA), а на гидрофильной поверхности неустойчивость пленок проявляется только при малых толщинах. На гидрофобизированных участках поверхности слабое притяжение дипольных молекул воды обуславливает отсутствие четко ориентированной смачивающей пленки; значение энергии десорбции мало, водная прослойка в целом неустойчива. Поэтому быстрый разрыв, т.е. второй этап утончения пленки, начинается уже при толстой пленке. На гидрофильной

поверхности сильный ориентационный эффект образует прочную смачивающую пленку, энергия десорбции которой увеличивается еще и водородными связями между молекулами воды.

Время индукции контролируется в основном скоростью утончения промежуточной водной прослойки. Может иметь значение также время, необходимое для образования локальных утончений, что является первым этапом в утончении водной прослойки между пузырьком и частицей.

Реагенты изменяют состав и свойства поверхности минералов и воздушных пузырьков, силы отталкивания и притяжения при закреплении. Процесс закрепления осуществляется в условиях, когда поверхности взаимодействующих фаз уже изменены, хотя равновесие в пульпе еще не достигнуто. Поверхностные силы, действующие между частицей и пузырьком, определяются состоянием межфазовых поверхностей, которое достигнуто в результате действия среды и специально вводимых реагентов.

Адсорбция на минеральной поверхности истинно- и коллоиднорастворенных в водной среде веществ приводит к изменению величины некомпенсированных поверхностных сил связи, а иногда и их природы. Это приводит к изменению энергии адсорбции молекул смачивающей водной пленки, и, следовательно, величины $+S(h)$ в уравнении. Изменяется также потенциал минеральной поверхности и толщина диффузной части двойного электрического слоя, т.е. величина и радиус действия компоненты $\pm N(h)$.

Взаимодействие поверхности пузырька с истинно- и коллоидно растворенными в водной среде реагентами изменяет потенциал поверхности раствор-воздух и строение двойного электрического слоя, т.е. величину и радиус действия компоненты $\pm N(h)$. Образование на поверхности воздушного пузырька мозаичной пленки коллоидных частиц создает локальные центры дополнительного дисперсионного притяжения между пузырьком и частицей на поверхности их контакта, т.е. изменяет величину $A(h)$.

Прослойка воды состоит из двух частей, обладающих разными свойствами. Относительно толстый слой воды h_1 не отличается от воды в объеме фазы и преодолевается относительно легко (рис. 4.7, а, положение 1) до тех пор, пока будут достигнуты неустойчивые толщины прослойки. Более сложный этап начинается, когда расстояние между пузырьком и частицей равно $h_2 = h_{г1} + h_{г2}$, где $h_{г1}$ и $h_{г2}$ – толщина гидратного слоя частицы и пузырька, соответственно. В этот момент начинают соприкасаться гидратные слои частицы и пузырька. Здесь молекулы воды находятся в силовом поле поверхности, связаны друг с другом и образуют подобие каркаса. Для разрушения гидратных слоев необходимо произвести определенную работу.

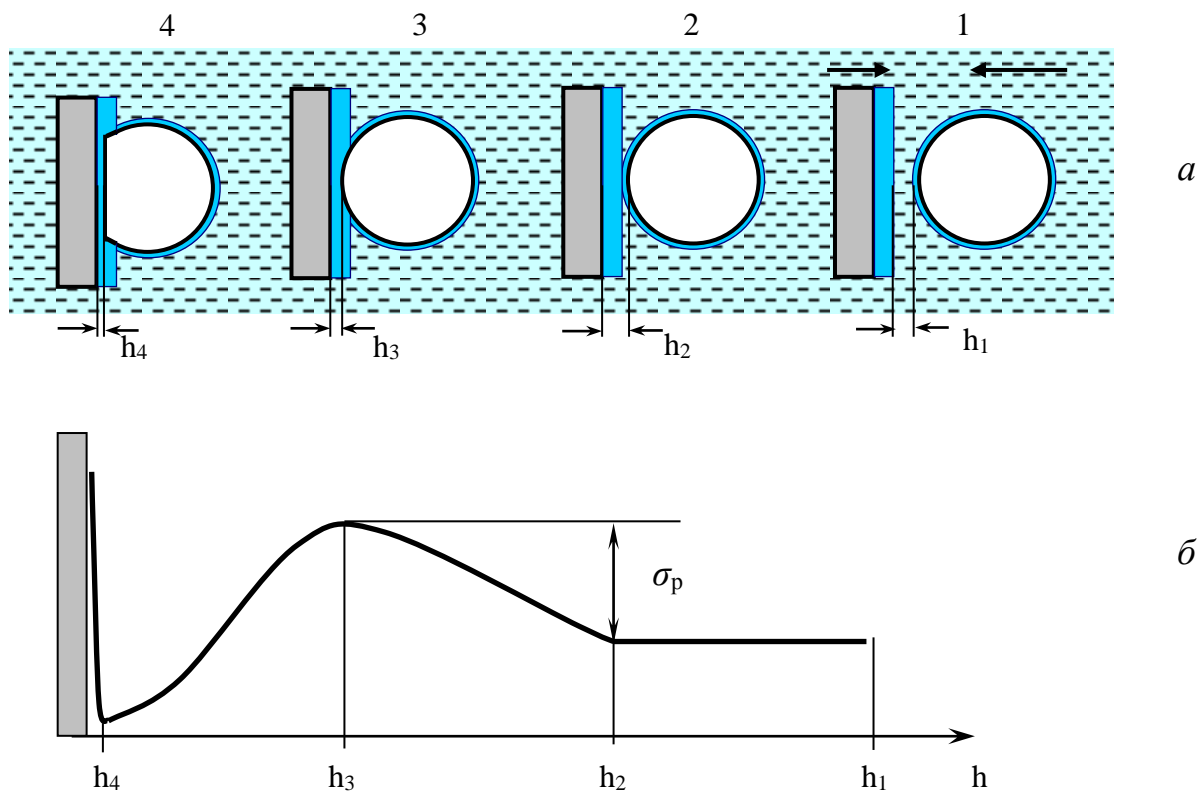


Рисунок 4.7. Этапы образования флотационного комплекса (а) и изменение свободной энергии системы (б)

Таким образом, кинетика разрушения прослойки воды, отделяющей частицу и пузырек, рассматривается из следующих позиций (см. рис. 3.9, рис. 4.7).

Начиная с момента 2, сопротивление гидратного слоя удалению резко растет, что приводит к увеличению свободной энергии прослойки воды и возникновению энергетического барьера σ_p (см. рис. 3.9 и 4.7). При достижении критического расстояния h_3 гидратный слой становится тонким и очень неустойчивым. С этого момента свободная энергия его начинает снижаться. На этом этапе закрепление осуществляется самопроизвольно и с высокой скоростью. Частица как бы скачкообразно закрепляется на пузырьке, контактируя с ним по площадке диаметром a . После закрепления периметр контакта еще может несколько увеличиваться, особенно при высокой гидрофобности поверхности. Между пузырьком и частицей остается очень тонкий гидратный слой h_4 . Удаление его приводит к значительному росту свободной энергии системы, т.к. этот слой прочно связан с твердой поверхностью, и связано с затратами большого количества внешней энергии.

В результате прилипания пузырька к твердой поверхности запас свободной энергии системы снижается. Имеется несколько вариантов определения этого снижения, которые могут быть сведены к выражению для

максимальной работы, совершаемой системой при вытеснении жидкости воздухом с единицы поверхности твердой фазы:

$$\Delta W = \sigma_{ж-г} (1 - \cos\Theta).$$

Для преодоления энергетического барьера σ_p и разрушения гидратных оболочек необходимы затраты дополнительной энергии. Считается, что эта энергия получается за счет столкновения частицы и пузырька с некоторой силой.

Второй этап прилипания – закрепление, завершается образованием трехфазного периметра смачивания в системе «пузырек-частица-пульпа». При достижении краевым углом величины, достаточной для уравнивания сил отрыва твердой частицы, завершается закрепление и начинается третий этап – упрочнение прилипания. Экспериментальные данные показали, что при этом равновесие в системе с образованием конечного краевого угла наступает через минуты и десятки минут. Пузырек воздуха движется в пульпе до входа в пенный слой секунды и в течение этого времени протекают процессы третьего этапа – упрочнения прилипания.

4.6.3 Упрочнение прилипания частицы к пузырьку

Третий этап – упрочнение прилипания происходит в том случае, когда скорость роста сил притяжения больше возможных скачков сил отрыва. При движении комплекса пузырек-частица в турбулентно движущейся пульпе пульсационные ускорения и удары встречных частиц создают дополнительные силы отрыва. Поэтому достаточная прочность прилипания является необходимым условием сохранения флотационного комплекса. Если прочность прилипания не успевает вырасти до величины, необходимой для уравнивания возникающих отрывных сил, связь между пузырьком воздуха и частицей минерала нарушается.

Исследования показали, что величина краевого угла тем больше, чем тоньше остаточная водная пленка между пузырьком газа и твердым телом. Это привело к гипотезе о дальнейшем утончении остаточного гидратного слоя после его первоначального прорыва и закрепления пузырька. Тем более, что для роста краевого угла необходимо определенное время. Возможность образования краевого угла при наличии остаточного гидратного слоя на частице связана с тем, что из прослойки, разделяющей частицу и пузырек, удалена вода со свойствами объемной фазы. На остаточном гидратном слое,

представляющем отдельную квазитвердую фазу, может образоваться краевой угол. Расчеты показывают, что закрепление минеральной частицы флотационных размеров возможно при краевом угле в доли и единицы градусов. Такой краевой угол характерен для достаточно толстой промежуточной водной прослойки.

На этапе упрочнения прилипания под влиянием результирующей сил, действующих на флотационный комплекс, происходит постепенное удаление молекул воды из остаточного гидратного слоя. Длительность этого процесса зависит от величины $E(h)$, состава, температуры (или вязкости) водного раствора, образующего тонкий слой жидкости между пузырьком и частицей. При утончении водной прослойки растут дисперсионные силы притяжения между частицей и пузырьком, средняя энергия десорбции молекул воды остаточного гидратного слоя и связанная с ней его механическая прочность.

По наблюдениям Г.С. Стрельцына, при закреплении частиц на пузырьке контур поверхности закрепления охватывает всю контактирующую грань и не представляет собой круга, вписанного в грань. Кроме того, периметр пузырька при определенных условиях перемещается ближе к краям контактирующей грани. При этом возможно соскальзывание трехфазной границы на микроповерхности ребер грани, контактирующей с пузырьком, с образованием изменяющейся величины краевого угла по мере этого скольжения. Этот краевой эффект существенно изменяет расчетную величину наименьшего краевого угла, необходимого для удержания частицы минерала на пузырьке воздуха.

Кроме гидрофобности поверхности, на прочность прилипания частиц к пузырьку влияет наличие на этой поверхности острых выступов и ребер. Наблюдениями П.А. Ребиндера установлено, что острые ребра «...всегда являются труднопреодолимой преградой для периметра смачивания. Когда при смачивании периметр доходит до ребра, то он задерживается на ребре...». Термодинамическое объяснение этого явления заключается в том, что при изгибе площади прилипания происходит значительное увеличение свободной энергии системы, поэтому для того, чтобы передвинуть трехфазный периметр смачивания, необходимо дополнительно произвести определенную работу. Таким образом, острые ребра и выступы частиц не только способствуют прилипанию, но и упрочняют закрепление. Однако, в ряде случаев чередование большого количества выступов и впадин на поверхности частиц приводит к значительным капиллярным силам, удерживающим воду во впадинах, что затрудняет прикрепление к пузырьку.

При приближении к пузырьку острого выступа частицы условия для удаления воды из прослойки более благоприятные из-за уменьшения пути ее

вытекания. Кроме того, при этом снижается время восстановления термодинамического равновесия в системе, растет величина удельного давления и уменьшается толщина гидратной прослойки вследствие закрепления реагентов-собирателей в первую очередь на выступах зерен. Однако прочность прикрепления может быть недостаточной, что связано с капиллярными явлениями и геометрией контактирующих участков поаерхностей.

Еще большие изменения в условия равновесия вносит движение комплекса «пузырек-частица». Максимальные силы отрыва соответствуют начальным моментам ускоренного движения, минимальные – равномерному движению. В связи с этим, для удержания частицы минерала на поверхности пузырька требуется значительно бóльший краевой угол при ускоренном движении, чем при равномерном.

Устойчивое сохранение комплекса «частица-пузырек» соответствует минимуму потенциальной энергии этой термодинамической системы.

В.И. Мелик-Гайказяном разработаны прецизионные методы исследования, в ходе которых установлено, что равновесное поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость-газ», обозначенное как σ_p , значительно снижается, когда в составе реагента присутствует масляная фаза (неполярные углеводороды). Кроме того, был выявлен локальный рост величины поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ на растягивающихся участках поверхности воздушного пузырька в динамических условиях при всплывании с закрепившейся частицей из-за нарушения адсорбционного равновесия, обозначенное как $\sigma_{дин} = \sigma_{ж-г}^*$. При увеличении поверхности пузырька снижается удельная концентрация поверхностно-активного вещества в этой области, что и вызывает повышение поверхностного натяжения здесь.

Автор рассмотрел уравнение равновесия сил Фрумкина-Кабанова, справедливое для статических условий, и трансформировал его для динамических [19]. Капиллярная сила прилипания $F_{пр} = \pi a \sigma_{ж-г} \sin\theta$ вызвана стремлением легкоподвижной поверхности пузырька к сокращению, она как бы притягивает прилипшую частицу к поверхности. Эта сила приложена к периметру контакта и направлена вверх.

Подъемная сила пузырька $F_A = V_r (\Delta_{ж} - \Delta_r) g$ равная разнице силы Архимеда, выталкивающей его, и силы тяжести воздуха в пузырьке, направлена вверх (силой тяжести воздуха в пузырьке обычно пренебрегают). Для всплывающего пузырька она не является силой отрыва.

Капиллярная сила $F_P = ((2\sigma_{ж-г} / R) - \Delta_{ж}gH) \pi a^2 / 4$, вызванная избыточным капиллярным давлением, направлена вниз и является отрывающей.

Кроме этих сил действует отрывающая сила тяжести частицы в воде $Q = V_T (\Delta_{ж} - \Delta_r) g$, направленная вниз (рис. 4.8, а).

При движении флотационного комплекса в пульпе возникают дополнительные отрывающие силы $F_{отр.дон.}$ из-за наличия турбулентных потоков и ускорений (рис. 4.8, б). Эти силы в десятки раз превосходят другие отрывающие силы, рассмотренные ранее.

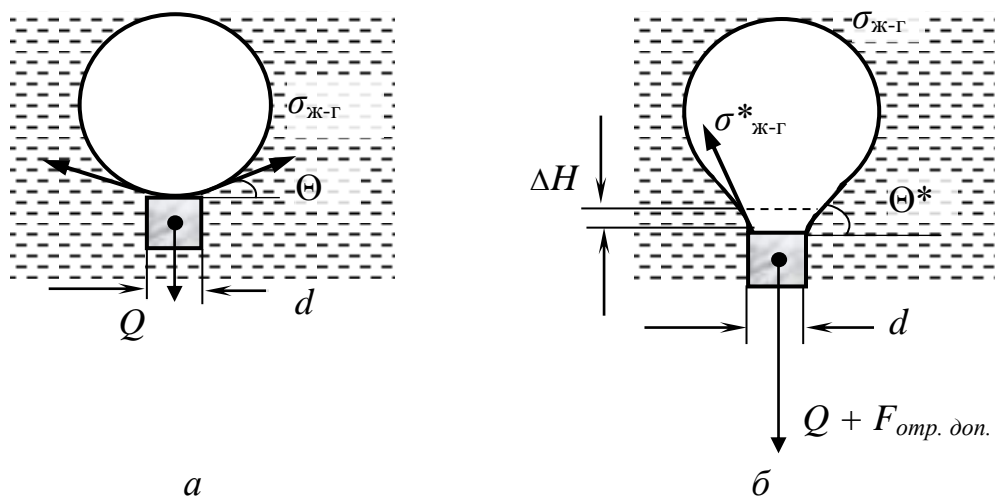


Рисунок 4.8. Форма пузырька в статических условиях (а) и ее изменение при возникновении сил отрыва, превышающих вес частицы в динамических условиях (б)

Во флотационной пульпе обычно стремятся получить довольно мелкие пузырьки, поэтому сила F_A имеет минимальное значение и может не учитываться в общем балансе сил:

$$F_{np} = F_p + Q + F_{отр.дон.}$$

Из уравнения баланса сил следует, что снижение поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ на границе жидкость-газ не должно отразиться на величине прочности закрепления частиц на пузырьке, т.к. при этом снижается не только величина F_{np} , но в равной мере и величина F_p . Равновесие при этом сохраняется, но уже при меньших значениях F_{np} и F_p .

Для анализа принимается, что отрывающая сила, возникающая при перемешивании, в 10 раз больше Q : $F_{отр.дон.} = 10 Q$. Тогда

$$F_{np} = F_p + 11 Q.$$

При неизменном F_p увеличение капиллярной силы прилипания F_{np} может иметь место при увеличении Θ или при локальном росте $\sigma_{ж-г}$ на растягиваемых участках поверхности пузырька у периметра контакта ΔH вокруг отрываемой от пузырька прилипшей частицы (рис. 4.8, б). Установлено, что увеличение Θ до

значения Θ^* возможно лишь вследствие локального роста $\sigma_{ж-г}$ до $\sigma_{ж-г}^*$. Ориентировочные расчеты показали, что увеличение угла Θ всего на $21'$ приводит к десятикратному упрочнению контакта.

Величина $\sigma_{ж-г}$ может резко увеличиться даже при незначительном раздувании пузырька (рис. 4.9).

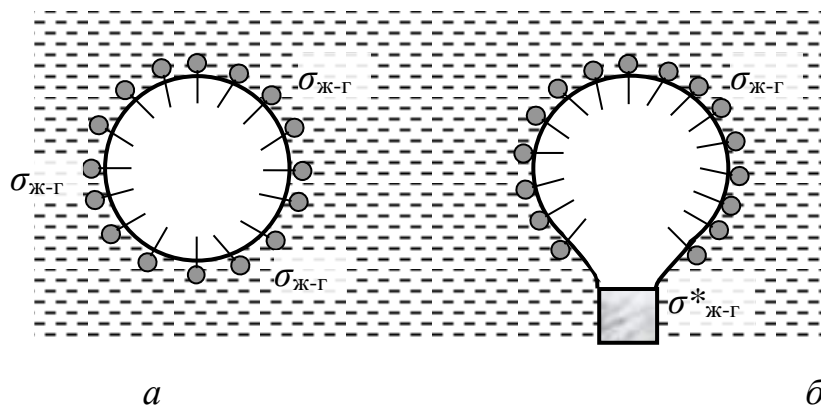


Рисунок 4.9. Концентрация ПАВ и поверхностное натяжение на сферическом пузырьке (а) и при растяжении его поверхности (б)

Растягивание поверхности пузырька происходит в зоне контакта с частицей за счет инерционных сил, действующих на частицу, в момент закрепления или при попадании комплекса в области интенсивного перемешивания. Локальное растяжение поверхности пузырька в месте контакта приводит к увеличению $\sigma_{ж-г}$, Θ и F_{np} в этой области. На остальной поверхности пузырька $\sigma_{ж-г}$ не изменяется, поэтому постоянна и величина F_p .

Анализ результатов особо тонких экспериментов позволил В.И. Мелик-Гайказяну сделать следующий вывод. **Чем больше дополнительное отрывающее усилие, тем больше дополнительное, но временное, упрочнение контакта, пропорциональное изменению $\sigma_{ж-г}$ и Θ .** Кроме того, экспериментально установлено, что упрочнение контакта тем значительней, чем больше предварительно снижено поверхностное натяжение в зоне контакта. Длительность этого упрочнения определяется временем восстановления (релаксации) разорванных адсорбционных пленок ПАВ на растянутой поверхности пузырька.

Исследования, посвященные теоретическим проблемам, позволили сформулировать ряд важных для технологии выводов. Предложена оценка эффективности аполярных реагентов по их поверхностной активности и разработаны методы оценки содержания ПАВ в них, позволяющая контролировать качество реагентов.

4.7 Удар и скольжение при столкновениях частиц и пузырьков

В камере флотационной машины на образовавшийся флотационный комплекс действует ряд сил, стремящихся оторвать частицу от пузырька, - сила тяжести частицы, силы трения и инерции. Отрывающими могут быть и силы столкновения пузырьков друг с другом, с деталями машины, силы трения пузырьков о пульпу и о другие пузырьки. Наибольшее влияние имеют силы инерции, которые пропорциональны массе частиц.

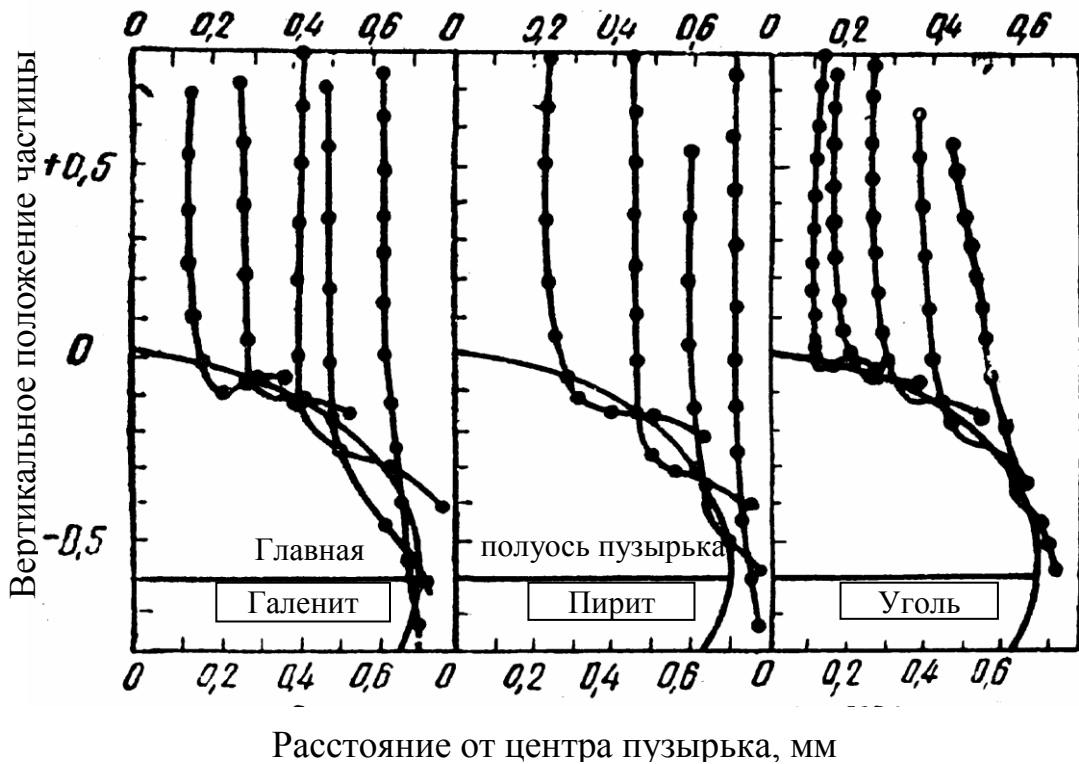
P.F. Whelan и D.J. Brown (1956 г.) рассматривали время индукции при встрече движущегося пузырька воздуха и частиц ударом (рис. 4.10). В результате этого уникального эксперимента были получены новые сведения о взаимодействии частиц с воздушными пузырьками.

Установлено, что на траекторию частиц влияют потоки воды, обтекающие пузырек. Частицы закрепляются на пузырьке в тех случаях, когда точки контакта частицы с пузырьком близки к вершине пузырька. При этом характер столкновения зависит от угла, под которым частица сталкивается с пузырьком – угла встречи. Чем дальше от вертикальной оси пузырька контактирует с ним частица при столкновении, тем больше тангенциальная составляющая скорости частицы и тем меньше процент закрепившихся частиц (рис. 4.10, б). Точка удара определяет также скорость и время скольжения частицы по пузырьку: чем больше значение угла встречи, тем выше скорость скольжения частицы по поверхности пузырька и меньше вероятность образования флотационного комплекса. Чем больше угол, под которым частица ударяется о поверхность пузырька и чем дальше от вертикальной оси, тем меньше нормальная компонента силы удара, способствующая разрушению гидратной оболочки, и больше тангенциальная компонента силы удара, под действием которой частица рикошетирует или скользит по поверхности пузырька.

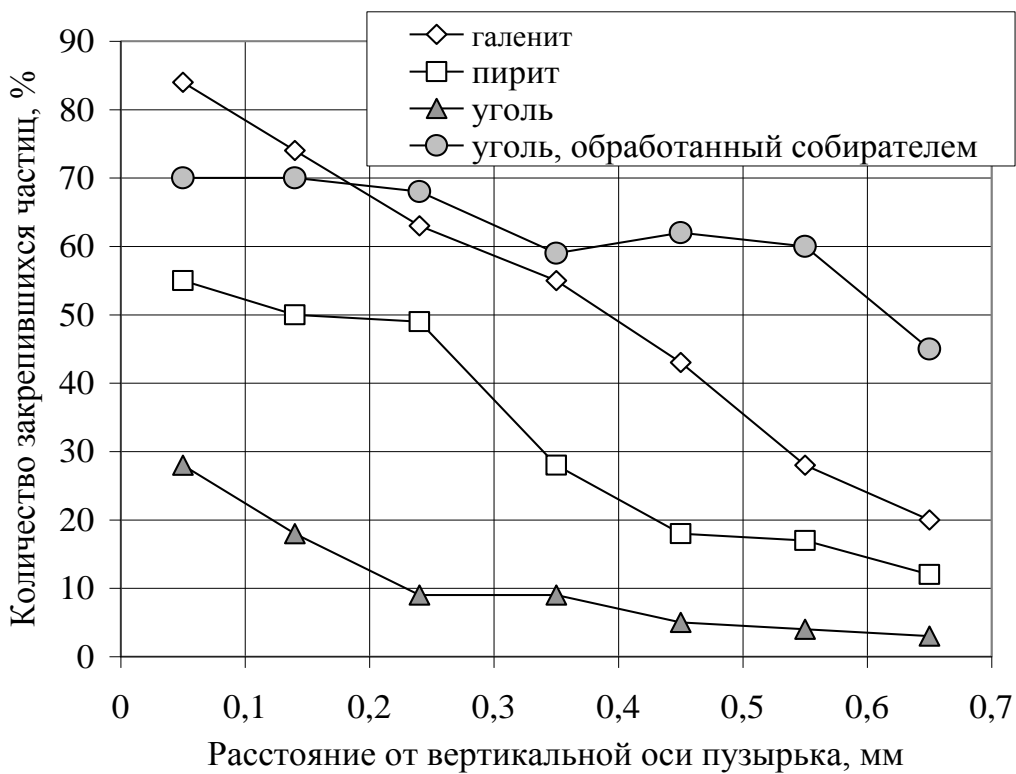
Эти данные подтверждены и современными исследованиями при компьютерном моделировании столкновения воздушного пузырька и минеральной частицы [21,22].

При ударе частицы о пузырек кинетическая энергия расходуется на разрушение гидратных слоев и на деформацию поверхности пузырька. При ударе было зафиксировано постепенное утончение прослойки воды, разделяющей частицу и пузырек. По результатам экспериментов определено, что скорость вдавливания эластичной поверхности пузырька близка по величине к нормальной составляющей скорости движения частицы. При этом скорость выравнивания поверхности пузырька превышает скорость

вдавливания почти в два раза. В процессе удара происходит потеря энергии, в связи с чем, отскок частицы не полностью упругий.



a



b

Рисунок 4.10. Эксперимент P.F. Whelan и D.J. Brown:
a – траектория частиц, *b* – количество закрепившихся частиц

Поверхность пузырька в месте удара деформируется до тех пор, пока вся кинетическая энергия частицы не перейдет в потенциальную. После этого пузырек, отбрасывая частицу и воду из деформированного участка, восстанавливает свою форму. Поэтому частице для прикрепления предоставляется лишь короткий промежуток времени – время индукции – исчисляемый сотыми долями секунды.

Чтобы флотационный комплекс не разрушился, частица должна закрепиться прочно. При скольжении частицы для ее закрепления необходимо, чтобы сила прилипания была больше суммы центробежной силы и радиальной составляющей силы тяжести (рис. 4.11).

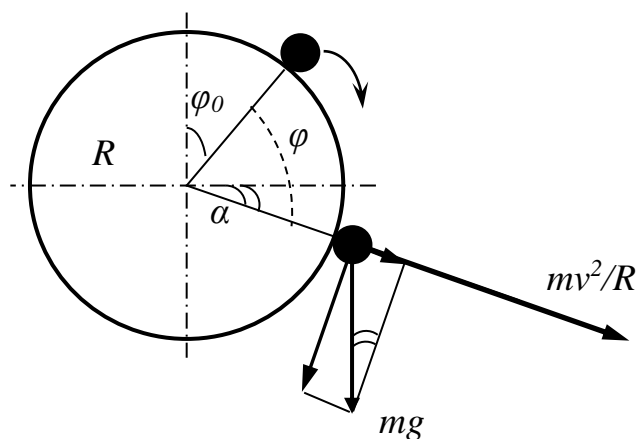


Рисунок 4.11. Упрощенная схема сил, действующих на частицу при скольжении

Следовательно, должно выполняться условие:

$$F_{np} > m g \sin\alpha + m v^2 / R.$$

где m – масса частицы в воде; $m = V_T (\Delta_T - \Delta_{ж})$; φ_0 – начальный угол между вертикальной осью пузырька и радиусом, соединяющим точку падения частицы на пузырек с его центром; φ – угол, определяющий путь скольжения частицы по пузырьку; α – угол, определяющий текущее положение частицы на поверхности пузырька.

Теоретически предполагается, что разрушение прослойки воды осуществляется одним из трех способов: 1) при ударе частицы с пузырьком; 2) при скольжении частицы по поверхности пузырька; 3) при засасывании частиц вихревыми потоками в кормовой зоне пузырька с последующим их взаимным ударением.

Считают, что для крупных частиц преобладает закрепление ударом, для мелких – скольжением. О.С. Богданов, исследуя процесс скольжения методом

ускоренной киносъемки, показал, что минеральные частицы, попадая на пузырек воздуха, скользят по нему, закрепляясь в нижней полусфере – кормовой части [22, 23]. Скорость скольжения определяется тангенциальной составляющей силы тяжести и не зависит от силы прилипания (силы трения здесь не учитываются). С увеличением скорости скольжения растут силы отрыва. Последующие частицы скользят до места закрепления предыдущих, образуя корку минеральных частиц, которая увеличивается снизу вверх по поверхности пузырька (рис. 4.12).



Рисунок 4.12. Закрепление частиц флюорита (данные М.А. Эйгелеса)

Установлено, что прилипание частицы к пузырькам растет с увеличением плотности частиц. Это связано с увеличением силы удара и, следовательно, той части кинетической энергии, которая расходуется на разрушение гидратной ролслойки. Потери этой энергии во время удара почти в 2 раза снижают скорость выравнивания вмятины на поверхности пузырька по сравнению со скоростью вдавливания.

Увеличение скорости ведет к росту кинетической энергии соударения, что облегчает разрушение гидратной оболочки и повышает вероятность прилипания. Однако при большой скорости сближения частицы с пузырьком слои воды, разделяющие их, приобретают значительную механическую прочность, что приводит к упругому столкновению и позволяет сделать предположение о наличии экстремума на зависимости вероятности прилипания от скорости соударения.

Экспериментально этот факт подтвердил Ф. Дедек, исследовавший условия прилипания пузырьков воздуха к неподвижной поверхности парафина и угольных частиц. Фотоснимки позволяют оценить не только процесс столкновения, но и деформацию пузырька. Первое столкновение пузырька с поверхностью парафина продолжалось $4,5 \cdot 10^{-5}$ с. Столкнувшись, пузырек утрачивал свою кинетическую энергию, деформировался, а площадь его контакта с поверхностью увеличивалась. В следующий момент пузырек отскакивал от поверхности и удалялся от нее на расстояние 1,8 мм, восстанавливая при этом сферическую форму. Затем вновь падал со скоростью

20 см/с (при начальной скорости 37,5 см/с). В результате столкновения пузырек снова деформировался и отскакивал, после чего падал на парафин в третий раз со скоростью 6 см/с и окончательно прилипал.

Расчетами по фотографиям, иллюстрирующим прилипание пузырьков с разной кинетической энергией, установлено, что прилипание к парафину наступает при первом соприкосновении, когда скорость пузырька не более 9 см/с. При скорости 9 - 15 см/с наблюдаются единичные случаи прилипания пузырька после первого соприкосновения, а при скорости выше 15 см/с пузырек обязательно отскакивает. Эти выводы согласуются с результатами исследования прилипания пузырьков к угольным частицам.

Введение поверхностно-активных веществ уменьшает скорость, а, следовательно, и кинетическую энергию пузырька, благоприятно воздействуя на процесс прилипания.

Кроме величины кинетической энергии пузырька на прилипание влияет геометрия поверхности частицы. Острые грани и вершины поверхности рассматриваются как активные центры, к которым пузырьки прилипают легче, чем к прямым или округленным участкам.

Для ориентировочных расчетов краевого угла равновесия прилипшей минеральной частицы М. А. Эйгелес вывел уравнение, связывающее минимально необходимый для удержания частицы на пузырьке краевой угол с массой частицы и радиусом пузырька в его вершине:

$$\Theta = 5,36 (m / R)^{0,5},$$

где Θ – минимальный краевой угол, необходимый для удержания частицы на пузырьке; m – масса частицы; R – радиус пузырька у его вершины.

Уравнение А.Н. Фрумкина и Б.Н. Кабанова и его аналоги справедливы для статических условий закрепления частиц на пузырьках. Сложнее анализировать силы, действующие на движущийся комплекс. Переход от статических условий к динамическим вызывает необходимость учитывать силу тяжести, инерцию массы частицы, гидродинамические силы, центробежную силу, возникающую при огибании частицей поверхности пузырька. Важно учесть характер движения пузырька (скорость подъема, вид траектории, изменение формы и размера при подъеме и вибрации стенок пузырька), силы вязкости и трения пульпы.

Закрепление тонких зерен может происходить также за счет образования завихрений потока в кормовой области движущегося пузырька. Вихревое движение жидкости способствует сближению фаз и прижимает частицы к пузырькам. Вероятность столкновения мелких частиц с пузырьками в их

лобовой и боковой части понижена, т.к. мелкие частицы легко увлекаются в сторону огибающими пузырьки потоками воды (рис. 4.4).

При закреплении частица должна удержаться на поверхности пузырька и не оторваться под действием возникающих сил отрыва или прочность закрепления частицы должна превышать эти силы.

Точное определение сил, действующих при ударе частицы о поверхность пузырька, затруднено. Но из общих положений механики вытекает следующее:

1. Промежуток времени соприкосновения фаз при ударе мал и составляет тысячные доли секунды и менее.

2. В течение этого малого отрезка времени скорости тел резко изменяются по величине и направлению.

3. При ударе в течение очень короткого периода контакта возникают силы, которые на несколько порядков превышают значения всех остальных сил.

Отсюда следует, что сила столкновения частицы и пузырька тем больше, чем выше их скорость, чем больше масса частицы и чем ближе к нормали направление удара. Для преодоления энергетического барьера водной прослойки при столкновении необходимо определенное различие размеров пузырька и частицы.

Удар частицы о поверхность пузырька имеет большое значение для разрушения гидратной прослойки. Удар, способствуя внедрению частицы на какую-то глубину в диффузный гидратный слой, уменьшает время скольжения, необходимое для прилипания частицы к пузырьку.

Скольжение частицы по пузырьку не представляет собой основного явления, при котором происходит флотационная минерализация пузырька. Вероятность прилипания при скольжении тем больше, чем меньше время контакта необходимо для разрушения гидратной прослойки. Параметры частицы при скольжении зависят от точки начального соприкосновения частицы с пузырьком. При скольжении частицы по криволинейной поверхности пузырька возникает центробежная сила, стремящаяся оторвать частицу от пузырька. Чем выше тангенциальная скорость движения частицы по пузырьку, тем вероятнее ее отрыв от последнего. Экспериментально установлено, что минеральные частицы, попадая на пузырек воздуха, скользят по нему и закрепляются в нижней полусфере [22, 23]. Время, необходимое для закрепления, измеряется несколькими сотыми долями секунды. Частицы, не закрепившиеся на пузырьке, отрываются обычно на его нижней полусфере.

При ударе частицы о пузырек происходит изменение количества движения взаимодействующих элементов. Мерой мгновенной силы, возникающей при ударе, является ударный импульс, который равен изменению

количества движения. Процесс удара частицы о поверхность пузырька условно делят на две стадии, характеризуемые различными ударными импульсами. На первой стадии нормальная составляющая скорости v частицы изменяется от v_1 до нуля (рис. 4.13).

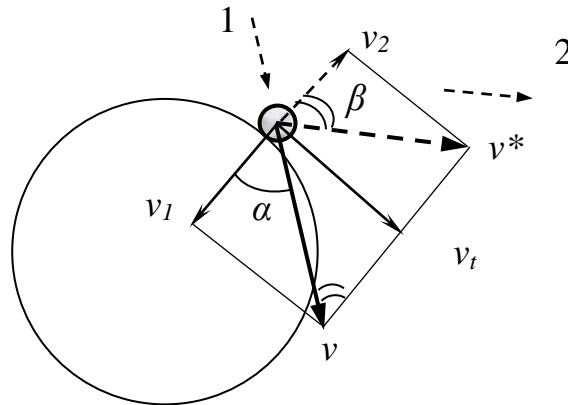


Рисунок 4.13. Изменение скорости частицы при ударе (стрелками 1 и 2 показано направление движения частицы до удара и после него)

При этом ударный импульс определяется как:

$$S_1 = -m_1 v_1 = -m_1 v \cos\alpha,$$

где m_1 – масса частицы; v – скорость частицы при падении на поверхность пузырька.

На второй стадии нормальная составляющая скорости частицы изменяется по величине и направлению – от нуля до величины v_2 (см. рис. 4.13).

Ударный импульс в этом случае будет:

$$S_2 = m_1 v_2 = m_1 v^* \cos\beta.$$

где v^* – скорость частицы после удара.

В.И. Классен предложил характеризовать степень разрушения гидратной прослойки (степень упругости удара) коэффициентом восстановления E [12]. Использование силы столкновения для преодоления энергетического барьера тем больше, чем меньше E . Степень упругости удара, характеризующая степень слипания частицы и пузырька при ударе, определяется по коэффициенту восстановления E :

$$E = S_2 / S_1 = v^* \cos\beta / (v \cos\alpha).$$

При вполне упругом ударе $E = 1$, частица отскакивает от пузырька и прикрепления не происходит. При полностью неупругом ударе $E = 0$ и частица закрепляется на пузырьке. Реальные процессы протекают при промежуточных значениях коэффициента восстановления E , который показывает степень разрушения гидратной прослойки. Полезное использование силы столкновения для преодоления энергетического барьера тем больше, чем меньше E .

При ударе происходит потеря кинетической энергии частицы. Эта потеря характеризует энергию, которая может компенсировать временный рост потенциальной энергии системы частица-пузырек. Потеря кинетической энергии T выражается зависимостью:

$$T = m_1 m_2 (1 - E) v_1^2 / (2 (m_1 + m_2)),$$

где m_1 и m_2 – масса частицы и пузырька, соответственно.

Часть кинетической энергии тратится на утончение и прорыв гидратной оболочки. Восстанавливая свою форму, пузырек вновь превращает потенциальную энергию в кинетическую энергию отброшенной им частицы.

Реально частица сталкивается с пузырьком при некотором значении угла встречи φ_0 (рис. 4.11), что приводит к возникновению начальной скорости скольжения v_t (тангенциальной). При больших углах встречи скорость скольжения частицы может быть настолько высокой, что время контакта частицы с пузырьком может оказаться недостаточным для прилипания. Чем больше φ_0 , тем больше угол скольжения φ .

Таким образом, скольжение и возможность закрепления частицы зависит от условий первоначального удара частицы о пузырек.

С увеличением гидратированности минеральной поверхности затрудняется как преодоление связей молекул воды, так и ее удаление. Аналогичное действие оказывает и чрезмерная скорость сближения пузырька и частицы - вода не успевает вытечь из пространства, их разделяющего. Высокая скорость разрушения водной прослойки вызывает ее сопротивление, обусловленное стремлением к установлению термодинамического равновесия в данной системе. Такое сопротивление называется релаксирующим.

Релаксация (от лат. *relaxatio* – ослабление, уменьшение) – процесс установления термодинамического равновесия в физической системе, состоящей из большого числа частиц. Релаксация - многоступенчатый процесс, т.к. различные физические параметры системы стремятся к равновесию с разной скоростью. Обычно сначала устанавливается равновесие по какому-либо одному параметру – частичное равновесие. Процессы релаксации являются неравновесными, при которых в системе происходит диссипация

(рассеяние) энергии. Время установления равновесия (частичного или полного) называется *временем релаксации*.

Величина и период релаксации растут по мере увеличения вязкости жидкости. В связи с тем, что вязкость остаточного гидратного слоя значительна вследствие особенностей его строения, явления релаксации затрудняют разрушение прослойки в случае столкновения пузырька с частицей при высокой скорости. Собиратели, уменьшая гадратированность поверхности, снижают величину и период релаксационного сопротивления.

Теория, отдающая главенствующее значение удару при минерализации воздушных пузырьков, не объясняет возможности прилипания к пузырькам частиц с маленькой массой. Наблюдения показывают, что в случае осторожного, медленного помещения вблизи поверхности пузырька очень мелкой гидрофобной частицы, частица по истечении некоторого времени самопроизвольно, скачком прилипает к пузырьку. Одним из объяснений источника сил, вызывающих прилипание мелких частиц к пузырькам, является теория электрических сил, развитая Б.В. Дерягиным, С.С. Духиным и др., имеющая название теории гетерокоагуляции.

4.8 Теория гетерокоагуляции

При сближении пузырька и частицы образуется нахлестка двойных электрических слоев, что влияет на возможность закрепления. Взаимодействие ионных слоев у поверхности разнородных тел рассматривалась Б.В. Дерягиным и С.С. Духиным по аналогии с теорией гетерокоагуляции, используемой в механике аэрозолей. *Теория гетерокоагуляции* устанавливает сложную зависимость коагуляционного прилипания тел различной природы от полного потенциала слабо заряженной поверхности, толщины двойного электрического слоя, а также от дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса.

Б.В. Дерягиным с соавторами были проведены теоретические исследования слияния мелких и крупных заряженных капель, входящих в состав аэрозоля в облаке. По аналогии с этим процессом с учетом ряда допущений получена зависимость для определения минимального размера частицы d_T , контакт которой с пузырьком возможен за счет сил инерции:

$$d_T = k D^{-0,5} (\Delta_T - \Delta_{ж})^{-0,5},$$

где k – численный коэффициент пропорциональности; D – диаметр пузырька; Δ_T и $\Delta_{ж}$ – плотность твердой и жидкой фазы.

Имеют место представления о возможном влиянии на сближение пузырька и частицы электрических сил диффузионного происхождения. При перемещении в воде на поверхности пузырька и частицы образуется вторичный диффузионный двойной электрический слой, который отличается от обычного диффузионного слоя. Движение пузырька приводит к возникновению электрического поля радиусом до нескольких микрон. Оно появляется вследствие различия коэффициентов диффузии положительно и отрицательно заряженных ионов к поверхности движущегося пузырька, теряющего при движении часть диффузного ионного слоя. При этом количество разноименных зарядов, переносимых к поверхности диффузионными потоками, будет различным. В физике известен эффект Дорна – появление разности потенциалов при падении в воде песчинок. При движении пузырька действуют аналогичные электрические силы неравновесного характера. При наступлении равновесия между адсорбцией и десорбцией вторичный диффузионный электрический слой исчезает, в отличие от обычного двойного электрического слоя, который сохраняется при прекращении относительного движения на границе фаз.

Толщина вторичного двойного электрического слоя на порядок превышает толщины гидратных слоев, достигая нескольких микрон. Поэтому при сближении частиц с пузырьками первыми соприкасаются именно вторичные двойные электрические слои.

Вторичный двойной электрический слой характеризуется высокими значениями напряженности электрического поля и плотности заряда. При погружении частиц в этот слой возникают значительные силы, притягивающие или отталкивающие частицы (в зависимости от свойств поверхности).

Если сближающиеся частица и пузырек заряжены одноименно, то при перекрытии ионных атмосфер имеет место отталкивание. Схематически силы отталкивания между поверхностями, имеющими разный потенциал φ и φ_1 , представлены на рис. 4.14 (по Б.В. Дерягину). При исследовании ионно-электростатического взаимодействия одноименно заряженных до разного потенциала поверхностей любой формы установлено, что наибольшая величина сил отталкивания (высота силового электростатического барьера) зависит только от потенциала более слабо заряженной поверхности.

Минимальное расстояние h_{\min} , на котором величина сил отталкивания максимальна, определяется потенциалом обеих поверхностей и толщиной ионной атмосферы.

Если потенциалы сближенных поверхностей противоположны по знаку, то барьер электростатической природы в диффузной части двойного

электрического слоя отсутствует и притяжение наблюдается на всех расстояниях.

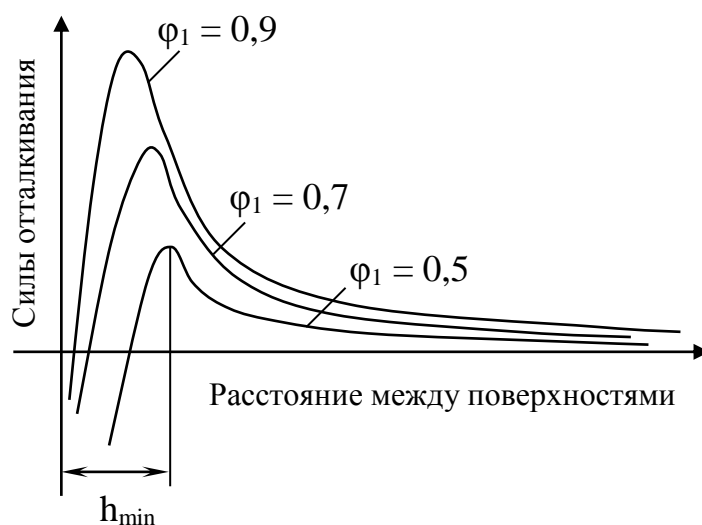


Рисунок 4.14. Изменение сил отталкивания слабо заряженной поверхности с потенциалом φ от другой еще более слабо заряженной с потенциалом φ_1

Исследователи полагают, что минеральные частицы размером в несколько микрон могут притягиваться к поверхности пузырька именно электрофоретическими силами вторичного электрического слоя. Частицы средней крупности, силы инерции которых еще недостаточны для удара и которые движутся вдоль пузырька, попадают в диффузионный слой, где нарушены условия адсорбционного равновесия. Здесь возможно возникновение разности потенциалов между поверхностью частицы и противоположащей частью поверхности пузырька.

Использование теории гетерокоагуляции для описания флотационного прилипания частиц ограничивается этапом, определяемым гидродинамическими факторами, т.к. только для этого этапа допустимы аналогии в процессах. В соответствии с этой теорией рассматривается схема столкновения частицы с пузырьком (рис. 4.15).

Частицы, находящиеся в пульпе во взвешенном состоянии, отклоняются от линий тока жидкости, обтекающей пузырек, под действием инерционных сил. Поэтому с пузырьком могут столкнуться те частицы, которые движутся в цилиндрической трубке диаметром $D = 2R$, где R - радиус пузырька, и площадью поперечного сечения $S = \pi R^2$. Наибольшее сечение трубки, из которой все частицы осаждаются на пузырек, называется сечением столкновения.

Площадь сечения столкновения (затемненная область на рис. 4.15) определяется из выражения:

$$s = \pi l^2,$$

где l – радиус трубки.

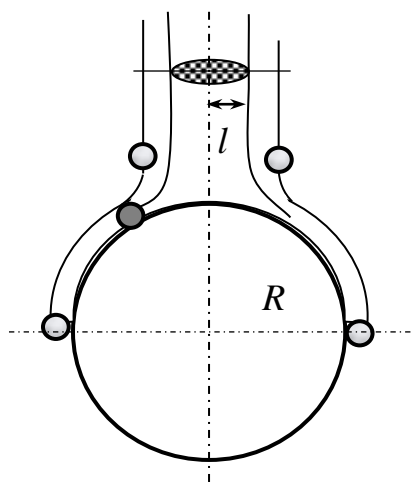


Рисунок 4.15. Схема столкновения частицы с пузырьком воздуха

Коэффициентом захвата E называют отношение числа частиц, достигающих пузырька, к числу частиц, которые могли попасть на его поверхность в случае их прямолинейного движения, а не по линиям тока:

$$E = s / S = \pi l^2 / (\pi R^2).$$

Для вычисления коэффициента захвата частицы пузырьком вводятся допущения: частица пренебрежимо мала по сравнению с пузырьком; картина обтекания создается всплывающим в спокойной жидкости пузырьком; частицы и пузырьки имеют сферическую форму. Определение коэффициента захвата заключается в отыскании предельной траектории, приводящей движущуюся в потоке частицу на поверхность сферического пузырька.

С приближением к пузырьку траектория движения частицы начинает искривляться и компоненты скорости меняются. При этом возможны следующие варианты: частица сталкивается с пузырьком, частица пузырек огибает, частица скользит по поверхности пузырька, что и называется зацеплением.

Из результатов численного моделирования для идеальных условий получено, что коэффициент захвата растет с увеличением размера d частицы и убывает с увеличением диаметра D пузырька. Однако, для реальных условий взаимодействия частицы и пузырька эти зависимости не являются монотонными, а имеют экстремум. С одной стороны, с увеличением размеров частицы коэффициент захвата растет вследствие повышения сил инерции и эффекта зацепления. С другой стороны, с ростом размеров частицы,

создаваемое ею гидродинамическое поле начинает все сильнее определять условия столкновения и коэффициент захвата снижается. Поэтому нельзя пренебрегать размером частицы и полем вокруг нее.

Пузырьки большого диаметра искажают поле скоростей жидкости, поэтому для мелких частиц вероятность столкновения с пузырьком падает вследствие их малой массы и инерции. Поэтому с увеличением размера пузырька коэффициент захвата уменьшается, а также снижается полная вероятность столкновения частиц с пузырьками. Этим объясняется большая флотационная активность мелких пузырьков, установленная экспериментально. Этот вывод справедлив в определенных границах, т.к. очень мелкие по сравнению с частицами пузырьки смещаются ими со своей траектории так же, как и при движении очень маленькой частицы возле большого пузырька. Кроме того, мелкие пузырьки имеют малую подъемную силу.

Эффект гидродинамического взаимодействия разбивается на две составляющие: дальнее (ДГВ) и ближнее (БГВ) взаимодействие. Первое вызвано возмущением, которое вносит всплывающий пузырек в поток жидкости, и состоит в том, что на больших расстояниях от поверхности пузырька это не влияет на движение частицы, движущейся по соответствующей линии тока. Второе обусловлено возмущением, которое вносит частица в гидродинамическое поле пузырька.

Результат взаимодействия сил между частицей и пузырьком при их сближении определяется суммой гидродинамических F_h , электростатических F_e , молекулярных F_v и архимедовой F_g сил, прижимающих частицу к пузырьку:

$$F = F_h + F_e + F_v + F_g.$$

На большом удалении от поверхности пузырька гидродинамической и электростатической составляющими пренебрегают, силу Архимеда не учитывают ввиду малых размера и плотности частиц. В этом случае равнодействующая определяется только гидродинамическими силами: $F = F_h$. На малых расстояниях (порядка радиуса частицы) имеют значение все действующие силы. Именно здесь проявляется влияние ближнего гидродинамического взаимодействия (БГВ). Теория зацепления учитывает только дальнее гидродинамическое взаимодействие. При учете БГВ значение коэффициента захвата в несколько раз меньше.

На маленьких расстояниях между частицей и пузырьком действует электростатический силовой барьер. Для преодоления его необходимо подобрать гидродинамический режим, обеспечивающий увеличение

прижимающих сил, действующих на частицу, или вести процесс в присутствии поверхностно-активных веществ, снижающих заряд поверхности.

Гидродинамическое взаимодействие значительно уменьшает вероятность столкновения крупных пузырьков с частицами флотационного диапазона крупности. Однако, турбулентное движение увеличивает эту вероятность – вихри, образующиеся за всплывающим пузырьком, могут затягивать частицу, осаждая ее на кормовой части пузырька, что подтверждено экспериментально (см. рис. 4.12). Турбулентность оказывает влияние на осаждение частиц, имеющих размер меньше толщины пограничного слоя, у поверхности пузырька. Такие частицы могут встречаться с пузырьками под действием диффузионных сил.

Тонкие шламы эффективно извлекаются флотацией при выделении воздуха, растворенного в пульпе, непосредственно на их поверхности в виде тончайших пузырьков, после их предварительной флокуляции или при налипании на минерал-носитель.

Теория гидродинамического взаимодействия справедлива для частиц размером от 1 до 10 мкм. Применение теории гетерокоагуляции к процессу флотационного прилипания встречает трудности, связанные с особенностями поверхности движущегося воздушного пузырька и минералов. Теория разработана в приложении к полностью гидрофобным частицам, для которых можно пренебречь силами гидратации твердой поверхности и энергией смачивания, что ограничивает ее использование.

4.9 Влияние отдельных факторов флотации на скорость прилипания частицы к пузырьку

Экспериментально установлено, что подготовленная минеральная частица обычно прилипает к пузырьку лишь после нескольких соприкосновений с ним. Теоретические исследования и физические эксперименты, проведенные многими учеными, показали, что процесс прилипания минеральных зерен к воздушным пузырькам определяется скоростью разрушения внешних слоев диффузных гидратных оболочек взаимодействующих пузырька и частицы. Это подтверждает вывод о важнейшем значении для определения флотационных свойств минеральной поверхности характеристики её гидратных слоев. Уменьшение гидратированности поверхности при закреплении на ней собирателя облегчает процессы разрушения и удаления водной прослойки. Кроме того, закрепление

собирателя резко тормозит или препятствует вообще прилипанию депрессируемых минералов или минералов сопутствующих пород.

В реальных условиях переходят в пенный слой те частицы, которые прилипают к пузырькам с достаточной скоростью. Критическое время, определяющее возможность флотации, М.А. Эйгелес устанавливает равным 0,005 с. Эта величина условна и в ряде случаев может изменяться в довольно широких пределах, но она характеризует очень высокую скорость разрушения водной прослойки между частицей и пузырьком при их слипании.

Установление закономерностей соприкосновения минерального зерна с пузырьком посредством скольжения зерна по его поверхности связано с исследованиями О.С. Богданова, М.Ш. Филановского, М.А. Эйгелеса, Б.В. Кизевальтера, В.И. Классена и многих других. Хотя закономерности разработаны для идеализированной схемы процесса, но это позволило выделить основные факторы, влияющие на скорость прилипания (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Влияние ряда факторов флотации на скорость прилипания, минеральных частиц к пузырьку воздуха

Факторы	Влияние на скорость прилипания
Размер минеральных зерен (при постоянном размере пузырька)	Чем крупнее частица, тем медленнее она прилипает к пузырьку воздуха
Размер пузырька воздуха	Чем больше пузырек, тем быстрее частица к нему прилипает
Собиратели	Резко ускоряют прилипание флотируемых минералов
Вспениватели	В присутствии собирателя несколько повышают скорость прилипания
Депрессоры	Резко замедляют прилипание или полностью предотвращают его
Реагентные смеси оптимального состава	Резко повышают скорость прилипания флотируемых зерен. Замедляют или предотвращают прилипание депрессированных минералов (кроме самых тонких частиц)

В работах Н.И. Schulze выделено около пятидесяти переменных, влияющих на процесс флотации, которые приведены в следующем списке:

- размеры частицы и пузырька,
- плотность и форма частицы, шероховатость ее поверхности,
- скорость движения частицы вдоль ее траектории,

- площадь контакта частица-пузырек,
- краевой угол смачивания,
- потенциал и толщина двойного электрического слоя,
- время контакта, время столкновения и скольжения, индукционный период,
- вязкость адсорбционного слоя реагента на поверхности частицы и его поверхностная концентрация, коэффициент диффузии, толщина слоя,
- структурный параметр адсорбционного слоя,
- энергия диссипации,
- поверхностное натяжение, концентрация ПАВ,
- равновесная и критическая толщина гидратного слоя, скорость его дренажа,
- толщина переходного слоя гидратной пленки и радиус пленки в месте разрыва,
- капиллярное и расклинивающее давление в пленке, электростатические, Ван-дер-Ваальсовы и структурные компоненты расклинивающего давления,
- коэффициент диффузии вдоль поверхности пленки,
- диэлектрическая постоянная,
- плотность и вязкость пульпы, температура и pH,
- скорость движения пульпы в камере машины, турбулентная скорость и ускорение,
- расход воздуха.

4.10 Отрыв частицы от поверхности пузырька

По мнению ряда исследователей, отрыв частицы от пузырька происходит вследствие «подтекания» воды в пространство между пузырьком и твердой поверхностью, покрытой остаточным гидратным слоем из молекул воды. Подтекание происходит вследствие своеобразного сдвига гидратных слоев. Для возможности такого сдвига необходимо, чтобы силы сцепления молекул воды между собой в зоне трехфазного периметра смачивания, усиленные присутствующими в ней поверхностно активными веществами, были больше сил притяжения этих же молекул воды поверхностью прилипания.

Предполагают, что в зоне трехфазного контакта имеется повышенная концентрация поверхностно активных веществ. Трехфазный периметр устанавливается на максимально гидрофобизированных участках минеральной поверхности. Расчеты показывают, что нитеобразная линейная концентрация

поверхностно активных веществ у трехфазного контакта соответствует минимуму энергии системы.

Силы инерции, обусловленные массой частицы, значительно превосходят по своей величине силы тяжести и оказывают влияние на величину сил отрыва частицы от пузырька. При скольжении частицы по пузырьку (см. рис. 4.11) суммарная сила отрыва $F_{отр}$, определяется суммой составляющей силы тяжести частицы в воде и центробежной силы. Ориентировочные расчеты показывают, что центробежные силы превышают силу тяжести в 1,5 – 9 раз. Кроме того, силы, возникающие при неравномерном движении пузырька (с положительным или отрицательным ускорением) и по изогнутой траектории, гораздо больше силы тяжести частиц. Поэтому характер движения флотационных комплексов в пульпе играет важную роль в определении вероятности их деминерализации.

Основными причинами, которые вызывают появление значительных отрывающих сил, являются следующие.

1. При равномерном всплывании пузырька (идеализированная схема) отрыв определяется силой тяжести частицы. При ускоренном всплывании к силе тяжести добавляется инерция массы частицы.

2. Под действием потоков пульпы флотационный комплекс увеличивает скорость и ускорение перемещения в различных направлениях, что способствует возникновению переменной по величине и направлению отрывающей силы. Кроме того, комплекс может двигаться по изогнутым траекториям с различным радиусом кривизны.

3. При скольжении частицы по поверхности пузырька к его кормовой части основную отрицательную роль играет центробежная сила, возникающая из-за криволинейного движения.

4. Прикрепившаяся частица может соскальзывать с поверхности пузырька вследствие столкновения флотационного комплекса с другими частицами или из-за трения о пульпу.

5. Флотационный комплекс может столкнуться с деталями флотационной машины.

6. Отрицательную роль имеют и изменения конфигурации поверхности пузырька при его всплывании.

Прямыми наблюдениями установлено, что вибрация стенок пузырьков влияет на процесс их минерализации. В большинстве случаев частицы, наталкивающиеся на выдвигающиеся вперед выпуклости оболочек пузырька, отскакивают от них (рис. 4.16, а). Частицы, соприкасающиеся с отступающими участками оболочки пузырька, обычно прилипают к ним (рис. 4.16, б). Однако, этот вопрос достаточно не выяснен. Предполагается, что в момент изменения направления движения оболочки пузырька (от выпуклого состояния к

вогнутому) возникают большие силы инерции, отрывающие частицу от пузырька.

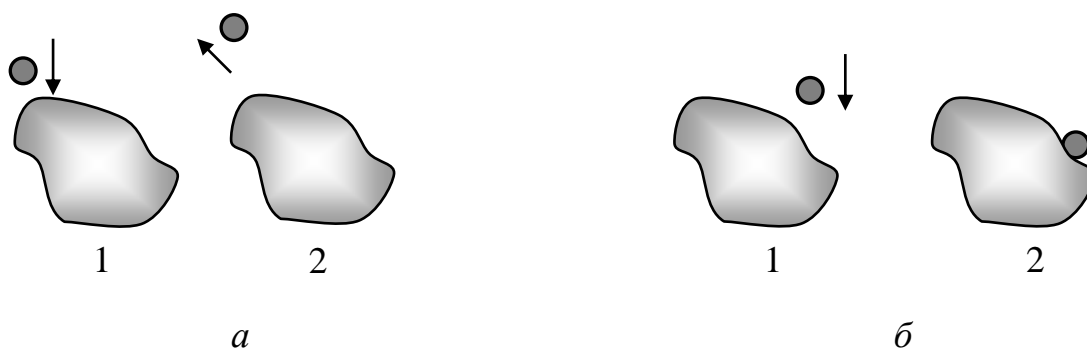


Рисунок 4.16. Столкновение частицы с поверхностью пузырька в моменты времени 1 и 2: *а* – столкновение с выступающей частью поверхности и отскок, *б* – столкновение с вогнутой частью и закрепление

Наиболее типичным для реального процесса является движение минерализованных пузырьков в пульпе по изогнутым траекториям с положительным или отрицательным ускорением. При этом силы инерции являются основными, обуславливающими деминерализацию пузырьков при флотации.

Величина отрывающих сил тем выше, чем больше размеры пузырьков, масса частицы, ее размеры и интенсивность перемешивания пульпы. Такие параметры пульпы, как вязкость, плотность, полидисперсность частиц и пузырьков и др. также влияют на величину отрывающих сил.

4.11 Роль газов, выделившихся из раствора, в минерализации пузырьков

В процессе флотации могут образовываться не только флотационные комплексы из одного пузырька и нескольких частиц, закрепившихся на нем, но и флотационные агрегаты из нескольких частиц и пузырьков, соединенные в своеобразную аэрофлокулу. Кроме того, агрегаты минерал-пузырек могут образовываться и путем выделения воздушных пузырьков из пульпы, которые появляются на поверхности частиц. Это происходит вследствие пересыщения пульпы растворами газов, возникающего при понижении давления в пульпе, т.к. в соответствии с законом Генри растворимость газов в жидкости находится в прямой зависимости от давления [16].

Явление флотационной активации минеральных зерен мельчайшими пузырьками, не обладающими достаточной подъемной силой для

самостоятельной флотации частицы, но облегчающих прилипание к ней более крупных пузырьков, исследовано И. Свен-Нильсоном и В.И. Классеном

Во многих конструкциях флотационных машин имеют место резкие изменения давления. При быстром понижении давления растворимость газов воздуха резко снижается, и они выделяются из пульпы в виде микропузырьков. Однако, для этого процесса необходимым условием является предварительное насыщение пульпы воздухом и наличие центров возникновения новых пузырьков. После понижения давления, например в вакуумных флотационных машинах, или повышения температуры, приводящих к пересыщению пульпы газами, имеется некоторый индукционный период времени, когда микропузырьков еще нет. В этот период молекулы газов диффундируют к центрам образования зародышей микропузырьков, где им легче объединиться, разорвать связи, существующие между молекулами воды, и образовать пузырек. Когда в таком участке накопится достаточное количество молекул газов, то под действием сил Ван-дер-Ваальса они объединяются и образуют пузырек критических размеров с минимальным радиусом R_{\min} . Такой пузырек уже может существовать в пульпе без растворения в ней. Далее это пузырек увеличивается за счет диффузии в него газов и образования паров воды. Размер критического пузырька определяется уравнением Френкела-Классена:

$$R_{\min} = 2\sigma_{ж-г} / (p_1 - p_2),$$

где R_{\min} – радиус критического пузырька; $(p_1 - p_2)$ – понижение давления при условии начального насыщения пульпы газами.

При рабочих концентрациях вспенивателей и существующих перепадах давления во флотационной пульпе $R_{\min} = 4 - 7$ мкм. Время, необходимое для возникновения жизнеспособного пузырька, имеет порядок $10^{-10} - 10^{-12}$ с. Радиус устойчивого пузырька, возникшего на твердой поверхности меньше, чем при образовании пузырька в объеме пульпы.

Исследованиями показано, что выделение растворенных газов с образованием пузырьков намного облегчается при наличии поверхности раздела твердой и жидкой фаз. При этом, чем гидрофобнее твердая поверхность, тем лучшие условия создаются для возникновения пузырьков и тем меньше их размер [4, 7] (рис. 4.17).

На рис. 4.17 видно, что на поверхности минералов, обработанных собирателем, образовалось большое количество пузырьков, а на поверхности гидрофильного кварца они отсутствуют. В ходе экспериментов установлено, что на твердой даже достаточно гидрофобной поверхности для возникновения

пузырьков должны существовать центры их возникновения в виде шероховатых участков поверхности.

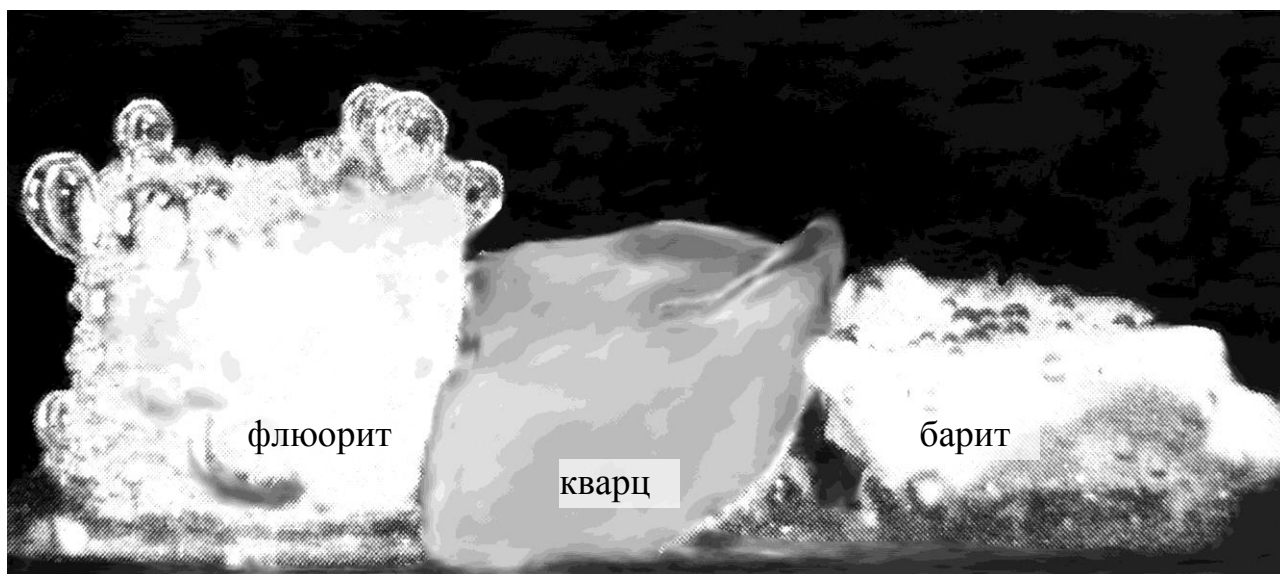


Рисунок 4.17. Возникновение пузырьков газа из раствора на поверхности гидрофобных и гидрофильных частиц (данные В.И. Классена)

Выделившиеся из раствора пузырьки являются сильными активаторами флотации - присутствие на поверхности частиц мельчайших пузырьков резко улучшает прилипание к ней более крупных пузырьков, увеличивая скорость прилипания в несколько раз. Такой комбинированный механизм прилипания назван коалесцентным.

Когда на частице присутствует небольшой пузырек воздуха (рис. 4. 18), разрушение гидратной прослойки более вероятно. При этом микропузырек является своеобразным выступом на поверхности частицы, облегчая прилипание. Кроме того, поверхность пузырька менее гидратирована, чем поверхность частицы. Поэтому толщина устойчивой гидратной прослойки, разделяющей сталкивающиеся большой и микро пузырьки, меньше, чем толщина прослойки при столкновении пузырька и частицы.

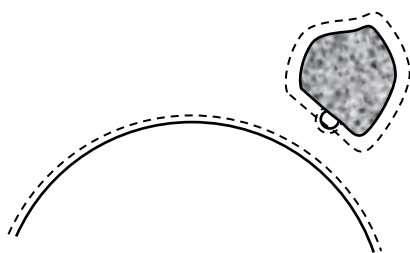


Рисунок 4.18. Столкновение частицы, имеющей на поверхности микропузырек, с пузырьком флотационной крупности (пунктиром показаны гидратные слои)

Положительным фактором является и то, что большая разность капиллярных давлений внутри соприкасающихся пузырьков значительно отличающихся размеров дает добавочную механическую силу, способствующую разрушению прослойки воды.

При флотации крупных частиц особое значение приобретает вынос в пену с помощью группы мелких пузырьков, находящихся на частице. Это связано с тем, что с увеличением размеров частицы ее масса и, как следствие, величина силы ее отрыва от пузырька растет пропорционально кубу ее размера. Прочность прилипания, определяемая при прочих равных условиях длиной периметра трехфазного контакта, увеличивается пропорционально первой степени размера частицы. Поэтому при флотации крупных частиц одним пузырьком силы отрыва значительны и преобладают над прочностью прилипания, что приводит к разрушению флотационного комплекса. Кроме того, крупные пузырьки сами являются неустойчивыми.

Когда на крупной частице находится группа мелких пузырьков, суммарный объем которых достаточен для подъема ее в пену, то общая длина периметра трехфазного контакта всех пузырьков увеличивается, и отрывающие усилия на единицу длины этого периметра снижаются. Это позволяет флотировать крупные частицы различных минералов (рис. 4.19).

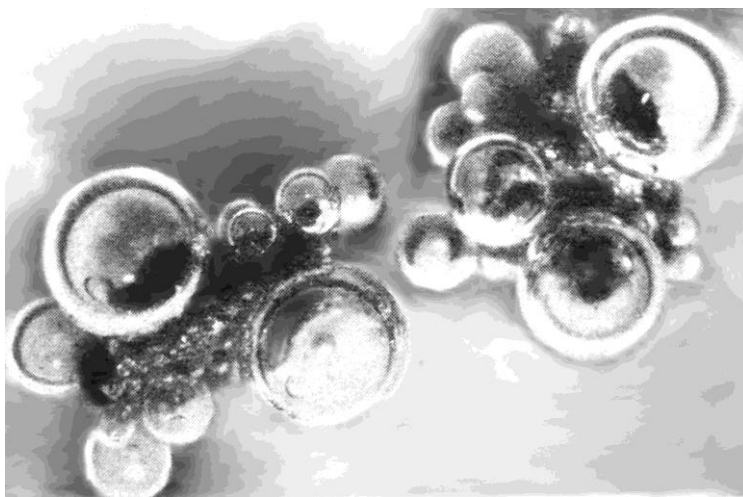


Рисунок 4.19. Флотация крупных частиц (2 мм) группой пузырьков
(данные Г.П. Славнина)

ГЛАВА 5

РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ РУДЫ

Флотация – один из основных процессов обогащения полезных ископаемых. Применяется при обогащении 95 % добываемых руд цветных металлов, а неметаллических (фосфориты, графит, тальк, мелкие классы угля) – почти 100 % [24]. Такое широкое применение этого процесса объясняется тем, что флотация позволяет извлекать ценные компоненты наиболее полно и комплексно при необходимом качестве концентратов, а также обогащать тонковкрапленные, бедные и те руды, которые не могут быть переработаны другими процессами.

Для многих руд, особенно руд цветных и редких металлов, нет другого технологического процесса обогащения, который был бы в состоянии конкурировать с флотацией. Кроме того, флотацию широко применяют в металлургии (для флотационного разделения фэйнштейна, отделения криолита от частиц угля и алюминия), химическом производстве (для разделения хлористого аммония и бикарбоната натрия), биологии (для разделения различных видов бактерий), сельском хозяйстве (для разделения друг от друга различных семян), геологии, медицине и других отраслях народного хозяйства. Несомненно, что вследствие универсальности флотационного процесса его значение будет все время возрастать.

5.1 Методика расчета схемы флотационного обогащения руды

5.1.1 Исходные данные для расчета

Порядок расчета показателей флотационного разделения рассмотрен на примере схемы флотации свинцово-баритовой руды [25]. Качественные показатели и схема приведены на рис. 5.1 и в табл. 5.1.

При расчете приняты следующие обозначения:

γ_i – выход продукта, %;

$\alpha'_i = 6,0$ % – содержание свинца в исходной руде, %;

β'_i – содержание свинца в продуктах схемы, %;

$\alpha''_i = 40,0$ % – содержание барита в исходной руде, %;

β''_i – содержание барита в продуктах схемы, %.

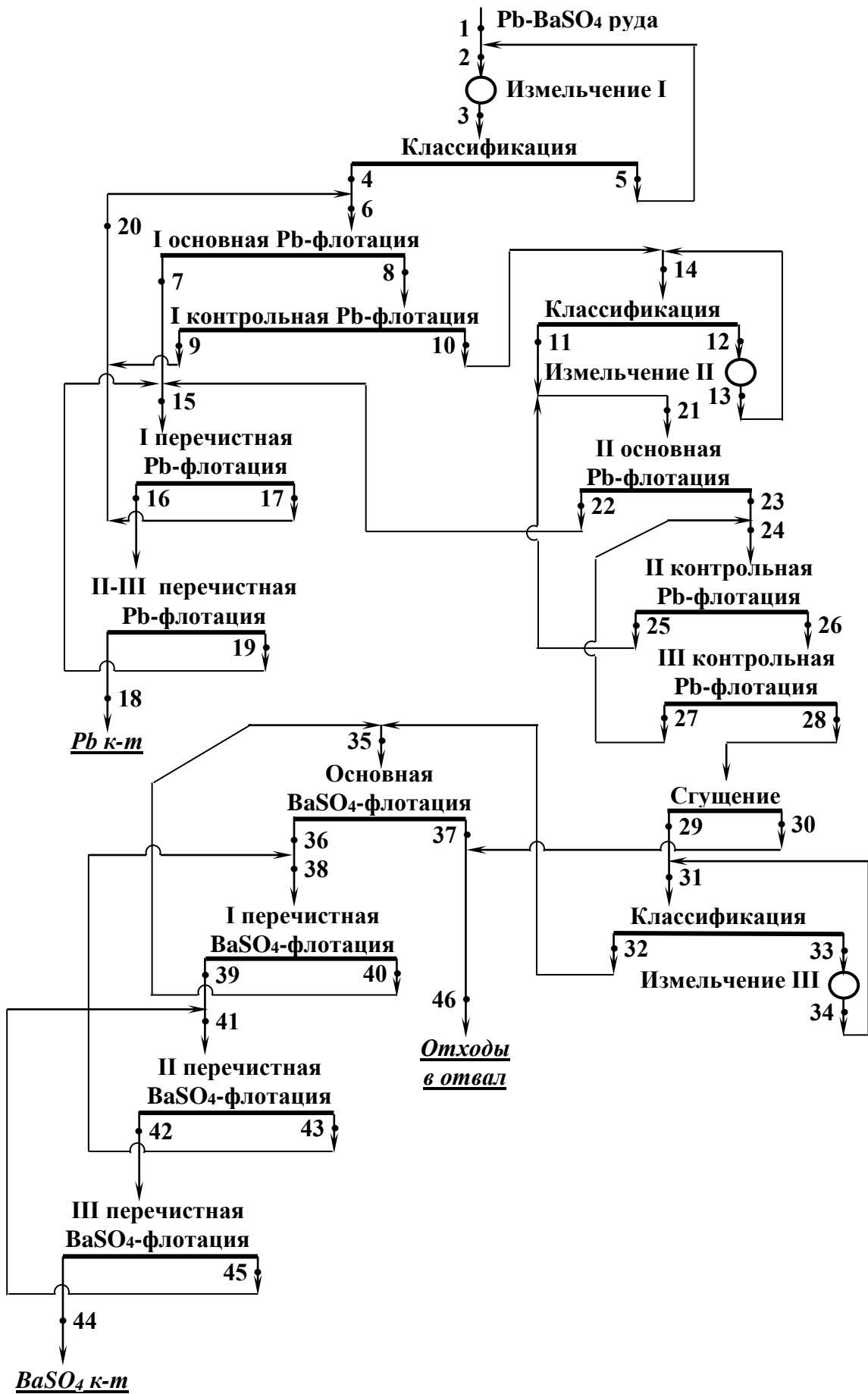


Рисунок 5.1. Схема флотации свинцово-баритовой руды

Таблица 5.1 – Исходные данные для расчета схемы флотации

№ прод.	7	8	9	10	16	17	18	19	22	23	25	26
β'_i	14,0	3,0	7,0	2,0	27,0	5,0	50,0	10,0	6,0	1,0	3,0	0,6
β''_i	–	–	–	–	–	–	5,0	–	–	–	–	–

Окончание табл. 5.1

№ прод.	27	28	36	37	39	40	42	43	44	45	46
β'_i	2,0	0,4	–	0,2	–	–	–	–	0,3	–	0,2
β''_i	–	50,0	60,0	10,0	70,0	45,0	80,0	55,0	90,0	65,0	10,0

В операциях флотации принимает участие огромное количество минеральных частиц (твердая фаза), воздушных пузырьков (газообразная фаза) и воды (жидкая фаза).

Процесс флотации носит вероятностный характер и зависит от многих факторов. Операции флотационного обогащения имеют все признаки кибернетической системы, поэтому для расчета сложных технологических узлов может быть использован метод «черного ящика», который позволяет учитывать только входящие и выходящие данные системы.

5.1.2 Определение количественных показателей продуктов схемы

Для данной технологической схемы модель «черного ящика» имеет вид, приведенный на рис. 5.2.

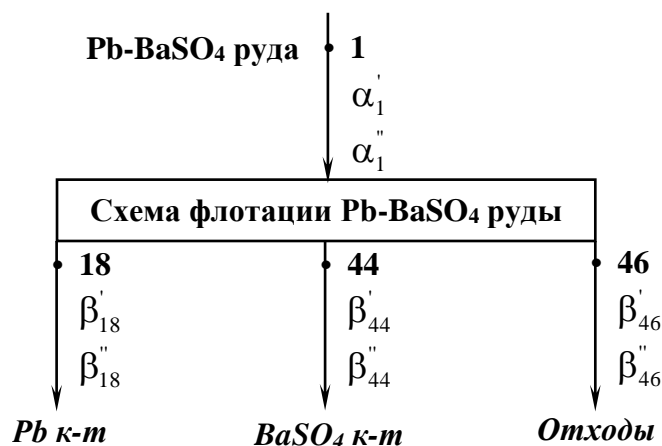


Рисунок 5.2. Модель «черного ящика» для схемы флотации

Расчет схемы выполняется по уравнениям материального баланса: по количеству материала и по содержанию расчетных компонентов. Число уравнений должно быть равным числу неизвестных. В данном примере неизвестные – выходы продуктов № 18, 44 и 46. Система балансовых уравнений для определения выходов этих продуктов:

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_{18} + \gamma_{44} + \gamma_{46} \\ \gamma_1 \cdot \alpha'_1 = \gamma_{18} \cdot \beta'_{18} + \gamma_{44} \cdot \beta'_{44} + \gamma_{46} \cdot \beta'_{46} \\ \gamma_1 \cdot \alpha''_1 = \gamma_{18} \cdot \beta''_{18} + \gamma_{44} \cdot \beta''_{44} + \gamma_{46} \cdot \beta''_{46} \end{cases}$$

После подстановки известных числовых значений система уравнений будет следующей:

$$\begin{cases} 100 = \gamma_{18} + \gamma_{44} + \gamma_{46} \\ 100 \cdot 6 = 50 \cdot \gamma_{18} + 0,3 \cdot \gamma_{44} + 0,2 \cdot \gamma_{46} \\ 100 \cdot 40 = 5 \cdot \gamma_{18} + 90 \cdot \gamma_{44} + 10 \cdot \gamma_{46} \end{cases}$$

Для расчета такой системы уравнений пользуются методом подстановки или составляют определитель из коэффициентов при неизвестных, т.е. при выходах. Определители третьего порядка рассчитываются по правилу Саррюса. Для этого к определителю дописывают справа первые два столбца. Диагонали в направлении слева направо положительные, диагонали в направлении справа налево отрицательные.

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & | & 1 & 1 \\ \beta'_{18} & \beta'_{44} & \beta'_{46} & | & \beta'_{18} & \beta'_{44} \\ \beta''_{18} & \beta''_{44} & \beta''_{46} & | & \beta''_{18} & \beta''_{44} \end{vmatrix} =$$

$$= 1 \cdot \beta'_{44} \cdot \beta''_{46} + 1 \cdot \beta'_{46} \cdot \beta''_{18} + 1 \cdot \beta'_{18} \cdot \beta''_{44} - 1 \cdot \beta'_{18} \cdot \beta''_{46} - 1 \cdot \beta'_{46} \cdot \beta''_{44} - 1 \cdot \beta'_{44} \cdot \beta''_{18};$$

Главный определитель для данной системы:

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & | & 1 & 1 \\ 50 & 0,3 & 0,2 & | & 50 & 0,3 \\ 5 & 90 & 10 & | & 5 & 90 \end{vmatrix} = 1 \cdot 0,3 \cdot 10 + 1 \cdot 0,2 \cdot 5 + 1 \cdot 50 \cdot 90 - 1 \cdot 50 - 1 \cdot 0,2 \cdot 90 - 1 \cdot 0,3 \cdot 15 = 3984,5$$

Известно, если главный определитель системы $D \neq 0$, то система определена и имеет одно решение; корни такой системы определяются по формулам Крамера:

$$\gamma_{18} = D_{18}/D; \quad \gamma_{44} = D_{44}/D; \quad \gamma_{46} = D_{46}/D.$$

Детерминанты D_{18} , D_{44} и D_{46} рассчитываются аналогично, при этом в главном определителе D коэффициенты при искомом неизвестном заменяют на свободные члены материального баланса.

$$D_{18} = \begin{vmatrix} 100 & 1 & 1 & | & 100 & 1 \\ 6 \cdot 100 & 0,3 & 0,2 & | & 6 \cdot 100 & 0,3 \\ 40 \cdot 100 & 90 & 10 & | & 40 \cdot 100 & 90 \end{vmatrix} = 100 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & | & 1 & 1 \\ 6 & 0,3 & 0,2 & | & 6 & 0,3 \\ 40 & 90 & 10 & | & 40 & 90 \end{vmatrix} = 46100;$$

$$D_{44} = \begin{vmatrix} 1 & 100 & 1 & | & 1 & 100 \\ 50 & 6 \cdot 100 & 0,2 & | & 50 & 6 \cdot 100 \\ 5 & 40 \cdot 100 & 10 & | & 5 & 40 \cdot 100 \end{vmatrix} = 100 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & | & 1 & 1 \\ 50 & 6 & 0,2 & | & 50 & 6 \\ 5 & 40 & 10 & | & 5 & 40 \end{vmatrix} = 152300;$$

$$D_{46} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 100 & | & 1 & 1 \\ 50 & 0,3 & 6 \cdot 100 & | & 50 & 0,3 \\ 5 & 90 & 40 \cdot 100 & | & 5 & 90 \end{vmatrix} = 100 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & | & 1 & 1 \\ 50 & 0,3 & 6 & | & 50 & 0,3 \\ 5 & 90 & 40 & | & 5 & 90 \end{vmatrix} = 200050.$$

С использованием детерминантов по формулам Крамера рассчитывают выходы продуктов № 18, 44 и 46:

$$\gamma_{18} = D_{18}/D = 46100/3984,5 = 11,57 \ %;$$

$$\gamma_{44} = D_{44}/D = 152300/3984,5 = 38,22 \ %;$$

$$\gamma_{46} = D_{46}/D = 200050/3984,5 = 50,21 \ %.$$

Проверка:

$$\gamma_{18} + \gamma_{44} + \gamma_{46} = 11,57 + 38,22 + 50,21 = 100,0 \ %.$$

Расчет схемы флотации осуществляется разделением её на циклы и типовые технологические узлы (табл. 5.2), после чего определяются неизвестные выходы продуктов.

Дальнейший расчет выполняется после составления принципиальной схемы обогащения, которая для данного примера имеет вид (рис. 5.3).

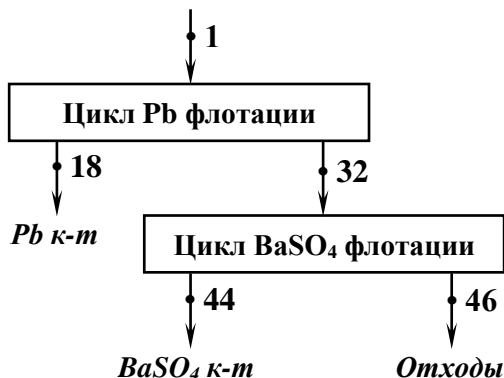
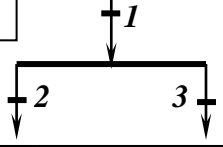
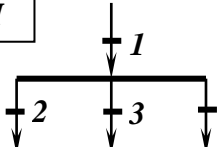
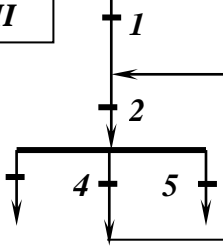
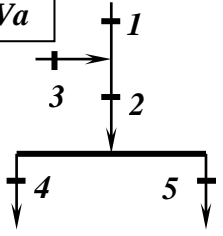
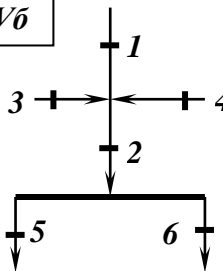


Рисунок 5.3. Принципиальная схема флотации свинцово-баритовой руды

Таблица 5.2. Типовые технологические узлы и уравнения баланса для их расчета

Схема типового узла	Исходные данные для расчетов	Уравнения баланса
1	2	3
<p>I</p> 	$\gamma_i, \beta_1, \beta_2, \beta_3$	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$ $\gamma_1 \cdot \beta_1 = \gamma_2 \cdot \beta_2 + \gamma_3 \cdot \beta_3$
<p>II</p> 	<p>Двухкомпонентная руда: $2\gamma_i, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$</p>	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$ $\gamma_1 \cdot \beta_1 = \gamma_2 \cdot \beta_2 + \gamma_3 \cdot \beta_3 + \gamma_4 \cdot \beta_4$
	<p>Трехкомпонентная руда: $\gamma_i, \beta_1', \beta_2', \beta_3', \beta_4', \beta_1'', \beta_2'', \beta_3'', \beta_4''$</p>	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$ $\gamma_1 \cdot \beta_1' = \gamma_2 \cdot \beta_2' + \gamma_3 \cdot \beta_3' + \gamma_4 \cdot \beta_4'$ $\gamma_1 \cdot \beta_1'' = \gamma_2 \cdot \beta_2'' + \gamma_3 \cdot \beta_3'' + \gamma_4 \cdot \beta_4''$
<p>III</p> 	γ_1 (или γ_3 , или γ_5), $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$	<p><u>1-й этап расчета:</u> $\gamma_1 = \gamma_3 + \gamma_5$ $\gamma_1 \cdot \beta_1 = \gamma_3 \cdot \beta_3 + \gamma_5 \cdot \beta_5$</p> <p><u>2-й этап расчета:</u> $(\gamma_1 + \gamma_4) \cdot \beta_2 = \gamma_3 \cdot \beta_3 + \gamma_4 \cdot \beta_4 + \gamma_5 \cdot \beta_5$ при условии $\gamma_1 = \gamma_3 + \gamma_5$ $\gamma_4 = [\gamma_3 \cdot (\beta_3 - \beta_2) + \gamma_5 \cdot (\beta_5 - \beta_2)] / (\beta_2 - \beta_4)$</p>
<p>IVa</p> 	$2\gamma_i, 4\beta_i$	$\gamma_1 + \gamma_3 = \gamma_4 + \gamma_5$ $\gamma_1 \cdot \beta_1 + \gamma_3 \cdot \beta_3 = \gamma_4 \cdot \beta_4 + \gamma_5 \cdot \beta_5$
<p>IVб</p> 	$3\gamma_i, 5\beta_i$	$\gamma_1 + \gamma_3 + \gamma_4 = \gamma_5 + \gamma_6$ $\gamma_1 \cdot \beta_1 + \gamma_3 \cdot \beta_3 + \gamma_4 \cdot \beta_4 = \gamma_5 \cdot \beta_5 + \gamma_6 \cdot \beta_6$

Окончание табл. 5.2

	1	2	3
V		$3\gamma_i, \beta_1, \beta_3,$ $\beta_4, \beta_5, \beta_6$	$\gamma_1 + \gamma_3 = \gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6$ $\gamma_1 \cdot \beta_1 + \gamma_3 \cdot \beta_3 = \gamma_4 \cdot \beta_4 + \gamma_5 \cdot \beta_5 + \gamma_6 \cdot \beta_6$
VI		$\gamma_1, 5\beta_i',$ $5\beta_i'', 5\beta_i'''$	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5$ $\gamma_1 \cdot \beta_1' = \gamma_2 \cdot \beta_2' + \gamma_3 \cdot \beta_3' + \gamma_4 \cdot \beta_4' + \gamma_5 \cdot \beta_5'$ $\gamma_1 \cdot \beta_1'' = \gamma_2 \cdot \beta_2'' + \gamma_3 \cdot \beta_3'' + \gamma_4 \cdot \beta_4'' + \gamma_5 \cdot \beta_5''$ $\gamma_1 \cdot \beta_1''' = \gamma_2 \cdot \beta_2''' + \gamma_3 \cdot \beta_3''' + \gamma_4 \cdot \beta_4''' + \gamma_5 \cdot \beta_5'''$

Расчет каждого цикла выполняется с использованием содержания основного компонента для данного цикла.

В данной схеме расчет свинцового цикла осуществляется по содержанию в продуктах схемы свинца, расчет баритового цикла – по содержанию в продуктах барита.

Для каждого узла цикла приводится его расчетная схема, составляется система балансовых уравнений и определяются неизвестные выходы продуктов.

ЦИКЛ ФЛОТАЦИИ БАРИТА

1. III перечистная BaSO₄ флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_{42} = \gamma_{44} + \gamma_{45} \\ \gamma_{42} \cdot \beta_{42}'' = \gamma_{44} \cdot \beta_{44}'' + \gamma_{45} \cdot \beta_{45}'' \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \gamma_{42} = 38,22 + \gamma_{45} \\ \gamma_{42} \cdot 80 = 38,22 \cdot 90 + \gamma_{45} \cdot 65 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{42} = 38,22 + \gamma_{45}$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(38,22 + \gamma_{45}) \cdot 80 = 3439,8 + \gamma_{45} \cdot 65.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 45 и 42:

$$\gamma_{45} = 25,48 \%; \quad \gamma_{42} = 63,70 \%.$$

2. II перечистная BaSO_4 флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_{39} + \gamma_{45} = \gamma_{42} + \gamma_{43} \\ \gamma_{39}\beta_{39}'' + \gamma_{45}\beta_{45}'' = \gamma_{42}\beta_{42}'' + \gamma_{43}\beta_{43}'' \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \gamma_{39} + 25,48 = 63,70 + \gamma_{43} \\ \gamma_{39} \cdot 70 + 25,48 \cdot 65 = 63,70 \cdot 80 + \gamma_{43} \cdot 55 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{39} = 38,22 + \gamma_{43}$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(38,22 + \gamma_{43}) \cdot 70 + 1656,2 = 5096,0 + \gamma_{43} \cdot 55.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 43 и 39:

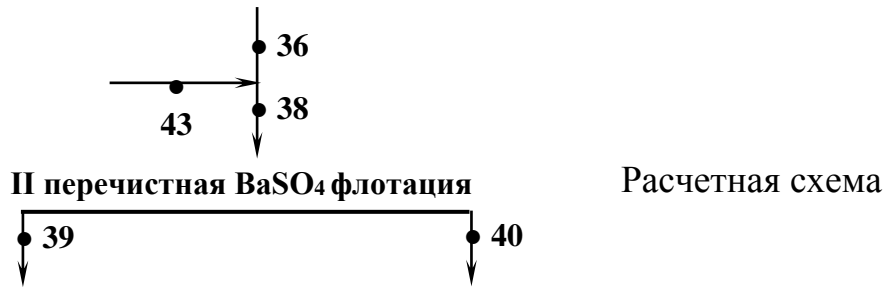
$$\gamma_{43} = 50,96 \%; \quad \gamma_{39} = 89,18 \%.$$

Выход продукта № 41 и содержание в нем расчетного компонента (барита) для данного цикла определяется из уравнений материального баланса:

$$\gamma_{41} = \gamma_{39} + \gamma_{45} = \gamma_{42} + \gamma_{43} = 89,18 + 25,48 = 63,70 + 50,96 = 114,66 \%;$$

$$\beta_{41} = \frac{\gamma_{39} \cdot \beta_{39}'' + \gamma_{45} \cdot \beta_{45}''}{\gamma_{41}} = \frac{\gamma_{42} \cdot \beta_{42}'' + \gamma_{43} \cdot \beta_{43}''}{\gamma_{41}} = 68,9 \%.$$

3. I перечистная BaSO_4 флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_{36} + \gamma_{43} = \gamma_{39} + \gamma_{40} \\ \gamma_{36} \cdot \beta''_{36} + \gamma_{43} \cdot \beta''_{43} = \gamma_{39} \cdot \beta''_{39} + \gamma_{40} \cdot \beta''_{40} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \gamma_{36} + 50,96 = 89,18 + \gamma_{40} \\ \gamma_{36} \cdot 60 + 50,96 \cdot 55 = 89,18 \cdot 70 + \gamma_{40} \cdot 45 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{36} = 38,22 + \gamma_{40}$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(38,22 + \gamma_{40}) \cdot 60 + 2802,8 = 6242,6 + \gamma_{40} \cdot 45.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 40 и 36:

$$\gamma_{40} = 76,44 \% ; \quad \gamma_{36} = 114,66 \% .$$

Выход продукта № 38 и содержание в нем расчетного компонента (барита) для данного цикла определяется из уравнений материального баланса:

$$\gamma_{38} = \gamma_{36} + \gamma_{43} = \gamma_{39} + \gamma_{40} = 114,66 + 50,96 = 89,18 + 76,44 = 165,62 \% ;$$

$$\beta_{38} = \frac{\gamma_{36} \cdot \beta''_{36} + \gamma_{43} \cdot \beta''_{43}}{\gamma_{38}} = \frac{\gamma_{39} \cdot \beta''_{39} + \gamma_{40} \cdot \beta''_{40}}{\gamma_{38}} = 58,5 \% .$$

4. Основная BaSO_4 флотация



При сгущении получают слив, условно не содержащий твердой фазы, т.е. $\gamma_{30} = 0$, поэтому

$$\gamma_{32} = \gamma_{29} = \gamma_{28} \quad \text{и} \quad \gamma_{37} = \gamma_{46}.$$

Выходы продуктов № 35 и 32 определяют из уравнений баланса:

$$\gamma_{35} = \gamma_{36} + \gamma_{37} = \gamma_{32} + \gamma_{40} = 114,66 + 50,21 = 164,87 \%;$$

$$\gamma_{32} = \gamma_{29} = \gamma_{28} = \gamma_{35} - \gamma_{40} = 164,87 - 76,44 = 88,43 \%.$$

Проверка расчета баритового цикла:

$$\gamma_{32} = \gamma_{44} + \gamma_{46} = 38,22 + 50,21 = 88,43 \%.$$

ЦИКЛ ФЛОТАЦИИ СВИНЦА

5. II контрольная Pb флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_{26} = \gamma_{27} + \gamma_{28} \\ \gamma_{26} \cdot \beta'_{26} = \gamma_{27} \cdot \beta'_{27} + \gamma_{28} \cdot \beta'_{28} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \gamma_{26} = \gamma_{27} + 88,43 \\ \gamma_{26} \cdot 0,6 = \gamma_{27} \cdot 2,0 + 88,43 \cdot 0,4 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{26} = 88,43 + \gamma_{27}$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(88,43 + \gamma_{27}) \cdot 0,6 = \gamma_{27} \cdot 2,0 + 35,37.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 27 и 26:

$$\gamma_{27} = 12,63 \%; \quad \gamma_{26} = 101,06 \%.$$

6. I контрольная Pb флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_{23} + \gamma_{27} = \gamma_{25} + \gamma_{26} \\ \gamma_{23} \cdot \beta'_{23} + \gamma_{27} \cdot \beta'_{27} = \gamma_{25} \cdot \beta'_{25} + \gamma_{26} \cdot \beta'_{26} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \gamma_{23} + 12,63 = \gamma_{25} + 101,06 \\ \gamma_{23} \cdot 1,0 + 12,63 \cdot 2,0 = \gamma_{25} \cdot 3,0 + 101,06 \cdot 0,6 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{23} = 88,43 + \gamma_{25}$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(88,43 + \gamma_{25}) \cdot 1,0 + 25,26 = \gamma_{25} \cdot 3,0 + 60,64.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 25 и 23:

$$\gamma_{25} = 26,53 \% ; \quad \gamma_{23} = 114,96 \% .$$

Выход продукта № 24 и содержание в нем расчетного компонента (свинца) для данного цикла определяется из уравнений материального баланса:

$$\gamma_{24} = \gamma_{23} + \gamma_{27} = \gamma_{25} + \gamma_{26} = 114,96 + 12,63 = 26,53 + 101,06 = 127,59 \% ;$$

$$\beta_{24} = \frac{\gamma_{23} \cdot \beta'_{23} + \gamma_{27} \cdot \beta'_{27}}{\gamma_{24}} = \frac{\gamma_{25} \cdot \beta'_{25} + \gamma_{26} \cdot \beta'_{26}}{\gamma_{24}} = 1,1 \% .$$

7. II основная Pb флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_{10} + \gamma_{25} = \gamma_{22} + \gamma_{23} \\ \gamma_{10} \cdot \beta'_{10} + \gamma_{25} \cdot \beta'_{25} = \gamma_{22} \cdot \beta'_{22} + \gamma_{23} \cdot \beta'_{23} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \gamma_{10} + 26,53 = \gamma_{22} + 114,96 \\ \gamma_{10} \cdot 2,0 + 26,53 \cdot 3,0 = \gamma_{22} \cdot 6,0 + 114,96 \cdot 1,0 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{10} = 88,43 + \gamma_{22}$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(88,43 + \gamma_{22}) \cdot 2,0 + 79,59 = 114,96 + \gamma_{22} \cdot 6.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 22 и 10:

$$\gamma_{22} = 35,37 \% ; \quad \gamma_{10} = 123,80 \% .$$

Допускаем, изменений характеристики продукта № 10 при измельчении не происходит, поэтому

$$\gamma_{10} = \gamma_{11} = 123,80 \% ; \quad \beta'_{10} = \beta'_{11} = 2,0 \% .$$

Выход продукта № 21 и содержание в нем расчетного компонента (свинца) для данного цикла определяется из уравнений материального баланса:

$$\gamma_{21} = \gamma_{11} + \gamma_{25} = \gamma_{22} + \gamma_{23} = 123,80 + 26,53 = 35,37 + 114,96 = 150,33 \% ;$$

$$\beta_{21} = \frac{\gamma_{11} \cdot \beta'_{11} + \gamma_{25} \cdot \beta'_{25}}{\gamma_{21}} = \frac{\gamma_{22} \cdot \beta'_{22} + \gamma_{23} \cdot \beta'_{23}}{\gamma_{21}} = 2,2 \% .$$

8. II-III перечистная Pb флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_{16} = \gamma_{18} + \gamma_{19} \\ \gamma_{16} \cdot \beta'_{16} = \gamma_{18} \cdot \beta'_{18} + \gamma_{19} \cdot \beta'_{19} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \gamma_{16} = 11,57 + \gamma_{19} \\ \gamma_{16} \cdot 27 = 11,57 \cdot 50 + \gamma_{19} \cdot 10 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{16} = 11,57 + \gamma_{19}$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(11,57 + \gamma_{19}) \cdot 27 = 578,5 + \gamma_{19} \cdot 10.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 19 и 16:

$$\gamma_{19} = 15,65 \% ; \quad \gamma_{16} = 27,22 \% .$$

9. I перечистная Pb флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_7 + \gamma_{19} + \gamma_{22} = \gamma_{16} + \gamma_{17} \\ \gamma_7 \cdot \beta'_7 + \gamma_{19} \cdot \beta'_{19} + \gamma_{22} \cdot \beta'_{22} = \gamma_{16} \cdot \beta'_{16} + \gamma_{17} \cdot \beta'_{17} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \gamma_7 + 15,65 + 35,37 = 27,22 + \gamma_{17} \\ \gamma_7 \cdot 14 + 15,65 \cdot 10 + 35,37 \cdot 6 = 27,22 \cdot 27 + \gamma_{17} \cdot 5 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_{17} = 23,80 + \gamma_7$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$\gamma_7 \cdot 14 + 156,5 + 212,22 = 734,94 + (23,80 + \gamma_7) \cdot 5.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 7 и 17:

$$\gamma_7 = 53,91 \% ; \quad \gamma_{17} = 77,71 \% .$$

Выход продукта № 15 и содержание в нем расчетного компонента (свинца) для данного цикла определяется из уравнений материального баланса:

$$\gamma_{15} = \gamma_7 + \gamma_{19} + \gamma_{22} = \gamma_{16} + \gamma_{17} = 53,91 + 15,65 + 35,37 = 27,22 + 77,71 = 104,93 \% ;$$

$$\beta_{15} = \frac{\gamma_7 \cdot \beta'_7 + \gamma_{19} \cdot \beta'_{19} + \gamma_{22} \cdot \beta'_{22}}{\gamma_{15}} = \frac{\gamma_{16} \cdot \beta'_{16} + \gamma_{17} \cdot \beta'_{17}}{\gamma_{15}} = 10,7 \%$$

10. Контрольная Рв флотация



Уравнения материального баланса операции:

$$\begin{cases} \gamma_8 = \gamma_9 + \gamma_{10} \\ \gamma_8 \cdot \beta'_8 = \gamma_9 \cdot \beta'_9 + \gamma_{10} \cdot \beta'_{10} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \gamma_8 = \gamma_9 + 123,8 \\ \gamma_8 \cdot 3,0 = \gamma_9 \cdot 7,0 + 123,8 \cdot 2,0 \end{cases}$$

откуда из первого уравнения: $\gamma_8 = 123,80 + \gamma_9$.

После подстановки во второе уравнение известных величин получаем:

$$(123,80 + \gamma_9) \cdot 3,0 = \gamma_9 \cdot 7 + 247,6.$$

Решение полученной зависимости позволяет определить выходы продуктов № 9 и 8:

$$\gamma_9 = 30,95 \%; \quad \gamma_8 = 154,75 \%.$$

11. I основная Рв флотация



Выходы продуктов № 20 и 6 определяют из уравнений баланса:

$$\gamma_{20} = \gamma_9 + \gamma_{17} = 30,95 + 77,71 = 108,66 \%;$$

$$\gamma_6 = \gamma_4 + \gamma_{20} = \gamma_7 + \gamma_8 = 100,0 + 108,66 = 53,91 + 154,75 = 208,66 \%.$$

Содержание свинца в продуктах № 20 и 6:

$$\beta_{20} = \frac{\gamma_9 \cdot \beta'_9 + \gamma_{17} \cdot \beta'_{17}}{\gamma_{20}} = 5,6 \%; \quad \beta_6 = \frac{\gamma_4 \cdot \beta'_4 + \gamma_{20} \cdot \beta'_{20}}{\gamma_6} = \frac{\gamma_7 \cdot \beta'_7 + \gamma_8 \cdot \beta'_8}{\gamma_6} = 5,8 \%.$$

Проверка расчета свинцового цикла:

$$\gamma_1 = \gamma_{18} + \gamma_{32} = 11,57 + 88,43 = 100,00 \%.$$

Нагрузка по каждому продукту схемы рассчитывается по формуле:

$$Q_i = Q_{\text{ОФ}} \cdot \gamma_i / 100, \text{ т/ч},$$

где Q_i – нагрузка i -го продукта, т/ч; $Q_{\text{ОФ}}$ – производительность обогатительной фабрики, т/ч; γ_i – выход i -го продукта, %.

Для данного примера принята производительность обогатительной фабрики $Q_{\text{ОФ}} = 200$ т/ч.

Результаты расчета показателей продуктов схемы флотации свинцово-баритовой руды приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Показатели продуктов флотации свинцово-баритовой руды

Операция	Продукты, поступающие в операцию				Продукты, выходящие из операции			
	№ прод.	γ , %	Q, т/ч	β , %	№ прод.	γ , %	Q, т/ч	β , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Измельчение I	1	100,0	200,0	6,0 40,0	4	100,0	200,0	6,0 40,0
Цикл свинцовой флотации								
I основная флотация	4 20	100,0 108,66	200,0 217,32	6,0	7 8	53,91 154,75	107,82 309,50	14,0 3,0
Контрольная флотация	8	154,75	309,50	3,0	9 10	30,95 123,80	61,90 247,60	7,0 2,0
Измельчение II	10	123,80	247,60	2,0	11	123,80	247,60	
II основная флотация	11 25	123,80 26,53	247,60 53,06	3,0	22 23	35,37 114,96	70,74 229,92	6,0 1,0
I контрольная флотация	23 27	114,96 12,63	229,92 25,26	1,0 2,0	25 26	26,53 101,06	53,06 202,12	3,0 0,6
II контрольная флотация	26	101,06	202,12	0,6	27 28	12,63 88,43	25,26 177,26	2,0 0,4/50
I перечистная флотация	7 19 22	53,91 15,65 35,37	107,82 31,30 70,74	14,0 10,0 6,0	16 17	27,22 77,71	54,44 155,42	27,0 5,0

Окончание табл. 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
II-III переречистная флотация	16	27,22	54,44	27,0	18	11,57	23,14	50/5,0
					19	15,65	31,30	10,0
Сгущение	28	88,43	176,86	0,4/50	29	88,43	176,86	
					30	0,00	0,00	
Цикл баритовой флотации								
Основная флотация	32	88,43	176,86		36	114,66	229,32	60,0
	40	76,44	152,88	45,0	37	50,21	100,42	0,2/10
I переречистная флотация	36	114,66	229,32	60,0	39	89,18	178,36	70,0
	43	50,96	101,92	55,0	40	76,44	152,88	45,0
II переречистная флотация	39	89,18	178,36	70,0	42	63,70	127,40	80,0
	45	25,48	50,96	65,0	43	50,96	101,92	55,0
III переречистная флотация	42	63,70	127,40	80,0	44	38,22	76,44	0,3/90
					45	25,48	50,96	65,0

Расчет извлечения расчетных компонентов в конечные продукты флотации выполняется по формуле:

$$\varepsilon_i = \gamma_i \cdot \beta_i / \alpha_1.$$

После определения извлечения расчетных компонентов в конечные продукты обогащения составляется практический баланс (табл. 5.4).

Таблица 5.4. Практический баланс продуктов схемы флотации свинцово-баритовой руды

Продукт	№ прод.	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Нагрузка, т/ч
			Pb	BaSO ₄	Pb	BaSO ₄	
Pb концентрат	18	11,57	50,0	5,0	96,42	1,45	23,14
BaSO ₄ концентрат	44	38,22	0,3	90,0	1,91	86,00	76,44
Отходы	46	50,21	0,2	10,0	1,67	12,55	100,42
Исходная руда	1	100,00	6,0	40,0	100,00	100,00	200,00

5.2 Выбор и обоснование реагентного режима

Для повышения эффективности флотации в пульпу вводят флотационные реагенты [2, 24, 26]. Действие их изменяет свойства поверхности минералов в широком диапазоне. По назначению реагенты делятся на собиратели

(коллекторы), вспениватели, модификаторы, регуляторы. Собиратели и модификаторы адсорбируются на границе раздела «твердое - жидкость», вспениватели – на границе раздела «жидкость - газ».

Собиратели формируют или усиливают природную гидрофобность поверхности частиц. Действие собирателей обычно имеет недостаточную селективность и приводит к флотации нескольких минералов. Для выделения в пенный продукт одного или группы минералов используют реагенты-модификаторы.

Модификаторы (активаторы и депрессоры) регулируют действие собирателей, усиливая или ослабляя его. Для улучшения условий взаимодействия собирателей с твердой поверхностью добавляют активаторы. Для ухудшения или полного прекращения флотации в пульпу вводят депрессоры (подавители). Депрессоры увеличивают смачиваемость минералов, т.е. их действие противоположно действию собирателей. Модификаторы могут влиять на устойчивость гидратных слоев вблизи поверхности минерала.

Регуляторы среды изменяют значение рН пульпы. Кроме того существуют модификаторы пены, меняющие структуру пены или гасящие её. Оба типа этих реагентов часто являются и модификаторами флотации.

Вспениватели способствуют образованию пены. Применяются для тонкого диспергирования пузырьков воздуха, вводимого в камеру флотомашин, для повышения прочности их оболочек и снижения скорости всплывания. Это ведет к уменьшению коалесцирующих (сливающихся между собой) пузырьков.

Конечные показатели флотационного разделения зависят от ряда факторов [11, 24]. К основным относятся: крупность измельчения руды перед флотацией; содержание твердого в пульпе при флотации; реагентный режим и порядок подачи реагентов; интенсивность аэрации и перемешивания пульпы; скорость съема пены; продолжительность флотации; температура пульпы; схема флотации; расход пульпы, поступающей на флотацию.

Реагентный режим предполагает: номенклатуру реагентов [27, 28], их расход, точки подачи и распределение каждого реагента по этим точкам, продолжительность контакта с пульпой. Реагентный режим определяется экспериментально при исследовании руды на обогатимость. Обычно реагенты подаются в следующем порядке: 1) регуляторы среды – чаще в операцию измельчения; 2) депрессоры – загружаются вместе с регуляторами или чуть позже; 3) собиратели; 4) вспениватели. Подача собирателя может быть единовременной или дробной. При дробной подаче процесс флотации несколько затягивается, но качество концентрата при этом выше.

Сведения о выбранном реагентном режиме и удельных расходах реагентов для данного примера приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Расходы реагентов и точки их подачи

Реагент	Расход реагентов q		Точки подачи
	кг/т	кг/ч	
Бутиловый ксантогенат	0,085	35,47	I основная Pb-флотация
	0,042	12,63	II основная Pb-флотация
	0,010	2,55	I перечистная Pb-флотация
	0,010	0,54	II-III перечистная Pb-флотация
Жирнокислотная фракция талового масла	0,100	32,97	Основная BaSO ₄ -флотация
Алкилсульфат (40% акт)	0,300	98,92	Основная BaSO ₄ -флотация
Оксаль Т-80	0,040	16,69	I основная Pb-флотация
	0,020	6,01	II основная Pb-флотация
	0,010	3,30	Основная BaSO ₄ -флотация
Сульфид натрия Na ₂ S	0,200	83,46	I основная Pb-флотация
	0,350	105,23	II основная Pb-флотация
	0,250	82,44	Основная BaSO ₄ -флотация
Метасиликат натрия Na ₂ SiO ₃	1,800	593,53	Основная BaSO ₄ -флотация
	0,400	132,50	I перечистная BaSO ₄ -флотация
	0,400	91,73	II перечистная BaSO ₄ -флотация
	0,400	50,96	III перечистная BaSO ₄ -флотация
Кальцинированная сода Na ₂ CO ₃	0,060	19,78	Основная BaSO ₄ -флотация

5.3 Выбор и расчет основного и вспомогательного оборудования

Основное и вспомогательное оборудование выбирается после расчета технологической схемы. Выбор типа флотационной машины осуществляется на основе технико-экономического сравнения и с учетом конструктивных и технологических особенностей каждого из конкурирующих вариантов.

Пневматические флотационные машины [29, 30] следует устанавливать в основных и контрольных операциях при крупности продуктов меньше 0,15 мм и при следующих условиях: легкой флотационной способности материала, малой или средней его плотности, простой схеме обогащения и большом выходе концентрата. При отсутствии указанных условий предпочтение следует отдавать механическим или пневмомеханическим машинам.

Механические флотационные машины [31] применяют для флотации пульпы обычной крупности (максимальна крупность до 1 мм при содержании класса –0,074

мм не меньше 50 %) в развернутых схемах флотации, требующих регулирования уровня пульпы на малом числе камер. Вони обеспечивают безнасосное возвращение промпродуктов из предварительной перечистки в следующую. Машины механического типа применяют на обогатительных фабриках малой производственной мощности при отсутствии воздушного хозяйства, а также в перечистных операциях и циклах разделения коллективных концентратов с относительно невеликими выходами.

Пневмомеханические флотационные машины [29, 30] на обогатительных фабриках используются наиболее часто. Это обусловлено тем, что они обеспечивают более высокую скорость флотации и меньшую удельный расход электроэнергии в сравнении с механическими машинами. Кроме того, в этих машинах возможно регулирование аэрации пульпы в широком диапазоне (расход может составлять до 1,8 м³/мин на 1 м³ пульпы). Пневмомеханические машины применяются при флотации обычных пульп (до 40 % твердого и не менее 50 % класса –0, 074 мм).

Установка пневмомеханических машин целесообразна в операциях межцикловой, основной и контрольной флотаций на фабриках большой и средней производственной мощности, их следует также устанавливать в перечистных операциях при больших выходах пенных продуктов. Прямоточные пневмомеханические машины рекомендуются к установке там, где не требуется покамерное регулирование уровня пульпы и нет частых возвратов промпродуктов. В пневмомеханическую машину могут быть включены механические камеры для подсосывания продуктов и для приема пульпы (главная камера).

Для контактирования пульп с реагентами перед процессом флотации применяются контактные чаны [30, 31] и аппараты для кондиционирования пульпы различных конструкций.

Необходимое число камер флотомашин определяется по формуле:

$$n = \frac{k \cdot Q \cdot \left(R + \frac{1}{\delta} \right) \cdot \tau}{60 \cdot V_k \cdot k_3}, \quad (5.1)$$

где k – коэффициент неравномерности подачи питания, $k = 1,10 - 1,15$; Q – нагрузка в операции флотации, т/ч; R – разжиженность пульпы, м³/т; δ – плотность руды, т/м³; τ – время флотации, мин; V_k – геометрический объем камеры машины, м³; k_3 – коэффициент загрузки (использования объема) камеры, $k_3 = 0,7 - 0,8$.

Продолжительность (время) флотации в отдельных операциях принимается по данным предварительных исследований флотиремости и с учетом практических показателей обогатительных фабрик, перерабатывающих аналогичное сырье. В зависимости от свойств флотируемых руд время флотации изменяется в широком диапазоне: для легкофлотируемых руд время составляет 5-15 мин, для среднефлотируемых – 15-30 мин, для труднофлотируемых – превышает 30 мин.

Разжиженность пульпы, подаваемой в операции основной и контрольной флотации, составляет 2-3 м³/т, в операции перечистой флотации 3-5 м³/т.

Расчет контактных чанов осуществляется по формуле 5.1. В этой формуле: τ – необходимая продолжительность контакта пульпы с реагентом, мин; $k_3 = 0,80-0,85$ – коэффициент заполнения контактного чана; V – геометрический объем чана, м³.

При расчете приняты следующие значения: $k = 1,10$; $k_3 = 0,8$; $\delta = 3,6$ т/м³.

На основании вышеизложенного (небольшая производительность и выходы продуктов) для данного примера выбраны флотомшины механического типа ФМ [31] и контактные чаны КЧР [31] (табл. 5.6).

Таблица 5.6. Результаты расчета числа камер в операциях флотации

Операция	Q, т/ч	R, м ³ /т	τ , мин	V, м ³	n камер	Число машин	Тип
Контактирование с реагентами	200,0	2	4	50	$0,8 \approx 1$	1	КЧР-50А
I основная Рb-флотация	200,0	2	5	6,3	$8,3 \approx 8$	1 × 8	ФМ 6,3
I контрольная Рb-флотации	309,50	2	4,5	6,3	$11,5 \approx 12$	2 × 8	ФМ 6,3
II основная Рb-флотация	300,66	2,5	5	6,3	$15,2 \approx 16$	2 × 8	ФМ 6,3
II контрольная Рb-флотация	255,18	2,5	4,5	6,3	$11,6 \approx 12$	2 × 8	ФМ 6,3
III контрольная Рb-флотация	202,12	2,5	3,5	6,3	$7,2 \approx 8$	1 × 8	ФМ 6,3
I перечистная Рb-флотация	209,86	3,5	3,5	6,3	$10,1 \approx 12$	2 × 6	ФМ 6,3
II-III перечистная Рb-флотация	54,44	3	3	6,3	$2 \approx 2$	2 × 2	ФМ 3,2
Контактирование с реагентами	329,74	2	5	50	$1,7 \approx 2$	2	КЧР-50А
Основная BaSO ₄ -флотация	329,74	2	5	6,3	$13,7 \approx 16$	2 × 8	ФМ 6,3
I перечистная BaSO ₄ -флотация	331,24	2,5	3,5	6,3	$11,7 \approx 12$	2 × 6	ФМ 6,3
II перечистная BaSO ₄ -флотация	229,32	2,5	3,5	6,3	$8,1 \approx 8$	1 × 8	ФМ 6,3
III перечистная BaSO ₄ -флотация	127,40	2,5	3	6,3	$3,9 \approx 4$	2 × 2	ФМ 6,3

5.4 Компоновка оборудования

Схема флотации укомплектована однотипным оборудованием – механическими флотационными машинами типа ФМ, при этом обеспечивается безнасосный транспорт продуктов.

При компоновке оборудования необходимо придерживаться следующих основных требований [32]:

1. При выборе флотационных машин следует стремиться к тому, чтобы во флотационном отделении были установлены машины одного типа. При большой разнице в нагрузке операций могут быть установлены машины двух типов.

2. При расчете числа камер флотационной машины механического типа изменением продолжительности флотации и разжиженности пульпы требуется получить парное их число, т.к. машины компонуются из двухкамерных секций: первая камера – всасывающая, вторая – прямоточная.

3. При размещении камер необходимо максимально использовать самотек продуктов с выполнением нескольких операций в одной машине.

4. Одна флотационная машина с учетом удобства обслуживания должна состоять не больше чем из 12 – 14 камер.

5. При изображении схемы оборудования флотационного отделения следует использовать стандартные условные обозначения (рис. 5.4).

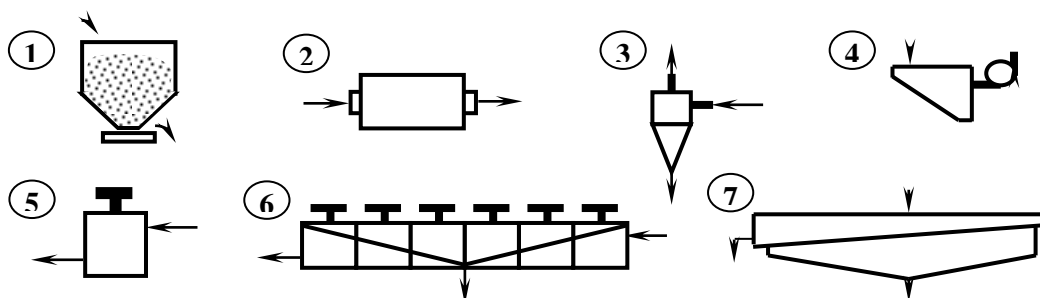


Рисунок 5.4. Условные обозначения оборудования:

1 – бункер с питателем; 2 – мельница; 3 – гидроциклон; 4 – зумпф с насосом; 5 – контактный чан; 6 – флотационная машина; 7 – радиальный сгуститель.

Схема оборудования секции флотационного отделения обогащения свинцово-баритовой руды изображена на рис. 5.5.

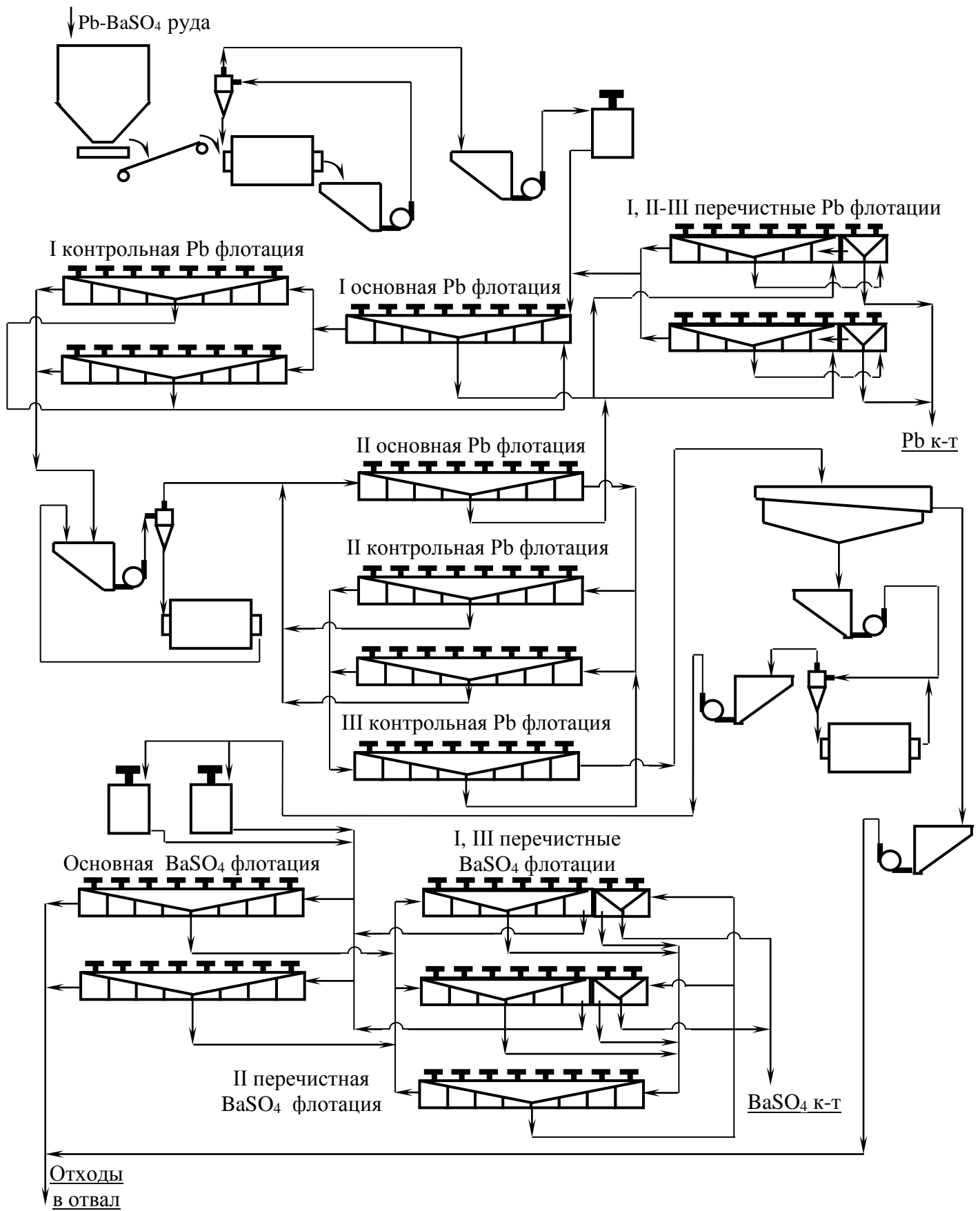


Рисунок 5.5. Схема оборудования флотационного отделения обогащения свинцово-баритовой руды

ГЛАВА 6

РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ УГЛЯ

6.1 Основные технологические факторы при флотации углей

На результаты флотационного обогащения влияет достаточно большое число факторов (рис. 6.1), значение каждого из них неодинаково. В каждом конкретном случае любой фактор может иметь решающее действие, поэтому они должны быть отрегулированы (*) и поддерживаться в оптимальных пределах [33, 34, 35].



Рисунок 6.1. Технологические факторы, влияющие на флотацию углей

Характеристика угля.

Угли средней степени метаморфизма (Ж, К, ОС) обладают наибольшей природной гидрофобностью, поэтому они легче флотируются [36, 37]. Молодые (Д, Г), как и старые (Т, и особенно А) имеют повышенную пористость и флотируются значительно хуже.

Более окисленный уголь флотируется хуже, чем менее окисленный. Это связано с образованием на поверхности углей гидрофильных кислородсодержащих групп. С увеличением степени метаморфизма сопротивление углей окислению возрастает; сопротивляемость окислению

отдельных петрографических компонентов возрастает в порядке витрен – кларен – дюрен – фюзен.

Крупность и форма частиц.

Поведение частиц, как крупных размеров, так и самых тонких, имеет большое значение в технологии флотации.

Крупные классы концентратов являются обычно наименее зольными, т.к. крупные классы породы не переходят в пену. С другой стороны, крупные частицы чистого угля извлекаются не полностью, поэтому основные потери угля с отходами происходит в виде крупных частиц.

Зольность тонких классов концентрата, как правило, является наиболее высокой. Тонкие шламы, состоящие из пустой породы, особенно из глинистых частиц, в определенных условиях значительно ухудшают флотацию. Обладая огромной удельной поверхностью, такие частицы налипают на поверхность воздушных пузырьков, «бронируя» их. Это затрудняет флотацию более крупных частиц в первых камерах машин. Ослабить отрицательное влияние тонких шламов можно применением реагентов-пептизаторов и более разбавленных пульп. Самые тонкие частицы угля (мельче 40 мкм) флотируются значительно медленнее, чем более крупные. Из тонких классов извлечение также меньше [38].

Характеристика пульпы.

Плотность пульпы принято характеризовать либо разжиженностью R ($\text{м}^3/\text{т}$), либо содержанием твердого P (г/л , т/м^3).

При очень малых плотностях извлечение флотируемого минерала понижается за счет уменьшения прочности пены. С увеличением плотности увеличивается зольность пенного продукта из-за увеличения механического выноса породы.

Оптимальное разбавление пульпы зависит главным образом от крупности и плотности полезного ископаемого; требуемого качества пенного продукта и назначения операций флотации.

В операциях основной и контрольной флотации для снижения потерь в отходах следует применять более плотные пульпы; в операциях перечистки для повышения качества концентратов – более разбавленные пульпы.

Рекомендованное содержание твердого в пульпе: для марок углей Д, Г – 80-120 г/л; Ж, К, ОС, Т – 120-150 г/л; для антрацитов – 150-180 г/л (большие значения следует принимать при зольности питания до 30 %) [39].

Температура пульпы.

С повышением температуры пульпы снижается устойчивость гидратных оболочек, вследствие увеличения теплового движения молекул воды. Уменьшается вязкость аполярных реагентов и возрастает дисперсность их

эмульсий. При начальном повышении температуры возрастает устойчивость пены, в отдельных случаях возрастает скорость адсорбционных процессов. Также изменяется ионный состав пульпы, т.к. возрастает растворимость неорганических солей. В момент нагревания пульпы из неё выделяются растворимые газы и усиливается окисление поверхности частиц.

Реагентный режим.

При выборе оптимальных реагентов (номенклатура) следует учитывать, что наиболее рациональным является применение комбинации двух типов реагентов – аполярных и гетерополярных [40, 41].

Аполярные реагенты должны иметь оптимальную вязкость и такое строение молекул, которое придало бы им достаточную адсорбционную активность. Гетерополярные реагенты должны иметь гидроксильную полярную группу и аполярный радикал с шестью-восемью атомами углерода.

Расход реагентов зависит главным образом от характеристики угля. Молодые угля всегда требуют большего расхода, чем угли средней степени метаморфизма. Для более окисленных, а также для углей с большим количеством примесей расход обычно повышается.

Оптимальный расход устанавливается в каждом конкретном случае опытным путем. Расход аполярного собирателя равен примерно 0,6-1,2 кг/т; гетерополярного 0,1- 0,2 кг/т; вспенивателя – 0,04- 0,1 кг/т [40].

Время контакта реагентов с пульпой необходимо для их закрепления на частицах угля.

Аполярные реагенты-собиратели находятся в пульпе в виде относительно крупных эмульсионных капелек. Для их соприкосновения с частицами угля требуется перемешивание пульпы в течение нескольких минут; по гидродинамическим причинам этим капелькам трудно столкнуться с частицами угля, как и микронным частицам угля с пузырьками. Поэтому время контакта пульпы с реагентами, в течение которого на поверхности угольных частиц накопится необходимое количество капель, увеличивается.

Реагенты, состоящие из гетерополярных молекул, находятся в воде в более дисперсном состоянии, и вероятность их адсорбции на поверхности значительно выше, чем у аполярных масел. Поэтому их время контакта может быть меньшим.

Чрезмерно длительный контакт с реагентами также нежелателен. С увеличением времени контакта сверх необходимого возрастает бесполезная потеря реагентов, особенно растворяющихся в воде, т.к. они поглощаются порами угля.

Кинетика адсорбции применяемого реагента зависит от типа угля; начальной концентрации реагента; плотности пульпы и гранулометрического

состава угля. При малых концентрациях реагента с увеличением времени контакта извлечение угля в концентрат снижается. При увеличении расхода повышенное время влияет мало, так как оставшегося в пульпе реагента (не поглощенного углем) достаточно для эффективной флотации. Чем тоньше уголь, тем сильнее он поглощает реагенты.

С повышением плотности пульпы отрицательное влияние увеличенного времени контакта возрастает. Но это нельзя связывать только с поглощением реагентов углем. С увеличением перемешивания пульпы с реагентом сверх необходимых пределов флотация ухудшается из-за истирания угля и породы и размокания породных примесей, что вызывает появление в пульпе большого количества тонких шламов. Это всегда отрицательно влияет на флотацию.

В опытах с увеличением времени контакта пульпы с реагентами с 25 сек до 45 сек значительно повышалась скорость флотации и извлечения. Дальнейшее увеличение времени контакта привело к ухудшению этих показателей.

При флотации углей низкой степени метаморфизма время контакта пульпы с реагентами должно быть меньше 1 мин. При недостаточном эмульгировании реагента иногда полезно увеличить время контакта до 3-5 мин.

Для улучшения показателей флотации применяют отдельный контакт с реагентами песковой и шламовой фракции пульпы с дальнейшей совместной флотацией. Если контактировать отдельно крупные частицы, то на них закрепиться такое количество реагентов, которое необходимо для их флотации. Мелкие частицы, поглощающие большую часть реагентов, не смогут отнять реагенты у крупных частиц.

Место подачи и распределение реагентов.

Распределение реагентов по процессу флотации играет существенную роль. По данным практики часть реагентов (обычно большая) подается в аппараты для подготовки пульпы, а остальная часть распределяется по камерам. На многих фабриках все реагенты подаются в аппараты для контактирования.

Можно наметить следующие принципы дозировки и распределения реагентов:

1. Аполярные реагенты желательно предварительно эмульгировать. Поэтому они должны подаваться в большей части в контактный чан и затем в одну-три точки процесса флотации. Это следует из необходимости относительно длительного контакта угля с аполярным реагентом из-за его малой поглощаемости углем.

2. Гетерополярные реагенты лучше подавать в большее число точек по ходу флотации. Данные реагенты очень быстро взаимодействуют с углем и

поглощаются им в значительных количествах. Дробное дозирование гетерополярных реагентов выравнивает их концентрацию в пульпе в течение всего процесса флотации. Небольшую часть реагентов также желательно подавать в контактный чан для улучшения их эмульгирования.

3. При применении заранее приготовленной смеси аполярных и гетерополярных реагентов эту смесь лучше дозировать таким образом: 70 % в контактный чан, а оставшуюся часть распределить по фронту флотации.

Но в каждом конкретном случае следует экспериментально установить распределение реагентов и место подачи.

В механических машинах определенной конструкции аэрация зависит от интенсивности перемешивания пульпы (скорости вращения импеллера). Чем сильнее перемешивание, тем больше аэрация. Но сильное перемешивание приводит к увеличению сил отрыва частиц от пузырьков воздуха и увеличение расхода энергии. Слабое перемешивание также ухудшает процесс флотации вследствие осаждения крупных частиц на дно камеры. При прочих равных условиях аэрация в механических машинах снижается в более плотных пульпах.

Кинетика флотации.

В первый период флотации извлечение минерала растет почти пропорционально времени, затем прирост извлечения замедляется и оно приближается к некоторому предельному значению. Качество концентрата с увеличением времени флотации непрерывно снижается.

6.2 Методика расчет схемы обогащения угольного шлама

6.2.1 Данные для расчета

Порядок расчета показателей флотационного разделения рассмотрен на примере схемы флотации угля марки К с последующим обезвоживанием полученных продуктов. На обогащение поступает первичный и вторичный угольный шлам, находящийся в шламовых водах обогатительной фабрики.

При разработке технологической схемы предусмотрен замкнутый цикл оборотного водоснабжения фабрики для исключения сброса загрязненных шламовых вод за её пределы.

Т.к. глубина обогащения угля 0 мм применяем перед операцией флотации классификацию пульпы в гидроциклонах с подачей части слива (продукт крупностью 0 - 0,5 мм) на обогащение, части – в оборот. Соотношение количества пульпы, поступающей на флотацию и в оборот, определяется в

зависимости от содержания в ней шлама и требуемой плотности питания флотации. Флотация осуществляется с получением двух конечных продуктов – концентрата и отходов. Для обезвоживания продуктов разделения предусмотрены процессы фильтрования [32, 39].

Исходные данные и технологическая схема приведены в табл. 6.1 и на рис. 6.1. При расчете приняты следующие обозначения:

γ_i – выход продукта, %;

A_i^d – зольность продукта, %;

Q_i – количество продукта, т/ч;

W_t^r – влажность продукта, %;

W – количество воды в продуктах, м³/ч;

δ – плотность твердого в продуктах, т/м³;

τ – время флотации, мин;

$\gamma_1^{+0,5}, A_1^{+0,5}$ – выход и зольность крупнозернистого шлама больше 0,5 мм в исходном продукте (подрешетных водах), %;

$\gamma_1^{-0,5}, A_1^{-0,5}$ – выход и зольность тонкозернистого шлама меньше 0,5 мм в исходном продукте (подрешетных водах), %;

η_i – извлечение крупнозернистого шлама в соответствующие сгущенные продукты, доли ед.;

ε_i – извлечение тонкого шлама в соответствующие сгущенные продукты, доли ед.;

P_i – содержание твердого в продуктах (плотность пульпы), т/м³;

D – часть потока, направляемая в оборот, доли ед.

Таблица 6.1. Исходные данные для расчета

Показатель	Единицы измерения	Значение показателя	Показатель	Единицы измерения	Значение показателя
γ_1	%	32,48	η_2	доли ед.	0,98
Q_1	т/ч	185,20	ε_2	доли ед.	0,36
W_1	м ³ /ч	1084,00	P_2	т/м ³	0,25
$\gamma_1^{+0,5}$	%	5,58	ε_4	доли ед.	0,60
$A_1^{+0,5}$	%	11,30	η_4	доли ед.	0,80
$\gamma_1^{-0,5}$	%	26,90	P_4	т/м ³	0,45
$A_1^{-0,5}$	%	23,53	D	доли ед.	0,30
A_9^d	%	10,0	P_{13}	т/м ³	0,45

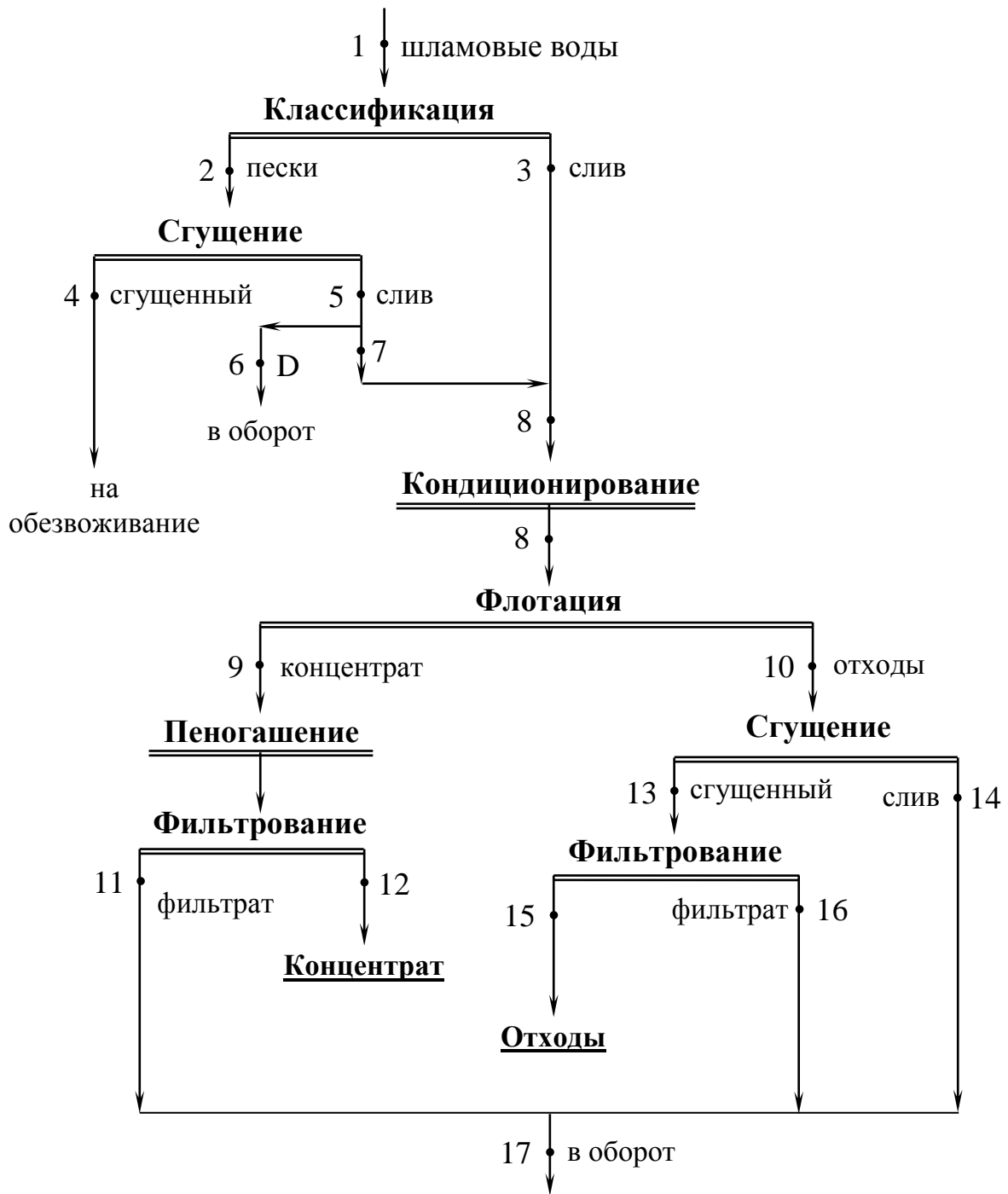


Рисунок 6.1. Схема обогащения угольного шлама с одной стадией флотации

6.2.2 Расчет подготовительных операций

Рассчитываются составы продуктов операции «Классификация».

Состав продукта № 2 (пески) определяется из уравнений:

$$\text{выход класса } +0,5\text{мм: } \gamma_2^{+0,5} = \gamma_1^{+0,5} \cdot \eta_2 = 5,58 \cdot 0,98 = 5,47 \text{ \%};$$

выход класса -0,5мм: $\gamma_2^{-0,5} = \gamma_1^{-0,5} \cdot \varepsilon_2 = 26,90 \cdot 0,36 = 9,68 \%$;

выход продукта № 2: $\gamma_2 = \gamma_2^{+0,5} + \gamma_2^{-0,5} = 5,47 + 9,68 = 15,15 \%$.

Зольность продукта № 2 определяется из балансового уравнения:

$$A_2^d = \frac{\gamma_2^{+0,5} \cdot A_2^{+0,5} + \gamma_2^{-0,5} \cdot A_2^{-0,5}}{\gamma_2} = \frac{5,47 \cdot 11,30 + 9,68 \cdot 23,53}{15,15} = 19,11 \%$$

Состав продукта № 3 (слив) определяется как разница питания (продукт № 1) и продукта № 2:

выход продукта № 3: $\gamma_3 = \gamma_1 - \gamma_2 = 32,48 - 15,15 = 17,33 \%$.

Зольность продукта № 3 определяется из балансового уравнения:

$$A_3^d = \frac{\gamma_1 \cdot A_1 - \gamma_2 \cdot A_2}{\gamma_3} = \frac{32,48 \cdot 21,43 - 15,15 \cdot 19,11}{17,33} = 23,46 \%$$

Рассчитываются составы продуктов операции «Сгущение».

Состав сгущенного продукта № 4 определяется из уравнений:

выход класса +0,5мм: $\gamma_4^{+0,5} = \gamma_2^{+0,5} \cdot \eta_4 = 5,47 \cdot 0,80 = 4,38 \%$;

выход класса -0,5мм: $\gamma_4^{-0,5} = \gamma_2^{-0,5} \cdot \varepsilon_4 = 9,68 \cdot 0,60 = 5,81 \%$;

выход продукта № 4: $\gamma_4 = \gamma_4^{+0,5} + \gamma_4^{-0,5} = 4,38 + 5,81 = 10,19 \%$.

Зольность продукта № 4 определяется из балансового уравнения:

$$A_4^d = \frac{\gamma_4^{+0,5} \cdot A_4^{+0,5} + \gamma_4^{-0,5} \cdot A_4^{-0,5}}{\gamma_4} = \frac{4,38 \cdot 11,30 + 5,81 \cdot 23,53}{10,19} = 18,27 \%$$

Состав продукта № 5 (слив) определяется как разница питания (продукт № 2) и сгущенного продукта № 4:

выход продукта № 5: $\gamma_5 = \gamma_2 - \gamma_4 = 15,15 - 10,19 = 4,96 \%$.

Зольность слива (продукт № 5) определяется из балансового уравнения:

$$A_5^d = \frac{\gamma_2 \cdot A_2 - \gamma_4 \cdot A_4}{\gamma_5} = \frac{15,15 \cdot 19,11 - 10,19 \cdot 18,27}{4,96} = 20,84 \text{ \%}.$$

Часть потока слива направляется в оборот:

$$\gamma_6 = \gamma_5 \cdot D = 4,96 \cdot 0,30 = 1,49 \text{ \%}; \quad A_6^d = A_5^d = 20,84 \text{ \%}.$$

Часть потока слива, поступающая на флотацию, составляет:

$$\gamma_7 = \gamma_5 - \gamma_6 = 4,96 - 1,49 = 3,47 \text{ \%}; \quad A_7^d = A_5^d = 20,84 \text{ \%}.$$

6.2.3 Расчет флотации угольного шлама

Питанием флотации является продукт № 8, который складывается из слива классификации (продукт № 3) и части слива сгущения (продукт № 7). Его выход и зольность составляют:

$$\gamma_8 = \gamma_3 + \gamma_7 = 17,33 + 3,47 = 20,80 \text{ \%};$$

$$A_8^d = \frac{\gamma_3 \cdot A_3^d + \gamma_7 \cdot A_7^d}{\gamma_8} = \frac{17,33 \cdot 23,46 + 3,47 \cdot 20,84}{20,80} = 23,02 \text{ \%}.$$

Расчет операции флотации выполняется на основании уравнений материального баланса:

$$\begin{cases} \gamma_8 = \gamma_9 + \gamma_{10} \\ \gamma_8 \cdot A_8^d = \gamma_9 \cdot A_9^d + \gamma_{10} \cdot A_{10}^d \end{cases}$$

Неизвестными величинами являются выходы концентрата (γ_9) и отходов ($\gamma_{10} = \gamma_8 - \gamma_9$) и зольность отходов (A_{10}^d). Зольность концентрата (A_{10}^d) принята на основании практических данных флотации угольного шлама марки К. В зависимости от технологии обогащения и установленных требований к качеству концентрата эта зольность может находиться в пределах 8,0...15,0 %.

Для данного примера принимаем зольность концентрата $A_{10}^d = 10,0$ %. Для определения зольности отходов и необходимого времени флотации

строятся кривые флотиремости материала (рис. 6.2) [35], основанные на результатах дробной флотации, данные которой приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Результаты дробной флотации и данные для построения кривых флотиремости

Продукт	Время τ , мин	Выход γ , %	Зольность A^d , %	Суммарный пенный продукт		Суммарный камерный продукт	
				γ , %	A^d , %	γ , %	A^d , %
Конц-т 1	1,0	57,64	7,2	57,64	7,20	100,0	23,02
Конц-т 2	1,0	13,58	10,5	71,22	7,83	42,36	44,54
Конц-т 3	1,0	7,29	22,3	78,51	9,17	28,78	60,60
Конц-т 4	1,0	0,89	34,2	79,40	9,45	21,49	73,60
Отходы	-	20,60	75,3	100,0	23,02	20,60	75,30
Итого	6	100,0	23,02	-	-	-	-

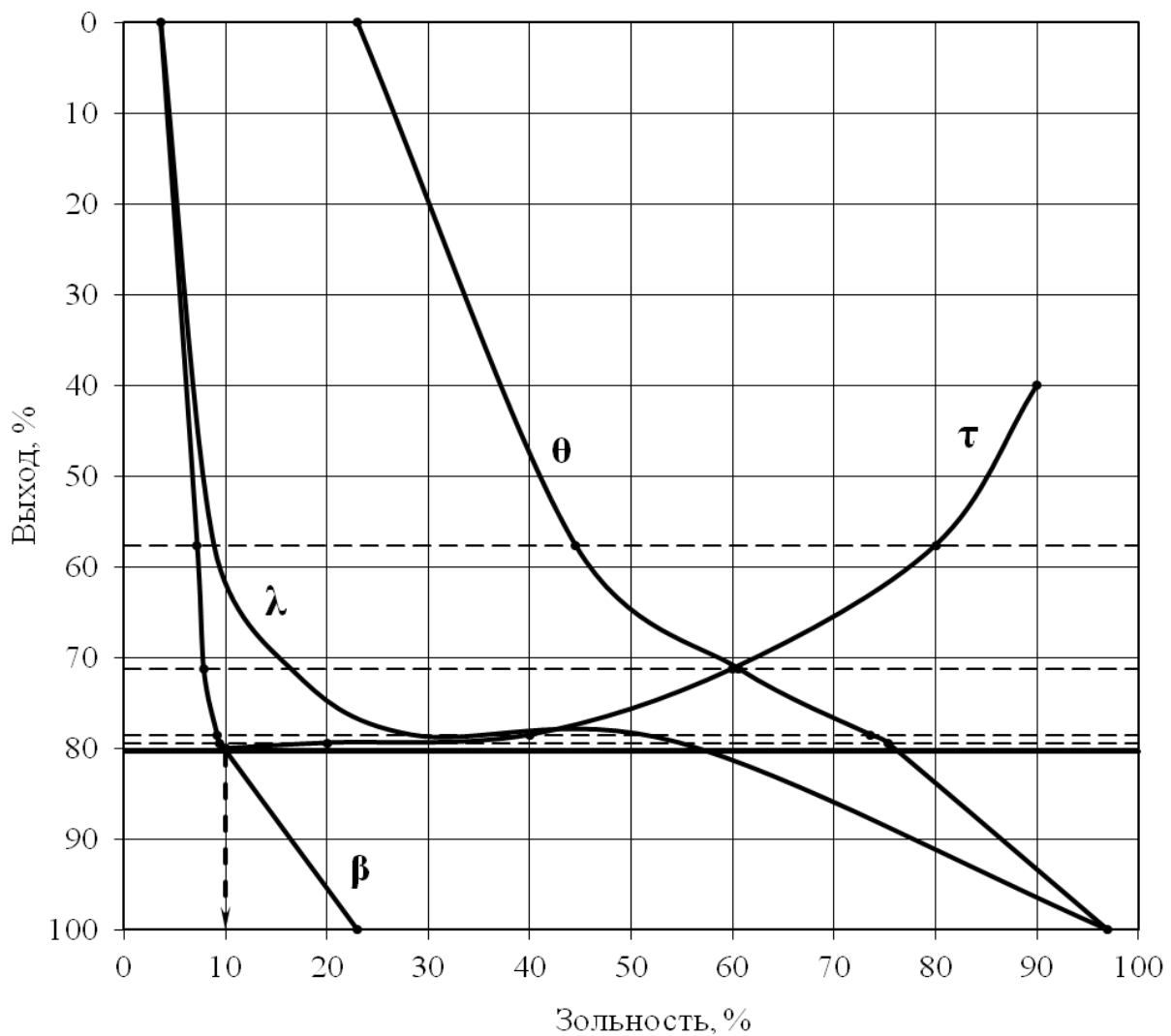


Рисунок 6.2. Кривые флотиремости угольного шлама

По кривым флотируемости (рис. 6.2) при заданной зольности концентрата $A_9^d = 10,0 \%$ находим его выход $\gamma_{к-т} = 80,3 \%$. Время флотации составляет $\tau_{фл} = 4,5$ мин.

Рассчитываем выход продукта № 9:

$$\gamma_9 = \frac{20,8 \cdot 80,3}{100} = 16,70 \%$$

По уравнениям баланса определяем выходы продуктов флотации:

$$\begin{cases} 20,80 = 16,70 + \gamma_{10} \\ 20,80 \cdot 23,02 = 16,70 \cdot 10,0 + \gamma_{10} \cdot A_{10}^d \end{cases}$$

Из данной системы уравнений выход отходов $\gamma_{10} = 4,1 \%$.

Зольность отходов составляет:

$$A_{10}^d = \frac{\gamma_8 \cdot A_8^d - \gamma_9 \cdot A_9^d}{\gamma_{10}} = \frac{20,80 \cdot 23,02 - 16,70 \cdot 10,0}{4,1} = 76,05 \%$$

Флотоконцентрат направляется на обезвоживание в вакуум-фильтры. При расчете операции фильтрования принимается допущение, что содержание твердого в фильтрате вакуум-фильтров $\gamma_{11} = 0$. В этом случае выход и зольность обезвоженного концентрата составляет:

$$\gamma_{12} = \gamma_9 = 16,70 \%; \quad A_{12}^d = A_9^d = 10,0 \%$$

Отходы флотации поступают на сгущение, содержание твердого в сливе сгустителей также принимается равным 0.

Сгущенный продукт сгустителей направляется в фильтр-прессовое отделение на обезвоживание. В этой операции получены обезвоженные флотоотходы в виде коржей и фильтрат, который не содержит твердых частиц.

Т.к. содержание твердых частиц в сливе сгустителя и фильтрате фильтр-пресса $\gamma_{14} = \gamma_{16} = 0$, выход и зольность отходов составляют:

$$\gamma_{15} = \gamma_{13} = \gamma_{10} = 4,1 \%; \quad A_{15}^d = A_{13}^d = A_{10}^d = 76,05 \%$$

Определение количества продуктов (т/ч) выполняется в соответствии с их выходами по формуле:

$$Q_i = Q_1 \cdot \frac{\gamma_i}{\gamma_1}, \text{ т/ч,}$$

где γ_i и Q_i – соответственно выход (%) и количество (т/ч) i -го продукта.
Количество продукта № 2 и продукта № 3 составляет:

$$Q_2 = Q_1 \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 185,2 \cdot \frac{15,15}{32,48} = 86,38 \text{ т/ч;} \quad Q_3 = Q_1 \cdot \frac{\gamma_3}{\gamma_1} = 185,2 \cdot \frac{17,33}{32,48} = 98,82 \text{ т/ч.}$$

Остальные продукты рассчитываются аналогично. Результаты расчетов заносятся в сводную таблицу 6.3.

6.2.4 Расчет количества воды в продуктах

Этот расчет состоит в распределении потоков воды по операциям.

В операции классификации количество воды в песках (продукт № 2) при известной плотности $P_2 = 0,25 \text{ т/м}^3$ определяется из соотношения:

$$W_2 = \frac{Q_2}{P_2} = \frac{86,38}{0,25} = 345,52 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

Количество воды в сливе (продукт № 2) составляет:

$$W_3 = W_1 - W_2 = 1084,0 - 345,52 = 735,48 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

В операции сгущения количество воды в сгущенном продукте (продукт № 4) при известной плотности $P_4 = 0,45 \text{ т/м}^3$ определяется из соотношения:

$$W_4 = \frac{Q_4}{P_4} = \frac{58,10}{0,45} = 129,11 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

Количество воды в сливе (продукт № 5) составляет:

$$W_5 = W_2 - W_4 = 345,52 - 129,11 = 216,41 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

Часть слива (продукт № 6), направляемая в бак оборотной воды, составляет:

$$W_6 = W_5 \cdot D = 216,41 \cdot 0,30 = 64,92 \text{ м}^3 / \text{ч;}$$

часть слива (продукт № 7), направляемая на флотацию, определяется:

$$W_7 = W_5 - W_6 = 216,41 - 64,92 = 151,49 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Количество воды в питании флотации (продукт № 8) составляет:

$$W_8 = W_3 + W_7 = 735,48 + 151,49 = 886,97 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Плотность питания флотации определяется по формуле:

$$P_8 = \frac{Q_8}{W_8} = \frac{118,60}{886,97} = 0,13 \text{ т} / \text{м}^3.$$

Плотность пенного продукта флотации принимается равным $P \sim 0,30 \text{ т} / \text{м}^3$, поэтому с концентратом удаляется вода в количестве:

$$W_9 = \frac{Q_9}{P_9} = \frac{95,22}{0,30} = 317,4 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Количество воды, удаляемой с отходами флотации, составляет:

$$W_{10} = W_8 - W_9 = 886,97 - 317,40 = 572,57 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Рассчитываем операции обезвоживания продуктов флотационного обогащения. Разжиженность пульпы R определяется по формуле:

$$R = \frac{W_t^r}{100 - W_t^r}, \text{ м}^3 / \text{т}.$$

Количество воды, удаляемой с продуктом, составит:

$$W_i = Q_i \cdot R, \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Обезвоживание концентрата осуществляется методом фильтрования на вакуум-фильтрах. Влажность обезвоженного продукта принимается $W_t^r = 23 \dots 26 \%$. При влажности обезвоженного флотоконцентрата $W_{12}^r = 25\%$ разжиженность равна:

$$R_{12} = \frac{W_{12}^r}{100 - W_{12}^r} = \frac{25}{100 - 25} = 0,333 \text{ м}^3 / \text{т}.$$

Количество воды, удаляемой с концентратом, составит:

$$W_{12} = Q_{12} \cdot R_{12} = 95,22 \cdot 0,333 = 31,71 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Фильтрат направляется в бак оборотной воды. Его количество составляет:

$$W_{11} = W_9 - W_{12} = 317,40 - 31,71 = 285,69 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Обезвоживание отходов складывается из двух стадий: сгущения в сгустителях и фильтрования на фильтр-прессах. Влажность коржей фильтр-прессов принимается $W_t^r = 20-25 \%$.

При плотности сгущенного продукта $P_{13} = 0,45 \text{ т/м}^3$ определяем количество воды в сгущенном продукте:

$$W_{13} = \frac{Q_{13}}{P_{13}} = \frac{23,38}{0,45} = 51,96 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Слив направляется в бак оборотной воды. Его количество составляет:

$$W_{14} = W_{10} - W_{13} = 572,57 - 51,96 = 520,61 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

При влажности коржей фильтр-прессов $W_{15}^r = 24 \%$ разжиженность равна:

$$R_{15} = \frac{W_{15}^r}{100 - W_{15}^r} = \frac{24}{100 - 24} = 0,316 \text{ м}^3 / \text{т}.$$

Количество воды, удаляемой с флотоотходами, составит:

$$W_{15} = Q_{15} \cdot R_{15} = 23,38 \cdot 0,316 = 7,39 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Фильтрат направляется в бак оборотной воды. Его количество составляет:

$$W_{16} = W_{13} - W_{15} = 51,96 - 7,39 = 44,57 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Количество оборотной воды определяется как сумма всех потоков, направляемых в оборот:

$$W_{\text{обор}} = W_6 + W_{11} + W_{14} + W_{16} = 64,92 + 285,69 + 520,61 + 44,57 = 915,79 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Количество воды, удаляемой с продуктами обогащения:

$$W_{\text{прод}} = W_4 + W_{12} + W_{15} = 129,11 + 31,71 + 7,39 = 168,21 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Плотность твердой фазы продуктов определяется по формулам: для исходных продуктов и концентратов:

$$\delta = 1312,5 + 12,5 \cdot A^d, \text{ кг/м}^3;$$

для отходов: $\delta = 1037,5 + 18,75 \cdot A^d, \text{ кг/м}^3.$

Определяем плотность твердой фазы продуктов схемы:

$$\delta_1 = 1312,5 + 12,5 \cdot 21,43 \approx 1580 \text{ кг/м}^3 \approx 1,58 \text{ т/м}^3;$$

$$\delta_9 = 1312,5 + 12,5 \cdot 10,0 \approx 1437 \text{ кг/м}^3 \approx 1,44 \text{ т/м}^3;$$

$$\delta_{10} = 1037,5 + 18,75 \cdot 76,05 \approx 2463 \text{ кг/м}^3 \approx 2,46 \text{ т/м}^3.$$

Плотности твердой фазы всех продуктов технологической схемы рассчитываются аналогично, полученные величины заносятся в итоговую таблицу 6.3, расположенную в конце раздела.

Результаты расчетов операций флотационного обогащения угля оформляются в виде сводной таблицы 6.3.

По результатам расчетов технологической схемы (табл. 6.3) составляется баланс продуктов обогащения флотационного обогащения угольного шлама (табл. 6.4) и баланс по воде, поступающей и удаляемой из операций (табл. 6.5).

Таблица 6.3. Результаты расчетов технологической схемы

Продукт	№ прод.	γ , %	A^d , %	Q, т/ч	W^r_t , %	P, т/м ³	W, м ³ /ч	δ , т/м ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Классификация								
Поступает:								
шламовые воды	1	32,48	21,43	185,20	-	-	1084,00	1,58
Выходит:								
сгущенный	2	15,15	19,11	86,38	-	0,25	345,52	1,55
слив	3	17,33	23,46	98,82	-	0,13	735,48	1,61
Итого:	1	32,48	21,43	185,20	-	-	1084,00	-
Сгущение								
Поступает:								
слив	2	15,15	19,11	86,38	-	0,25	345,52	1,55
Выходит:								
сгущенный	4	10,19	18,27	58,10	-	0,45	129,11	1,54
слив в оборот	6	1,49	20,84	8,50	-	0,13	64,92	1,57
слив	7	3,47	20,84	19,78	-	0,13	151,49	1,57
Итого:	2	15,15	19,11	86,38	-	0,25	345,52	1,55
Флотация								
Поступает:								
слив	3	17,33	23,46	98,82	-	0,13	735,48	1,61
слив	7	3,47	20,84	19,78	-	0,13	151,49	1,57
Итого:	8	20,80	23,02	118,60	-	0,13	886,97	1,60
Выходит:								
концентрат	9	16,70	10,0	95,22	-	0,30	317,40	1,44
отходы	10	4,10	76,05	23,38	-	0,04	572,57	2,46
Итого:	8	20,80	23,02	118,60	-	0,13	886,97	1,60
Фильтрация концентрата								
Поступает:								
концентрат	9	16,70	10,0	95,22	-	0,30	317,40	1,44
Выходит:								
фильтрат	11	-	-	-	-	-	285,69	-
концентрат	12	16,70	10,0	95,22	25,0	-	31,71	1,44
Итого:	9	16,70	10,0	95,22	-	0,30	317,40	1,44
Сгущение отходов								
Поступает:								
отходы	10	4,10	76,05	23,38	-	0,04	572,57	2,46

Окончание табл. 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Выходит:								
сгущенный	13	4,10	76,05	23,38	-	0,45	51,96	2,46
слив	14	-	-	-	-	-	520,61	-
Итого:	10	4,10	76,05	23,38	-	0,45	572,57	2,46
Фильтрование отходов								
Поступает:								
сгущенный	13	4,10	76,05	23,38	-	0,45	51,96	2,46
Выходит:								
коржи	15	4,10	76,05	23,38	24,0	-	7,39	2,46
фильтрат	16	-	-	-	-	-	44,57	-
Итого:	13	4,10	76,05	23,38	-	-	51,96	2,46
Оборотная вода								
слив в оборот	6	1,49	20,84	8,50	-	-	64,92	1,57
фильтрат	11	-	-	-	-	-	285,69	-
слив	14	-	-	-	-	-	520,61	-
фильтрат	16	-	-	-	-	-	44,57	-
Итого:	17	1,49	20,84	8,50	-	-	915,79	1,57

Таблица 6.4. Баланс продуктов обогащения

Продукт	№ продукта	Выход, %	Зольность, %	Нагрузка, т/ч	Влажность, %
Сгущенный продукт	4	10,19	18,27	58,10	-
Концентрат	12	16,70	10,00	95,22	25,0
Отходы	15	4,10	76,05	23,38	24,0
Оборотная вода	17	1,49	20,84	8,50	-
Итого	1	32,48	21,43	185,20	-

Таблица 6.5. Баланс по воде

Поступает	W, м ³ /ч	Выходит	W, м ³ /ч
Вода с исходным продуктом	1084,0	Оборотная вода	915,79
		С продуктами обогащения	168,21
Итого:	1084,0	Итого	1084,0

6.3 Выбор реагентного режима

6.3.1 Реагенты для флотации угольных шламов

Для повышения эффективности флотации в пульпу вводят флотационные реагенты.

Для флотационного обогащения угольных шламов в качестве реагентов-собирателей используют реагенты аполярного типа, такие как керосин, соляровое масло, ААР, индустриальные масла, РСО, АФ-2 и др. [40].

В качестве вспенивателей применяются флотореагенты оксаль типа Т-66, Т-80, Т-92, Т-94, оксанол; масло ПОД; ОПСБ, ОПСБ-У, ОПСМ и др. [42-48].

Для ускорения осаждения твердой фазы в операции сгущения отходов флотации используются реагенты-флокулянты. В результате при обезвоживании флотоотходов на фильтр-прессах обеспечивается повышение качества фильтрования. На углеобогатительных фабриках применяют полиакриламиды марки «Полифлок»; Fenropol (Феннопол); Floram (Флопам); Magnafloc (Магнафлок); Praestol (Праестол); Superfloc (Суперфлок); Zetag (Зетаг) и др. [49, 50].

6.3.2 Расчет необходимого количества реагентов

Расчет количества реагентов выполняется с целью получения необходимых данных для определения экономических показателей.

Удельный расход реагента, подаваемого в операцию, принимается по данным практики или результатам исследований.

Рекомендуются удельные расходы реагентов:

- собирателя (подается в операцию флотации) – 0,8-2,0 кг/т;
- вспенивателя (подается в операцию флотации) – 0,02-0,12 кг/т;
- флокулянта (подается в операцию сгущения отходов) – 0,02-0,06 кг/т.

Часовая потребность каждого реагента определяется по формуле:

$$P_i = k \cdot Q_i \cdot q_i, \text{ т/ч,}$$

где k – коэффициент неравномерности нагрузки; Q_i – количество материала, поступающего в операцию, т/ч; q_i – удельный расход реагента, подаваемого в операцию, кг/т.

Для рассматриваемой технологической схемы принимаем следующие флотореагенты и их расходы:

– собиратель - керосин

$$P_C = k \cdot Q_8 \cdot q_C = 1,25 \cdot 118,6 \cdot 1,0 = 148,25 \text{ кг/ч};$$

– вспениватель - масло ПОД:

$$P_B = k \cdot Q_8 \cdot q_B = 1,25 \cdot 118,6 \cdot 0,08 = 11,86 \text{ кг/ч}.$$

– флокулянт - Magnaflok–336:

$$P_\Phi = k \cdot Q_{10} \cdot q_\Phi = 1,5 \cdot 23,38 \cdot 0,03 = 1,05 \text{ кг/ч}.$$

6.4 Выбор и расчет основного оборудования

6.4.1 Расчет необходимого количества оборудования

Для реализации технологической схемы обогащения выбирается и рассчитывается основное оборудование.

Для контроля крупности перед флотацией предусматривается установка гидроциклонов разного диаметра.

Для обеспечения эффективного контакта пульпы с реагентами и равномерного распределения пульпы по флотационным машинам устанавливаются аппараты для кондиционирования пульпы

Флотационное обогащение угольного шлама производится в механических машинах типа МФУ [51].

Для обезвоживания флотоконцентрата применяются дисковые вакуум-фильтры, фильтрат которых направляется в оборот.

Перед обезвоживанием отходов флотации на фильтр-прессах предусматривается операция сгущения отходов в цилиндрических или других типах сгустителей с использованием реагентов-флокулянтов.

Количество необходимого резервного оборудования следует принимать из расчета: 1 резервная единица на 2 - 5 рабочих и 2 резервные на 6 и более единиц рабочего оборудования.

При расчете количества оборудования принимается ближайшее большее целое число аппаратов. Рекомендуется провести расчет для нескольких типоразмеров. Это позволит выбрать вариант, обеспечивающий оптимальную нагрузку по исходному питанию на выбранные аппараты.

Производительность оборудования по исходному материалу или одному из продуктов разделения следует принимать по паспортной характеристике, если указанные в ней условия работы аппарата и характеристика сырья отвечают принятым в задании. При отсутствии этих сведений необходимо определить производительность расчетом с использованием удельных показателей [39] или принимать удельные параметры, полученные по данным работы однотипного технологического оборудования на действующих обогатительных фабриках.

При расчете количества оборудования следует учитывать неравномерность нагрузки с помощью коэффициента k :

$k = 1,25$ для оборудования, перерабатывающего уголь и низкочольные продукты обогащения;

$k = 1,5$ для оборудования, перерабатывающего отходы обогащения.

Для определения количества оборудования, исходя из его объемной производительности, предварительно производится расчет объема пульпы, поступающей в аппараты, по формуле:

$$V_i = k \cdot \left(W_i + \frac{Q_i}{\delta_i} \right), \text{ м}^3 / \text{ч},$$

где W_i – количество воды в i -том продукте, $\text{м}^3/\text{ч}$; Q_i – нагрузка на операцию, $\text{т}/\text{ч}$, δ_i – плотность твердой фазы i -того продукта, $\text{т}/\text{м}^3$.

Объемная производительность классифицирующих и сгустительных гидроциклонов рассчитывается по формуле:

$$V = 300 \cdot d_n \cdot d_c \cdot (g \cdot H)^{0,5}, \text{ м}^3 / \text{ч},$$

где d_n и d_c – эквивалентный диаметр питающего и сливного патрубка соответственно, м ; $g = 9,81 \text{ м}/\text{с}^2$ – ускорение силы тяжести; H – напор на входе в циклон, кПа .

Объемная производительность флотационных машин определяется по формуле:

$$V = \frac{60 \cdot k_3 \cdot v_k \cdot z}{\tau}, \text{ м}^3 / \text{ч},$$

где $k_3 = 0,7-0,8$ – коэффициент заполнения камер пульпой; v_k – объем камеры, м^3 ; z – число камер в машине (для механических флотомашин $z = 6$); $\tau = 4-10$ мин – время флотации.

Необходимое количество оборудования определяется по формуле:

$$n = \frac{V_i}{V}, \text{ ед,}$$

где V_i – расчетное количество поступающей в аппарат пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$; V – производительность оборудования выбранного типоразмера по пульпе, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Необходимое количество обезвоживающего оборудования (вакуум-фильтров, фильтр-прессов, сгустителей) определяется по формуле:

$$n = \frac{k \cdot Q_i}{q \cdot F}, \text{ ед,}$$

где Q_i – фактическое количество i -го продукта, поступающего на оборудование, $\text{т}/\text{ч}$; q – удельная производительность аппарата, $\text{т}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ или $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; F – площадь аппарата, м^2 .

Для рассматриваемой технологической схемы производим расчет основного оборудования.

Для операции классификации используем гидроциклоны ГЦМ-1000 с эквивалентным диаметром питающего патрубка $d_n = 0,25$ м и диаметром сливного патрубка $d_c = 0,28$ м [52-54]. При напоре на входе в циклон $H = 100$ кПа производительность одного циклона составляет:

$$V = 300 \cdot 0,25 \cdot 0,28 \cdot (9,81 \cdot 100)^{0,5} = 657,7 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

Объем пульпы, поступающей в гидроциклоны (продукт № 1), при плотности шлама $\delta_1 = 1,58 \text{ т}/\text{м}^3$ составляет:

$$V_1 = k \cdot \left(W_1 + \frac{Q_1}{\delta_1} \right) = 1,25 \cdot \left(1084,00 + \frac{185,20}{1,58} \right) = 1501,52 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

Необходимое количество гидроциклонов для классификации:

$$n = \frac{V_1}{V} = \frac{1501,52}{657,7} = 2,3 \approx 3 \text{ ед.}$$

Принимаем к установке 3 рабочих гидроциклона и дополнительно 1 резервный.

Для операции сгущения шлама используем гидроциклоны ГЦМ-500 с эквивалентным диаметром питающего патрубка $d_n = 0,13$ м и диаметром

сливного патрубка $d_c = 0,15$ м [52-54]. При напоре на входе в циклон $H = 100$ кПа производительность одного циклона составляет:

$$V = 300 \cdot 0,13 \cdot 0,15 \cdot (9,81 \cdot 100)^{0,5} = 183,2 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Объем пульпы, поступающей в гидроциклоны (продукт № 2) составляет:

$$V_2 = k \cdot \left(W_2 + \frac{Q_2}{\delta_2} \right) = 1,25 \cdot \left(345,52 + \frac{86,38}{1,55} \right) = 501,56 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Необходимое количество гидроциклонов для сгущения:

$$n = \frac{V_2}{V} = \frac{501,56}{183,2} = 2,7 \approx 3 \text{ ед}.$$

Принимаем к установке 3 рабочих гидроциклона и дополнительно 1 резервный.

Объем пульпы, поступающей на флотацию (продукт № 8), составляет:

$$V_8 = k \cdot \left(W_8 + \frac{Q_8}{\delta_8} \right) = 1,25 \cdot \left(886,97 + \frac{118,6}{1,60} \right) = 1201,37 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Для подготовки пульпы к флотации принимаем к установке аппарат кондиционирования пульпы АКП-1,6 [55] с объемной производительностью $V = 1600$ м³/ч. Необходимое количество аппаратов:

$$n = \frac{V_8}{V} = \frac{1201,37}{1600} = 0,8 \approx 1 \text{ ед}.$$

Принимаем к установке 1 аппарат.

Для операции флотации принимаем к установке флотационные машины механического типа МФУ 12 [53-58] с объемной производительностью V при времени флотации $\tau = 4,5$ мин:

$$V = \frac{60 \cdot k_3 \cdot v_k \cdot z}{\tau} = \frac{60 \cdot 0,75 \cdot 12 \cdot 6}{4,5} = 720,0 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Необходимое количество флотационных машин:

$$n = \frac{V_8}{V} = \frac{1201,37}{720,0} = 1,7 \approx 2 \text{ ед.}$$

Принимаем к установке 2 флотомашины.

Для фильтрования флотоконцентрата принимаем дисковые вакуум-фильтры ДУ250-3,5У «Сибирь» с общей площадью фильтрования $F = 250 \text{ м}^2$ [53, 59]. Необходимое количество фильтров при удельной производительности по твердому $q = 0,25 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ составляет:

$$n = \frac{k \cdot Q_9}{q \cdot F} = \frac{1,25 \cdot 95,22}{0,25 \cdot 250} = 1,9 \approx 2 \text{ ед.}$$

Принимаем к установке 2 вакуум-фильтра.

Объем флотоотходов, поступающий на сгущение, составляет:

$$V_{10} = k \cdot \left(W_{10} + \frac{Q_{10}}{\delta_{10}} \right) = 1,5 \cdot \left(572,57 + \frac{23,38}{2,46} \right) = 873,11 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

Для сгущения принимаем цилиндрикоконические сгустители С-10 с общей площадью осветления $F = 78 \text{ м}^2$ [60, 61]. Необходимое количество сгустителей при объемной производительности по пульпе $V = 3,0-3,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и производительности по твердому $q = 0,16 - 0,19 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ составляет:

- при расчете по пульпе:

$$n = \frac{V_{10}}{q \cdot F} = \frac{873,11}{3,5 \cdot 78} = 3,2 \approx 3 \text{ ед.}$$

- при расчете по твердому:

$$n = \frac{k \cdot Q_{10}}{q \cdot F} = \frac{1,5 \cdot 23,38}{0,19 \cdot 78} = 2,4 \approx 3 \text{ ед.}$$

Принимаем к установке 3 сгустителя.

Для фильтрования отходов флотации принимаем фильтр-прессы камерного типа К1-450/1500-1У-11-42 (аналог ФКМ) [59, 61] с общей площадью фильтрования $F = 450 \text{ м}^2$. Необходимое количество фильтров при производительности по твердому $q = 0,03-0,04 \text{ т}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ составляет:

$$n = \frac{k \cdot Q_{13}}{q \cdot F} = \frac{1,5 \cdot 23,38}{0,03 \cdot 450} = 2,6 \approx 3 \text{ ед.}$$

Принимаем к установке 3 фильтр-пресса.

6.5 Графическая часть

В графическую часть входят технологическая схема с качественно-количественными показателями каждого продукта (рис. 6.3) и схема основного оборудования (рис. 6.4).

В технологической схеме приводятся цифровые значения показателей каждого продукта в виде таблицы, которая состоит из четырех ячеек. В условных обозначениях указываются символ и размерность параметров.

Схема оборудования должна отображать все выбранное и рассчитанное технологическое оборудование, а также транспортные устройства, обеспечивающие подачу исходного питания в аппараты. Потоки исходного сырья и продуктов обогащения рекомендуется изображать линиями разного типа (и/или цвета).

Спецификация выбранного оборудования представлена в виде табл. 6.6.

Таблица 6.6. Спецификация основного технологического оборудования

№ позиции	Наименование аппарата	Тип аппарата	Количество, шт.
1	Сборник шламовых вод		1
2	Гидроциклон	ГЦМ-1000	4
3	Гидроциклон	ГЦМ-500	4
4	Аппарат кондиционирования пульпы	АКП-1,6	1
5	Машина флотационная	МФУ 12	2
6	Вакуум-фильтр дисковый	ДУ250-3,5У	2
7	Сгуститель цилиндрикоконический	С-10	3
8	Фильтр-пресс камерный	К1-450/1500-1У-11-42	3
9	Конвейер ленточный для концентрата	КЛ	1
10	Конвейер ленточный для отходов	КЛ	1

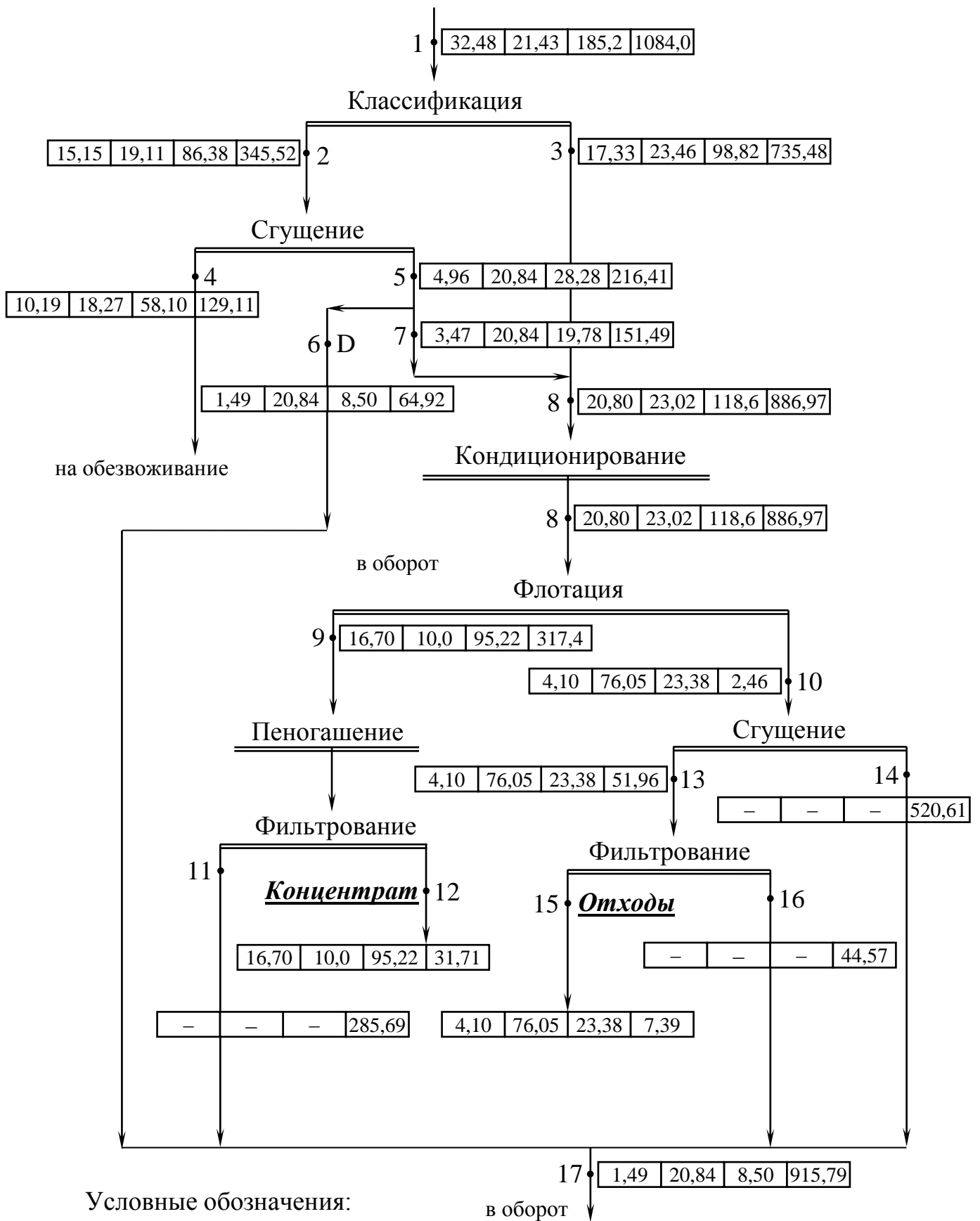


Рисунок 6.3. Технологическая схема флотации угольного шлама

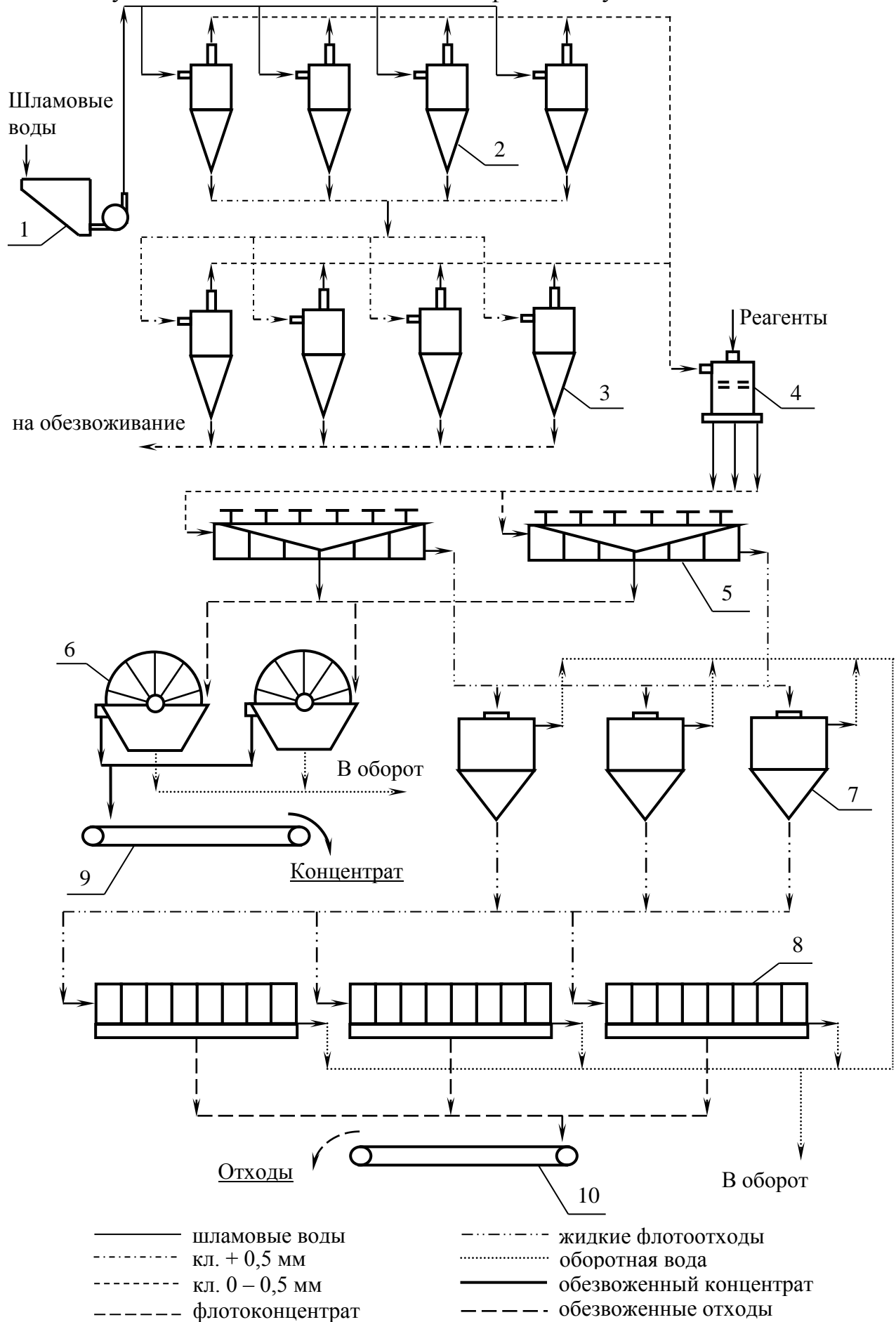


Рисунок 6.4. Схема оборудования

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Разумов, К. А.** Флотационный метод обогащения : конспект лекций / К. А. Разумов. – Ленинград : Изд-во ЛГИ, 1975. – 272 с.
2. **Флотационные реагенты. Механизм действия, физико-химические свойства, методы исследования и анализа** : учебник / под ред. В. А. Кремера. – Москва : Недра, 1974. – 228 с.
3. **Митрофанов, С. А.** Селективная флотация / С. А. Митрофанов. – Москва : Недра, 1970. – 436 с.
4. **Годэн, А. М.** Флотация : пер. с англ. / А. М. Годэн ; под общ. ред. О. С. Богданова, Е. В. Даниловой. – Москва : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по горн. делу, 1959. – 656 с.
5. **Ельяшевич, М. Г.** Опыт флотации углей / М. Г. Ельяшевич, Е. И. Пушкаренко. – Москва : Госгортехиздат, 1960. – 205 с.
6. **Ельяшевич, М. Г.** Флотационный процесс на углеобогатительных фабриках / М. Г. Ельяшевич. – Москва : Углетехиздат, 1952. – 108 с.
7. **Глембоцкий, В. А.** Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – Москва : Недра, 1984. – 304 с.
8. **Абрамов, А. А.** Флотационные методы обогащения : учеб. для вузов. Т. IV / А. А. Абрамов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Горн. кн. : Мир горн. кн., 2010. – 710 с.
9. **Классен, В. И.** Элементы теории флотации каменных углей / В. И. Классен. – Москва : Углетехиздат, 1956. – 203 с.
10. **Богданов, О. С.** Физико-химические основы теории флотации / О. С. Богданов, А. М. Гольман, И. А. Каковский. – Москва : Наука, 1983. – 264 с.
11. **Брагина, В. И.** Флотационные методы обогащения : учеб. пособие / В. И. Брагина, В. И. Брагин. – Красноярск : ИПК СФУ, 2010. – 126 с.
12. **Классен, В. И.** Введение в теорию флотации / В. И. Классен, В. А. Мокроусов. – Москва : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цвет. металлургии, 1953. – 463 с.
13. **Глембоцкий, В. А.** Физико-химия флотационных процессов / В. А. Глембоцкий. – Москва : Недра, 1972. – 392 с.
14. **Чантурия, В. А.** Химия поверхностных явлений при флотации / В. А. Чантурия, Р. Ш. Шафеев. – Москва : Недра, 1977. – 191 с.
15. **Сорокин, М. М.** Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации : учеб. пособие / М. М. Сорокин. – Москва : МИСиС, 2010. – 409 с.

16. **Роль газов и реагентов в процессах флотации** : тр. совещания по теории флотационного обогащения / АН СССР, Ин-т горн. дела. – Москва ; Ленинград : [б. и.], 1950. – 208 с.
17. **Вопросы теории и технологии флотации** / О. С. Богданов [и др.]. – Ленинград : Ин-т Механообр, 1959. – 390 с. – (Труды / Ин-т Механообр ; вып. 124).
18. **Абрамов, А. А.** Флотация. Физико-химическое моделирование процессов / А. А. Абрамов. – Москва : Горн. кн., 2010. – 607 с.
19. **Рубинштейн, Ю. Б.** Кинетика флотации / Ю. Б. Рубинштейн, Ю. А. Филиппов. – Москва : Недра, 1980. – 375 с.
20. **Методы исследования флотационного процесса** / В. И. Мелик-Гайказян [и др.]. – Москва : Недра, 1990. – 301 с.
21. **Звягинцева, Н. А.** Моделирование влияния скорости взаимодействующих частиц и пузырьков на возможность образования флотационного комплекса // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – Дніпропетровськ, 2012. – Вип. 51(92). – С. 159-164.
22. **Nazimko, L.** Modelowanie elementarnego aktu flotacji. Modeling of Flotation Elementary Act / L. Nazimko, N. Zviagintseva, A. Nad // Inżynieria Mineralna : Journal of Polish Mineral Engineering Society. – 2013. – January-June. – P. 43-48.
23. **Звягинцева, Н. А.** Иммитационное исследование элементарного акта флотации / Н. А. Звягинцева // Вісті гірничого інституту : всеукр. наук.-техн. журн. гірн. профілю. – 2013. – № 2(33), ч. 2. – С. 214-218.
24. **Справочник по обогащению руд. Т. 4. Обоганительные фабрики** / под ред. О. С. Богданова. – Москва : Недра, 1984. – 360 с.
25. **Смирнов, В. А.** Обогащение руд и отходов цветных металлов : монография / В. А. Смирнов, В. Н. Бредихин, А. И. Шевелев ; ДонНТУ. – Донецк : Кальмиус, 2008. – 500 с.
26. **Звягинцева, Н. А.** Исследование флотационных свойств фенолсодержащих вспенивателей // Наукові праці ДонНТУ. – Донецьк, 2008. – С. 92-98. – (Серія «Гірничо-електромеханічна» ; вип. 15(131)).
27. **Волжский Оргсинтез, АО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Волжский, 2019. – Режим доступа: <http://www.zos-v.ru/>. – Загл. с экрана.
28. **Химпром, ООО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Кемерово, 2019. – Режим доступа: <https://extream.ru/>. – Загл. с экрана.
29. **РИВС, НПО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург, 2019. – Режим доступа: <http://www.rivs.ru/>. – Загл. с экрана.

30. **Торговая компания «КИТРЕЙД», ООО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Минск, 2019. – Режим доступа: <http://www.keytrade.by/>. – Загл. с экрана.
31. **Машиностроительный завод Труд, ОАО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Новосибирск, 2019. – Режим доступа: <https://zavodtrud.ru/>. – Загл. с экрана.
32. **Федотов, К. В.** Проектирование обогатительных фабрик : учеб. для вузов / К. В. Федотов, Н. И. Никольская. – Москва : Горн. кн., 2012. – 536 с.
33. **Емельянов, Д. С.** Флотация угля : учеб. пособие для учащихся горн. техникумов / Д. С. Емельянов. – Москва : Углетехиздат, 1956. – 114 с.
34. **Классен, В. И.** Флотация углей / В. И. Классен. – Москва : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по горн. делу, 1963. – 380 с.
35. **Справочник по обогащению углей** / под ред. И. С. Благова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Недра, 1984. – 614 с.
36. Исследование флотации коксующихся углей / Е. И. Назимко [и др.] // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – Дніпропетровськ, 2006. – Вип. 25(66)-26(67). – С. 112-117.
37. **Назимко, Е. И.** Исследование факторов, влияющих на технологию обогащения коксующихся углей / Е. И. Назимко, Н. А. Звягинцева, В. Г. Науменко // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 43(84). – С. 5-8.
38. **Назимко, Е. И.** Определение показателей флотации илистых шламов / Е. И. Назимко, Л. И. Серафимова, Н. А. Звягинцева // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – Дніпропетровськ, 2008. – Вип. 34(75). – С. 125-131.
39. **ВНТП 3–92. Временные нормы технологического проектирования обогатительных фабрик.** – Введ. 1993-03-01. – Москва, 1993. – 119 с.
40. **Назимко, Е. И.** Выбор рационального реагентного режима для флотации угольных шламов / Е. И. Назимко, Н. А. Звягинцева, Л. И. Серафимова // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 41(82)-42(83). – С. 192-199.
41. **Саранчук, В. И.** Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии / В. И. Саранчук, И. А. Аровин, Л. Я. Галушко ; НАН Украины, Институт физико-органической химии и углехимии. – Донецк : Схід. вид. дім, 2006. – 189 с.
42. **Химия и технология, ТОО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Алматы, 2019. – Режим доступа: <http://www.cht.kz/>. – Загл. с экрана.

43. **ФЛОТОРЕАГЕНТ.РФ** [Электронный ресурс] : офиц. сайт ООО ПКФ «НижНовАльянс». – Электрон. дан. – Нижний Новгород, 2019. – Режим доступа: <http://флотореагент.рф/>. – Загл. с экрана.
44. **ВолгаТрансХим, ООО ПКФ** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Дзержинск, 2019. – Режим доступа: <http://volgatranshim.ru/>. – Загл. с экрана.
45. **Нижнекамскнефтехим, ПО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Нижнекамск, 2019. – Режим доступа: <https://www.nknh.ru/>. – Загл. с экрана.
46. **КуйбышевАзот, ПАО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Тольятти, 2019. – Режим доступа: <http://www.kuazot.ru/>. – Загл. с экрана.
47. **СДС Азот, АО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Кемерово, 2019. – Режим доступа: <http://www.sds-azot.ru/>. – Загл. с экрана.
48. **Промхимсервис, ООО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Пермь, 2019. – Режим доступа: <http://www.promchimservice.ru/>. – Загл. с экрана.
49. **Полифлок, ОАО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Ленинск-Кузнецкий, 2019. – Режим доступа: <http://poliflok.himsite.ru/>. – Загл. с экрана.
50. **Техносибэко, ООО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Томск, 2019. – Режим доступа: <http://www.technosibeco.ru/>. – Загл. с экрана.
51. **Бедрань, Н. Г.** Флотационные машины для обогащения углей / Н. Г. Бедрань. – Москва : Недра, 1968. – 127 с.
52. **Металлургия Донецка** [Электронный ресурс] : сайт. – Электрон. дан. – Донецк, 2019. – Режим доступа: <https://www.metalweb.ru>. – Загл. с экрана.
53. **Горные машины, АО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Москва, 2019. – Режим доступа: <https://www.zaogm.ru/>. – Загл. с экрана.
54. **Компания «Промторг»** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Ростов-на-Дону, 2019. – Режим доступа: <https://promtorg.online/>. – Загл. с экрана.
55. **Завод СИБТЕХНОМАШ, ООО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Кемерово, 2019. – Режим доступа: <http://сибтехномаш.рф/>. – Загл. с экрана.
56. **Интергормаш** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Донецк, 2019. – Режим доступа: <http://igm.com.ua/>. – Загл. с экрана.
57. **Рудно-Горные Технологии, Компания** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Москва, 2019. – Режим доступа: <http://rgt.ru/>. – Загл. с экрана.

58. **Объединенные машиностроительные заводы (Группа Уралмаш-Ижора)** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Москва, 2019. – Режим доступа: <http://www.omz.ru/>. – Загл. с экрана.
59. **Гидротренд, ООО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Екатеринбург, 2019. – Режим доступа: <http://hydrotrend.ru/>. – Загл. с экрана.
60. **Иркутский завод тяжелого машиностроения, ОАО ПО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Иркутск, 2019. – Режим доступа: <http://iztm.ru/>. – Загл. с экрана.
61. **Управляющая компания «Проммаштехнология», ООО** [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Электрон. дан. – Екатеринбург, 2019. – Режим доступа: <http://www.upmt.ru/>. – Загл. с экрана.