

**Курс лекций
по дисциплине
"Флотационные процессы обогащения"**

Лектор – проф. Назимко Е.И.

Донец, 2009

Лекция №1. Тема 1. Виды флотации, исторические сведения

1. Сущность и область применения процесса флотации.
2. Виды флотации
3. Исторические сведения

Термин флотация (Float – всплывать) используется для обозначения процесса сепарации, основанного на различии в физико-химических свойствах поверхности разделяемых минералов. 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 разными значениями удельной поверхностной энергии частиц разных минералов, мерой которых является смачиваемость поверхности. Отделяемые частицы всплывают вместе с фазой, к которой они прилипли. Различают пенную, пленочную и масляную флотацию.

При пенной флотации через пульпу, содержащую флотационные реагенты, продувают воздух. Частицы, не смачиваемые водой, прилипают к поверхности воздушных пузырьков. Пузырьки с закрепившимися на них частицами всплывают в камере флотационной машины вверх и формируют на поверхности пульпы пенный слой. Частицы других минералов, хорошо смачиваемые водой, не прилипают к пузырькам воздуха и остаются в объеме пульпы во взвешенном состоянии.

При пленочной флотации измельченная руда, подлежащая разделению, насыпается с небольшой высоты на поверхность воды. Несмачиваемые частицы остаются на поверхности воды и выделяются во флотационный продукт, смачиваемые водой — переходят в водную фазу и выделяются в другой продукт.

Масляная флотация состоит в избирательном смачивании частиц минералов диспергированным в воде жидким маслом (керосином и др.) в виде мелких капель. При этом образуются агрегаты частиц, заключенные в масляные оболочки, которые всплывают на поверхность пульпы.

Пленочная и масляная флотации имеют низкую производительность. Наиболее распространена пенная флотация.

Несмачиваемые или плохо смачиваемые водой минералы называют гидрофобными (с древнегреческого «гидро» – вода, «фобос» - страх), т.е. боящимися воды. Смачиваемые минералы называют гидрофильными («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 флотации необходимо вводить в пульпу флотационные реагенты. Собиратели или коллекторы адсорбируются на поверхности твердой фазы, формируют или усиливают природную гидрофобность поверхности и способствуют прилипанию частиц к пузырькам.

Вспениватели адсорбируются на поверхности раздела жидкость – газ и способствуют образованию пены. Для регулирования флотации применяются реагенты-регуляторы, которые регулируют водородный показатель среды рН. Кроме того, есть реагенты-активаторы, активирующие прилипание минералов к пузырькам воздуха. Активаторы образуют на поверхности минералов химические соединения и тем активируют флотацию частиц. Реагенты-подавители или депрессоры подавляют 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.

Для всплывания крупных частиц подъемной силы пузырька может быть недостаточно. Тогда слипание частицы с пузырьком используют для избирательного отделения минералов, например сульфидов, которые образуют комплекс частицы — пузырек, т. е. флотогранулы, имеющий меньший удельный вес. При этом путем гравитационного обогащения отделяют частицы, образовавшие с пузырьками воздуха флотогранулы. Комбинированный флотационно-гравитационный процесс, называемый флотогравитацией, применяется при обогащении крупнозернистого материала.

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) возрастают 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.

Возникновение и развитие флотации, как процесса физико-химического обогащения, относится к XIX в., особенно ко второй его половине, когда были достигнуты большие успехи в изыскании новых реагентов, в первую очередь поверхностно-активных веществ. В начале 20-го века все больше 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. В Мариуполе в 1904 г. была пущена фабрика для масляной флотации графитовых руд Старо-Крымского месторождения.

Отечественные ученые первыми обратили внимание на определяющее значение для флотации состояния тонких гидратных слоев на поверхности минералов и начали их изучать. В 60-е годы 20 века кафедра ОПИ ДПИ внесла большой вклад в развитие флотации углей. Проводились исследования по флотируемости углей различных марок. В то время флотация применялась только

для руд. Уголь считался дешевым сырьем, а флотация – дорогой процесс из-за высокого расхода электроэнергии и использования дорогих реагентов. Кафедра способствовала широкому внедрению флотации для обогащения угольных шламов.

Лекция № 2 Тема 2. Основы теории минерализации пузырьков при флотации

1. Основные понятия термодинамики
2. Физическая и химическая адсорбция
3. Свойства твердой фазы
4. Свойства воды
5. Свойства воздуха

Многие процессы описываются наиболее общими законами. Одними из них являются два принципа термодинамики. Первое начало (принцип) термодинамики - это закон сохранения энергии. В природе постоянно происходит превращение одного вида энергии в другой в строго эквивалентных отношениях. При этом энергия не создается и не теряется. Все виды энергии переходят друг в друга. 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 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.

Согласно второму принципу термодинамики внутреннюю энергию системы нельзя полностью превратить в работу. Внутреннюю энергию системы рассматривают как сумму двух слагаемых.

$$E = П + T .$$

Здесь П - часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу (свободная энергия П). Свободная энергия находится в системе в форме потенциальной энергии, и ее количество уменьшается по мере того, как система совершает работу. Т — часть энергии, которую нельзя превратить в работу (связанная энергия Т). Связанная энергия может переходить лишь в тепловую энергию, рассеивающуюся в пространстве (диссипация энергии).

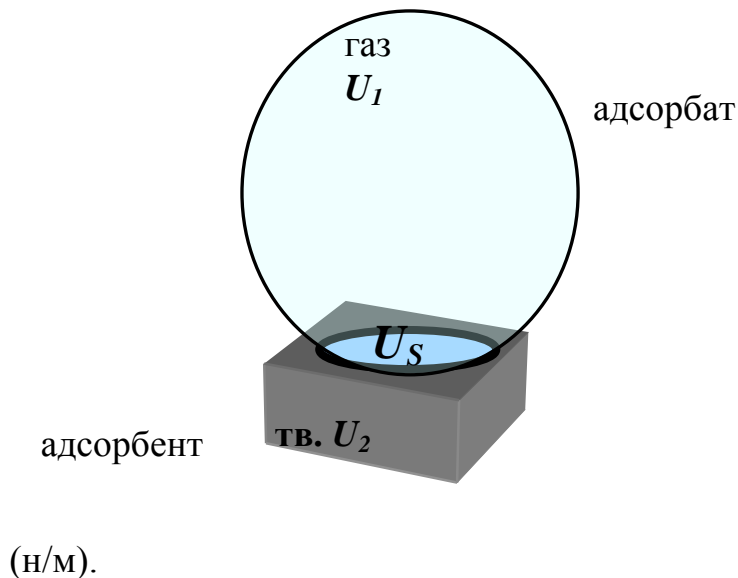
Всякая изолированная система при самопроизвольном процессе стремится снизить уровень свободной энергии до минимума и перейти в состояние устойчивого термодинамического равновесия. Следовательно, в изолированной системе могут протекать только такие самопроизвольные процессы, в результате

которых свободная энергия системы снижается. Это принцип минимума свободной энергии. Он позволяет определять направление процессов, заранее выяснять условия термодинамического равновесия и устанавливать наиболее вероятное состояние системы.

Основной формой взаимодействия фаз при флотации являются адсорбционные процессы и гетерогенные химические реакции. Закрепление реагентов на поверхности фаз, взаимодействующих при флотации, происходит путем адсорбции. Адсорбция – это процесс концентрирования вещества (адсорбат, адсорбтив) из объема фаз на поверхности раздела. Происходит самопроизвольно под действием поверхностных сил адсорбента и сопровождается понижением свободной поверхностной энергии системы и выделением определенного количества тепла – теплоты адсорбции. Адсорбционные процессы всегда протекают на поверхности раздела фаз.

Молекулы адсорбата притягиваются не только к адсорбенту, но и друг к другу. По мере заполнения поверхности это притяжение увеличивается из-за уменьшения среднего расстояния между молекулами. При очень плотном заполнении притяжение переходит в отталкивание.

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 ($\text{эрг}/\text{см}^2$). 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 (рис. 2.1):

$$U_s = S \sigma .$$

Здесь σ – удельная поверхностная энергия поверхности раздела фаз, часто именуемая поверхностным натяжением, $\text{эрг}/\text{см}^2$, $\text{дин}/\text{см}$

$$\sigma = U_s / S .$$

Рисунок. 2.1.

Основными видами адсорбции являются физическая и химическая. При физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а при химической (хемосорбция) — образуют с адсорбентом химические соединения. Различия между двумя видами адсорбции представлены в таблице. Кроме

адсорбции следует различать еще абсорбцию, когда в результате контакта двух несмешивающихся фаз масса одной из них проникает в глубь другой.

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
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

Многие минералы представляют собой кристаллы, которые имеют неоднородные свойства поверхности. Это связано с происхождением и структурой руд. Атомы кристаллической решетки на разных гранях кристалла, имеют разные уровни свободной поверхностной энергии. Поэтому способность адсорбировать из раствора разные соединения различна.

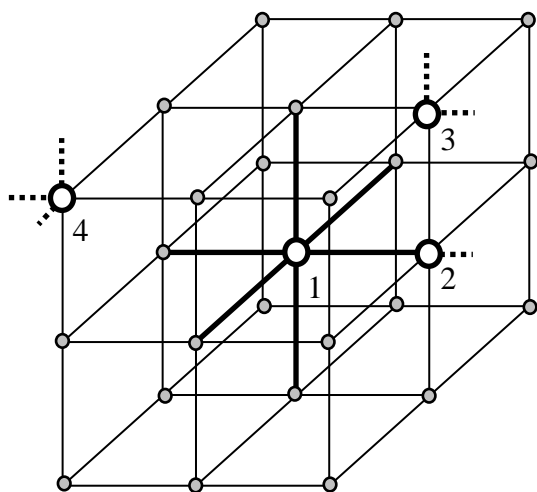
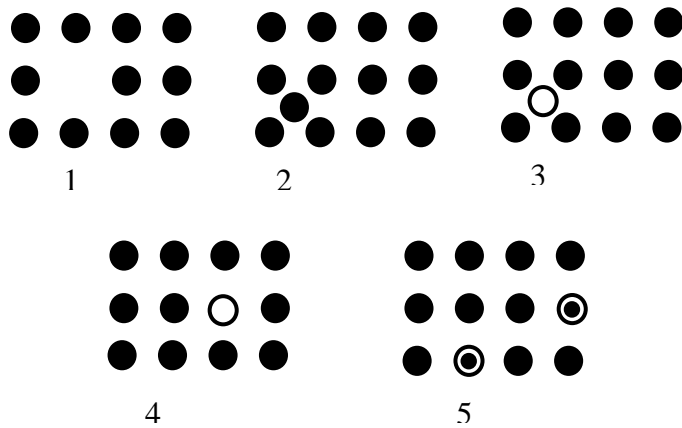


Рисунок 2.2.

Атом или ион 1, расположенный внутри кристалла (рис. 2.2), затрачивает все свои связи на взаимодействие с соседними атомами. Атом 2 на поверхности грани имеет одну ненасыщенную связь, атом 3 – на ребре грани – 2, а атом 4 – на вершине кристалла – 3 ненасыщенные связи. Поэтому эти атомы обладают разной способностью к взаимодействию с водой и реагентами.

Минеральная поверхность энергетически неравноценна и имеет адсорбционную неоднородность. В первую очередь взаимодействие с водой и реагентами начинается на самых активных участках, где больше ненасыщенных связей. Отклонения в строении реальных кристаллов от идеализированных называются дефектами кристаллической решетки.

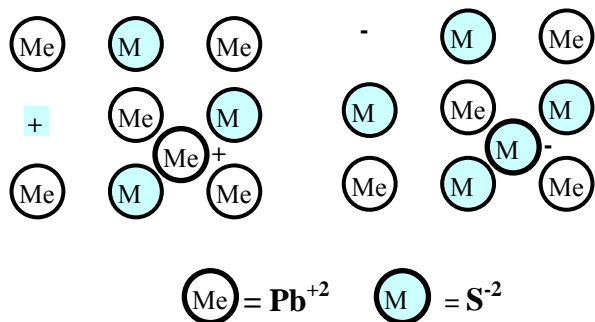


Основные типы точечных дефектов решетки (рис. 2.3): 1 – пустой узел - выпадение атома или иона; 2 – собственный атом, расположенный между узлами; 3 – чужеродный атом между узлами; 4 – чужеродный атом, замещающий собственный атом решетки; 5 – ион в узле решетки, несущий аномальный заряд.

Рисунок 2.3.

Лекция №3 (Свойства воды + Свойства воздуха – продолжение темы)

На отдельных участках поверхности кристалла могут быть стехиометрические избытки (не совпадающие с формулой минерала) металла или металлоида.



Междуузловые ионы металла Me и пустые металлоидные узлы M являются дефектами со знаком плюс (рис. 3.1). Это места наиболее благоприятные для закрепления анионов реагента. Междуузловые ионы металлоида M и пустые металлические узлы Me – это дефекты со знаком минус. Здесь закрепление реагента маловероятно.

Рисунок 3.1.

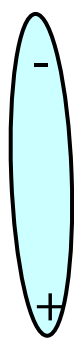
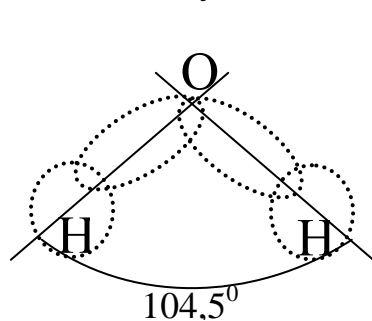
Кроме того, разные участки поверхности минерала имеют разный микрорельеф – выступы, впадины, микротрещины, вкрапления других минералов и изоморфные замещения атомов решетки. (Изоморфными называются такие вещества, атомы или ионы которых могут взаимно замещаться в кристаллических решетках, образуя твердые растворы. Обязательным условием является близость размеров ионов, атомов или групп ионов и равенство зарядов.)

Существует еще один вид объемной и поверхностной неоднородности, вызываемой мозаично-блочной структурой кристалла. Кристалл состоит из совокупности многочисленных и дезориентированных относительно друг друга блоков. Блоки являются мелкими образованиями (мкм), каждое из которых может быть совершенным кристаллом. Мозаичная структура влияет на активность участков поверхности минерала при его взаимодействии с реагентами. Особое место в вопросе неоднородности минералов занимают дислокации – крупные искажения структуры кристалла.

Ранее считалось, что жидкости по свойствам и движению молекул сходны с газами. Современная теория жидкого состояния сближает его с твердым (кристаллическим) состоянием в области температур, близких к точке кристаллизации. Для твердых тел характерен дальний порядок в расположении молекул, т.е. наличие дискретных (прерывных) расстояний между частицами вещества. Признаком дальнего порядка является симметрия в размещении частиц и возможность использования пространственной решетки для описания симметрии. Рентгенографические исследования показали, что расположение молекул и их ассоциатов в жидкостях имеет ближний порядок. Т.е. на малых расстояниях в жидкостях встречается порядок того же типа, как и в кристаллических телах. У воды этот ближний порядок выражен сильнее, чем у других жидкостей. 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.

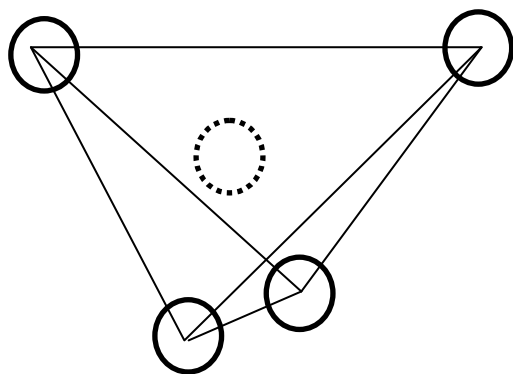
Вода принадлежит к числу высокоассоциированных жидкостей, здесь важную роль играют водородные связи. Будучи типичной жидкостью, вода обладает многими аномальными особенностями. Например, плавление льда сопровождается его сжатием, а не расширением (как это имеет место для подавляющего большинства веществ). При повышении температуры от 0° до 4°C плотность воды увеличивается, и лишь при нагревании выше этой температуры начинает снижаться.

Молекула воды имеет значительный дипольный момент (1,87 дебая), который



возникает из-за резкой асимметрии в расположении положительных и отрицательных зарядов (рис. 3.2). Два атома водорода находятся в молекуле воды под углом $104,5^{\circ}$ по отношению к атому кислорода. Между атомами Н и О существует ковалентная связь. Она образуется парой электронов от атомов кислорода О и водорода Н, т.е. эти электроны переходят в совместное владение обоими атомами.

Рис. 3.2.



Во льду каждая молекула окружена четырьмя молекулами, и в жидкой воде наблюдается аналогичное расположение молекул в виде тетраэдров. Такая структура называется ажурной. Вода состоит из двух типов молекул. Молекулы первого типа соединены водородными связями со своими соседями, образуют устойчивый тетраэдрический каркас и не вращаются. Пустоты в тетраэдрах-ассоциатах заполняются вторым типом молекул, которые свободно вращаются.

Рисунок 3.3.

Эти молекулы лишены водородных связей. Особенностью водородной связи является то, что в молекуле воды атом водорода может притягиваться к соседней молекуле. Из-за отсутствия водородных связей молекулы второго типа энергетически неравноценны с молекулами первого типа и слабо взаимодействуют с ними. Движение молекул воды происходит в основном по пустотам в каркасе.

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.

Газовая фаза во флотационном процессе чаще представлена воздухом. Состав воздуха по объему: азот 78.1%, кислород 20.9%, аргон 1%. Кроме того, присутствует углекислый газ, гелий, неон, криптон. Может быть сернистый газ, аммиак и др. промышленные газы. В объеме воздушных пузырьков кроме воздуха находятся еще и пары воды. В результате взаимодействия с водой состав воздуха изменяется. Например, растворенный воздух содержит азота 65%, кислорода 35%.

Пузырьки воздуха играют положительную роль, являясь носителями частиц флотируемого минерала. Адсорбция газов из атмосферы на поверхности минеральных частиц образует газовые пленки, гидрофобизирующие минерал. Адсорбция газов может изменять поверхностные свойства минералов, например окисление сульфидов кислородом ухудшает флотируемость.

Большое значение для флотации имеет растворимость воздуха в воде и ее изменение в зависимости от температуры и давления. При атмосферном давлении и температуре 20°C в 1 л воды растворяется: азота 0,016 л; кислорода 0,031; углекислого газа 0,88; сероводорода 2,58; аммиака 702 л. Растворимость газов, не вступающих в химическое взаимодействие с водой, весьма невелика. Газы, активно взаимодействующие с водой (углекислый и сернистый газы, сероводород, аммиак и др.), растворяются в значительных количествах. Растворимость газов уменьшается с повышением температуры и увеличивается с повышением давления. При растворении смеси газов (например, воздуха) растворимость каждого из составляющих зависит от его парциального давления в смеси (закон Генри).

В местах перепада давлений во флотационных машинах активно выделяются воздушные пузырьки из раствора. На использовании таких пузырьков основано применение ряда типов флотационных машин. Первоначально закрепившиеся на поверхности минеральных частиц микропузырьки, выделившиеся из раствора, активируют прилипание к этим частицам крупных пузырьков и в итоге интенсифицируют процесс флотации в целом.

Лекция №4

1. Поверхности раздела фаз и их гидратация. Взаимодействие минералов с водой.
2. Краевой угол смачивания
3. Свойства гидратных слоев
4. Двойной электрический слой
5. Гистерезис смачивания
6. Вероятность флотации
7. Элементарный акт флотации

Главной причиной различия флотационного поведения минералов является различная гидратированность поверхности, которая обусловлена энергией взаимодействия диполей воды с ионами решетки и определяется степенью нескомпенсированности зарядов на поверхности частиц.

У поверхности частиц действует силовое поле, образованное кристаллической решеткой минерала.

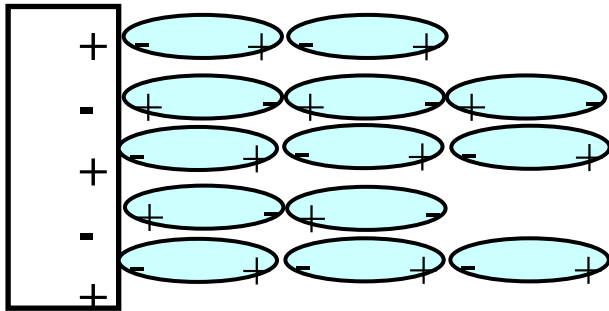


Рисунок 4.1.

Молекулы воды интенсивно взаимодействуют с этим полем и образуют вокруг частиц устойчивые гидратные оболочки или слои (рис. 4.1). Толщина этой оболочки и ее структура зависят от физико-химических свойств поверхности, определяющих смачиваемость или несмачиваемость этой поверхности.

Чем больше гидратирована поверхность минерала, т.е. чем более он гидрофилен, тем меньше вероятность прилипания его частиц к пузырькам воздуха и флотационное обогащение.

Активность поверхности минералов по отношению к воде и флотационным реагентам определяется ее энергетическим состоянием. На поверхности имеются атомы с нескомпенсированными зарядами и часть их энергии остается свободной. Это удельная свободная поверхностная энергия – избыток энергии, приходящейся на единицу поверхности раздела фаз. Возникает из-за нескомпенсированности сил в межфазном поверхностном слое, обозначается $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-т}$. Для жидкостей употребляют термин «поверхностное натяжение», который является условным и представляет собой математическое понятие, эквивалентное поверхностной энергии.

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. Взаимное притяжение молекул одного и того же вещества называется когезией. Характеризуется работой когезии ($\text{эрг}/\text{см}^2$), которую необходимо произвести для разрыва, например, столба жидкости сечением 1 см^2 на два столба того же сечения.

Первой стадией взаимодействия воды с поверхностью минерала является смачивание ее водой. Для растекания воды (смачивания) по поверхности частицы необходимо, чтобы работа адгезии между водой и минералом была больше работы когезии для воды $W_a > W_k$.

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

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

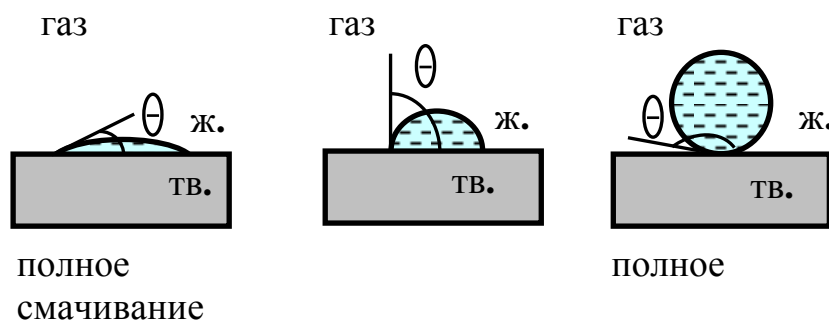


Рисунок 4.2.

Степень смачивания твердой поверхности водой количественно выражается величиной краевого угла смачивания Θ , который принято отсчитывать в сторону жидкой фазы (рис. 4.2).

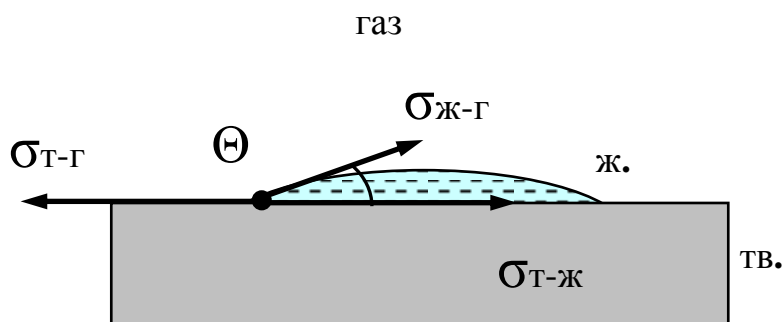


Рисунок 4.3.

Равновесное значение краевого угла определяется из условия равновесия сил поверхностного натяжения на трехфазном периметре контакта (уравнение Давидова-Неймана, рис. 4.3).

Силы приложены к единице длины периметра контакта и спроектированы на плоскость, в которой он находится. Этот периметр называют трехфазным периметром смачивания. Уравнение Давидова-Неймана имеет вид:

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

Отсюда равновесный угол смачивания

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

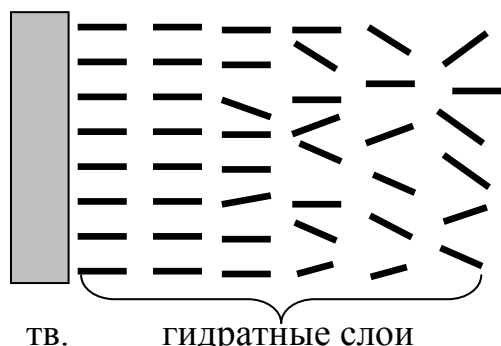
Работу адгезии можно выразить через крайовой угол

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

Если $\Theta = 0$, $\cos \Theta = 1$ – полное смачивание, предельно гидрофильная поверхность; $W_a = 2\sigma_{ж-г}$. При $\Theta = 90^\circ$, $\cos \Theta = 0$ – гидрофобный материал, $W_a = \sigma_{ж-г}$. При $\Theta = 180^\circ$, $\cos \Theta = -1$ – полное несмачивание, предельно гидрофобная поверхность; $W_a = 0$. В реальных условиях $0 \leq W_a \leq 2\sigma_{ж-г}$.

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.

Исследованиями Б.В. Дерягина установлено, что при взаимодействии кристаллической решетки минералов с водой на твердой поверхности образуются упорядоченные гидратные слои, толщина которых может достигать 0.1 мкм (1000 ангстрем). 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. 4.4). Это снижение происходит тем быстрее, чем ниже поверхностная энергия минерала и доля ионных связей в этой энергии.

связей в этой энергии.

Рисунок 4.4.

Свойства гидратных слоев отличаются от свойств воды в объеме. Они имеют повышенную вязкость, 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:

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

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

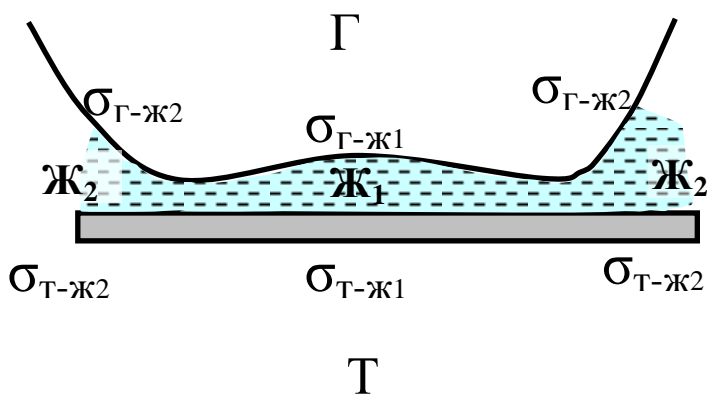


Рисунок 4.5.

Исследованиями А.Н. Фрумкина установлено, что под прилипшим к твердой поверхности пузырьком воздуха остается остаточный гидратный слой толщиной от 3 до 400 Å. Он расположен по всей площади основания пузырька и не препятствует прилипанию, что объясняется особым состоянием молекул воды в нем (рис. 4.5).

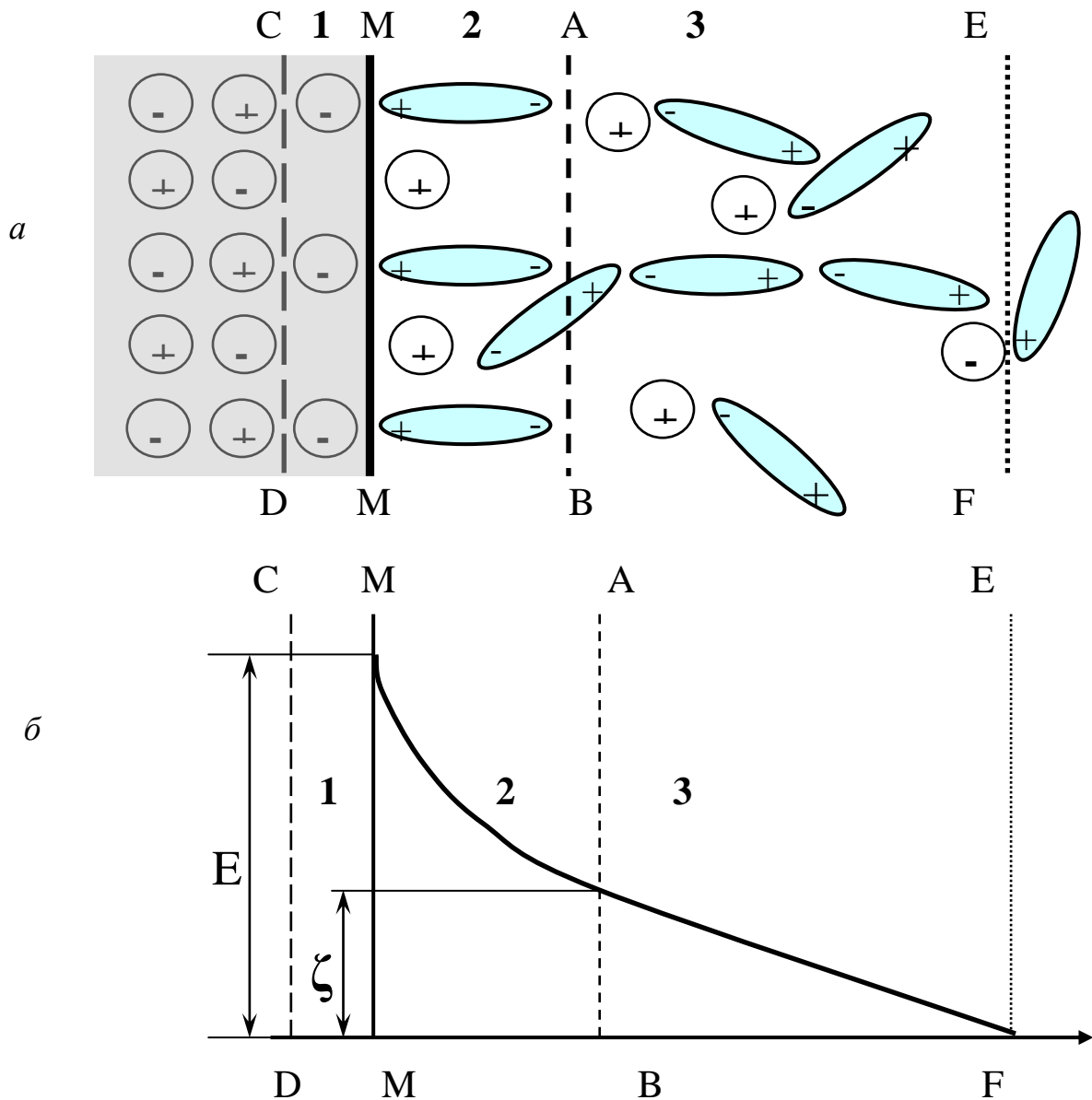
При этом образуется как бы новая пленочная фаза, отличная по свойствам от свойств воды в объеме. Толщина остаточного слоя тем меньше, чем более гидрофобна поверхность минерала. Чем меньше толщина остаточного гидратного слоя, тем больше значение краевого угла смачивания.

Структура и устойчивость гидратных слоев зависит также и от состояния воды. Например, в талой воде определенное время еще сохраняется высокая упорядоченность молекул как в твердом состоянии воды (лед). Большая часть энергии этих молекул израсходована на взаимодействие друг с другом, что ослабляет их взаимодействие с минералом. Поэтому некоторые гидрофильные минералы в талой воде, например кварц, входящий в состав сопутствующих пород, проявляют некоторую гидрофобность (краевой угол смачивания доходит до 60°). Аномальные свойства приобретает и вода, прошедшая магнитную обработку.

Флотированность минерала определяется суммарным эффектом, вызываемым гидратным слоем молекул воды и адсорбционным слоем реагента.

Лекция № 5 (продолжение темы)

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 (рис.



5.1).

Рисунок 5.1.

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 ММ, приобретает отрицательный заряд. Часть поверхности 1 между условными линиями СД и ММ 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. 5.1, а).

Слой 2 между линиями ММ и АВ – упорядоченный слой катионов, которые окружены молекулами воды. Число катионов здесь составляет только часть от всех катионов, перешедших в раствор. Остальные катионы располагаются за линией АВ и образуют диффузный слой 3. Концентрация ионов здесь постепенно убывает с удалением от линии АВ. 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. 5.1, а).

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 АВ, возникает разность потенциалов (рис. 5.1, б). Эта разность возникает и обнаруживается только при относительном перемещении частицы. Поэтому ее называют электрокинетическим или дзета-потенциалом. Поверхность, ограниченную линией АВ, называют поверхностью скольжения. Дзета-потенциал – это разность потенциалов между ионами диффузного слоя 3 и всеми ионами слева от линии АВ (слои 1 и 2).

Линия ЕF 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 дзета-потенциала существует еще 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 ММ, дзета-потенциал – на поверхности скольжения по линии АВ. Величина дзета-потенциала зависит от концентрации ионов в растворе, величина его 10-40 милливольт, знак + или - .

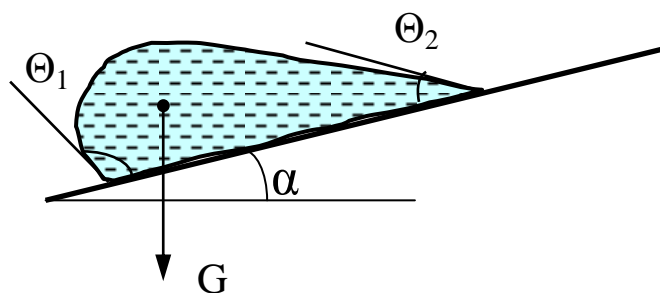
Электрическое состояние внутренней обкладки 1 определяет состояние внешней обкладки и всего ДЭС, т.к. образование внешней обкладки происходит под

влиянием заряда внутренней. Величина дзета-потенциала зависит в основном от распределения противоионов между внешней обкладкой и диффузным слоем.

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

ДЭС 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 ДЭС. 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.

Гистерезисом смачивания называется замедление передвижения трехфазного периметра смачивания по твердой поверхности (рис. 5.2).



Гистерезис смачивания проявляется в том, что краевой угол смачивания не достигает своего равновесного значения, определяемого по правилу Неймана.

Рисунок 5.2.

Причиной гистерезиса смачивания являются силы трения, действующие вдоль периметра смачивания. Исследования гистерезиса установлено следующее.

1. Величина гистерезиса зависит от порядка смачивания - от того, происходит вытеснение воды с твердой поверхности воздухом или вытеснение воздуха водой. Такой гистерезис называется порядковым или статическим. Угол, образованный при нанесении на сухую поверхность твердой фазы капли воды, отличается от угла, образованного при помещении на минерал пузырька воздуха в окружении жидкости.

2. 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.

3. 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.

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

Лекция №6 (продолжение темы)

8. Вероятность флотации

9. Элементарный акт флотации

Процесс флотации условно делят на несколько этапов. Каждый этап интегрально характеризуется определенной вероятностью. Общая вероятность флотации минерала определяется произведением четырех составляющих вероятностей:

$$P = P_1 P_2 P_3 P_4.$$

Здесь 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.

Одним из определяющих процессов является возникновение флотационного комплекса «минерал-пузырек». Процесс его образования называется элементарным актом флотации. При этом формируется трехфазный периметр смачивания и минимальный краевой угол, необходимый для первоначального прикрепления.

Образование флотационного комплекса условно делят на три этапа, каждый из которых отличается природой преобладающих сил.

1. Сближение пузырька и частицы на минимальное расстояние, на котором интенсивно действуют поверхностные силы на межфазовых границах.

2. Утончение промежуточной водной прослойки до толщины, при которой происходит первоначальное закрепление частицы на поверхности воздушного пузырька с образованием трехфазного периметра контакта.

3. Упрочнение прилипания, связанное с дальнейшим утончением остаточного гидратного слоя.

На первом этапе преобладают механические и гидродинамические силы. На втором – поверхностно-дисперсионные (молекулярные) силы притяжения Ван-дер-Ваальса, силы электростатического взаимодействия граничных диффузных слоев у поверхности фаз и силы, обуславливающие смачивание минеральной поверхности.

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

$$F(h) = \pm Q(h) - A(h) \pm N(h) + S(h).$$

Здесь $F(h)$ – 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 $F(h)$ имеет отрицательное значение и достаточную величину.

Качественный анализ этого уравнения позволил сделать следующие выводы. В начальной стадии закрепления на расстоянии до 1000 \AA двойные электрические слои еще не участвуют во взаимодействии частицы и пузырька. Преобладающими являются механические силы, их действие 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 его 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 ДЭС, 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.

В ходе исследований получили развитие термодинамический анализ прилипания минеральных частиц к воздушному пузырьку и кинетический. При термодинамическом анализе изучались условия устойчивого существования флотационного комплекса. Кинетические исследования были направлены на изучение скорости и механизма отдельных этапов процесса прилипания.

Получили развитие две термодинамические трактовки прилипания, которые называют адсорбционной и капиллярной теориями.

Адсорбционная теория полагает, что частица, покрытая гидратной пленкой, связана с пузырьком аполярными частями адсорбированных на ее поверхности молекул собирателя. Образование такого комплекса приводит к появлению новой единичной поверхности раздела твердое-газ ($1 = S_{т-г}$) и к уменьшению свободной поверхностной энергии. Это уменьшение оценивается по затрате работы, необходимой для вывода адсорбированных молекул из поверхностного слоя (рис. 6.1).

Запас свободной энергии системы до прилипания частицы:

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

где S – площадь поверхностей раздела, σ – поверхностная энергия на этих же границах раздела.

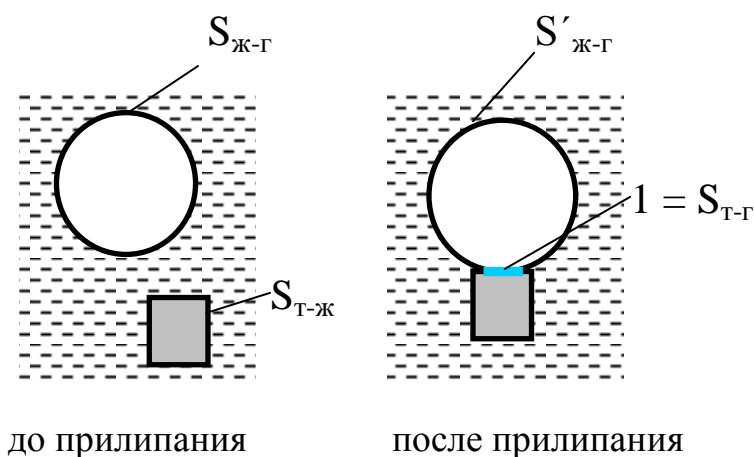


Рисунок 6.1.

Запас свободной энергии системы после закрепления частицы и появления единичной площади прилипания будет:

$$W_2 = (S_{ж-г} - 1) \sigma_{ж-г} + (S_{т-ж} - 1) \sigma_{т-ж} + 1 \sigma_{т-г} .$$

Уменьшение свободной энергии системы:

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

Значение ΔW должно быть положительным, что вытекает из второго начала термодинамики. Следовательно

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

Это соотношение неприменимо для расчетов, т.к. поверхностную энергию твердой фазы невозможно измерить. Измерению подлежат только $\sigma_{ж-г}$ и краевой угол θ . Из правила Неймана известно, что

$$(\sigma_{т-г} - \sigma_{ж-г}) = \sigma_{ж-г} \text{Cos}\theta , \quad \text{тогда } \Delta W = \sigma_{ж-г} (1 - \text{Cos}\theta) .$$

Эти уравнения справедливы для единичной площади прилипания без учета изменения площади контакта пузырька с водой (рис. 6.1). Если учесть уменьшение этой площади и отнести убыль свободной поверхностной энергии системы к вновь образованной поверхности раздела «твердое-газ», получим более точное выражение:

$$\Delta F = \sigma_{ж-г} \{ [(S_{ж-г} - S'_{ж-г}) / S_{т-г}] - \text{Cos}\theta \} .$$

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

Лекция №7

1. Анализ возможности слипания частицы и пузырька (капиллярная теория)
2. Условие закрепления частицы на пузырьке. Уравнение Фрумкина-Кабанова
3. Кинетическая трактовка минерализации воздушных пузырьков. Удар и скольжение, время индукции

Капиллярная теория прилипания рассматривает изменение свободной поверхностной энергии системы в процессе образования флотационного комплекса. При этом изучается изменение краевого угла смачивания как косвенной оценки разности трудно определяемых поверхностных энергий $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$. Кинетика разрушения прослойки воды, отделяющей частицу и пузырек, рассматривается из следующих позиций. Прослойка воды состоит из двух частей, обладающих разными свойствами (рис. 7.1).

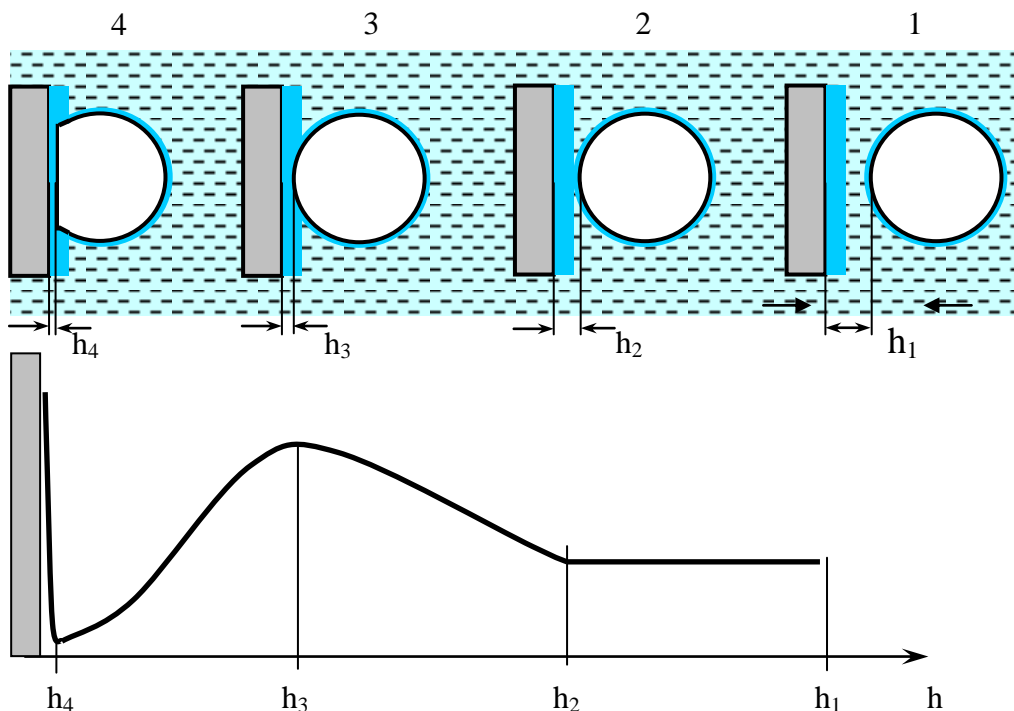


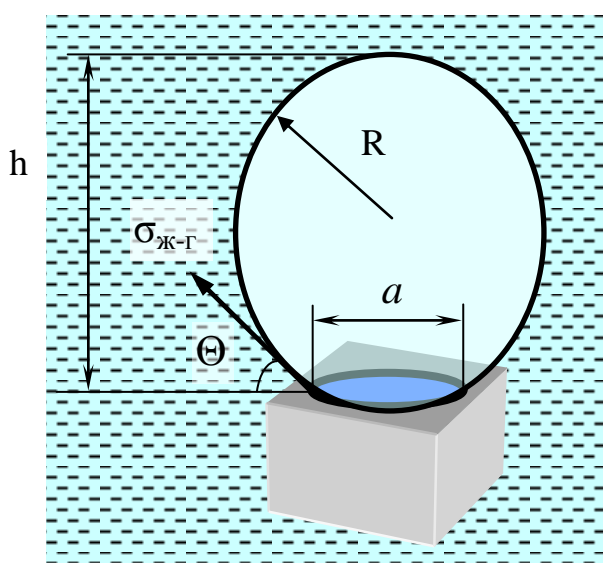
Рисунок 7.1.

Относительно толстый слой воды h_1 не отличается от воды в объеме фазы и преодолевается относительно легко (рис. 7.1, положение 1). Более сложный этап начинается, когда расстояние между пузырьком и частицей равно h_2 и соприкасаются их гидратные слои. Здесь молекулы воды находятся в силовом поле поверхности, связаны друг с другом и образуют как бы каркас. Для разрушения гидратных слоев необходимо произвести определенную работу.

Начиная с момента 2 свободная энергия гидратного слоя увеличивается. При достижении критического расстояния h_3 гидратный слой становится тонким и очень неустойчивым. С этого момента свободная энергия его резко снижается. 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 затруднено и связано с увеличением свободной энергии системы, т.к. этот слой прочно связан с твердой поверхностью.

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. Чтобы флотационный комплекс не разрушился, частица должна закрепиться прочно.



Общее уравнение, определяющее равновесие пузырька на твердой поверхности, выведено А.Н. Фрумкиным и Б.В. Кабановым и носит их имя (рис. 7.2).

Сила прилипания пузырька действует по периметру площади контакта фаз:

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

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

оболочке пузырька.

Рисунок 7.2.

Отрывающими являются гидростатическая сила подъема пузырька жидкостью (выталкивающая сила Архимеда) и разница давлений внутри пузырька и вне его. Выталкивающая сила:

$$F_A = \rho g V,$$

где ρ – плотность жидкости, V – объем пузырька.

Давление внутри пузырька больше гидростатического в окружающей пузырек 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 $\rho g h$, где h – высота пузырька. Разница давлений в жидкости и газе у основания пузырька:

$$\Delta P = (2\sigma_{ж-г} / R) - \rho g h .$$

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

$$F_p = \Delta P S = ((2\sigma_{ж-г} / R) - \rho gh) \pi a^2 / 4 .$$

Тогда условие равновесия сил будет:

$$F_{пр} = F_A + F_p,$$

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

Из уравнения Фрумкина-Кабанова следует, что прочность прикрепления частицы тем больше, чем больше краевой угол смачивания, т.е. гидрофобность поверхности твердой фазы.

При кинетическом подходе было определено критическое время индукции и влияние на его значение крупности частиц, возраста пузырька, электролитов, гидродинамики обтекания пузырька, температуры среды.

Считается, 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.

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 сек 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 достаточное различие размеров пузырька и частицы.

При ударе поверхность пузырька 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, называемый индукционным периодом.

Индукционный период можно разбить на три стадии. Первая – уменьшение толщины слоя жидкости между минералом и пузырьком, вторая - разрыв пленки в какой-нибудь точке, третья – распространение воздуха по остальной поверхности (или удаление воды с нее).

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.

Вероятность прилипания при скольжении тем больше, чем меньшее время контакта необходимо для разрушения гидратной прослойки. Параметры частицы

при скольжении зависят от точки начального соприкосновения частицы с пузырьком.

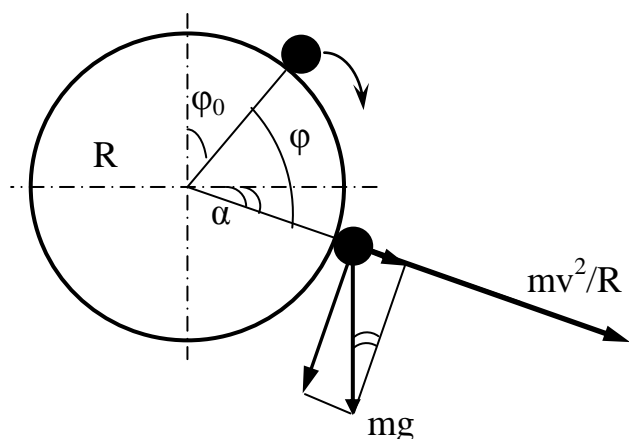


Рисунок 7.3.

При скольжении частицы для ее закрепления необходимо, чтобы сила прилипания была больше суммы центробежной силы и радиальной составляющей силы тяжести (рис. 7.3):

$$F_{\text{пр}} > mg \sin \alpha + mv^2 / R .$$

m – масса частицы в воде, $m = V (\delta - \rho)$.
Здесь V – объем частицы, δ и ρ – плотность твердого и жидкости, соответственно.

Считают, что для крупных частиц преобладает закрепление ударом, для мелких – скольжением. Закрепление тонких зерен может происходить за счет образования завихрений потока в кормовой области движущегося пузырька. Вихревое движение жидкости способствует сближению фаз и прижимает частицы к пузырькам. При закреплении частица должна удержаться на поверхности пузырька и не оторваться под действием возникающих сил отрыва (или прочность закрепления частицы должна превышать эти силы).

Таким образом, определяющее значение для образования флотационного комплекса имеет скорость утончения остаточного гидратного слоя.

Чем менее гидратирована поверхность частиц, тем быстрее они прилипают к пузырькам и тем меньше энергии требуется затратить при этом.

Лекция №8. Тема 3 РЕАГЕНТЫ И СПОСОБЫ ИХ ЗАКРЕПЛЕНИЯ

1. Реагенты и их назначение

4. Химическая структура реагентов и их типы

5. Способы закрепления реагентов на поверхностях раздела фаз:

3.1 Закрепление реагентов на поверхности воздушных пузырьков

3.2 Закрепление во внешней обкладке двойного электрического слоя

3.3 Закрепление во внутренней обкладке ДЭС (поверхностные соединения)

3.4 Закрепление в виде пленок (на разделе т-ж)

Для повышения эффективности флотации в пульпу вводят флотационные реагенты. 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 жидкость-газ.

Собиратели формируют или усиливают природную гидрофобность поверхности и сокращают время, необходимое для прилипания частиц к пузырькам, т.е. увеличивают скорость прилипания. Основной физический механизм действия собирателей сводится к снижению энергии десорбции $S(h)$ внешних слоев гидратной пленки, смачивающей твердую поверхность, и повышению скорости ее разрушения. Это приводит к уменьшению времени индукции и увеличению результирующей всех сил $F(h)$. 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 или 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). Подавители увеличивают смачиваемость минералов, т.е. их действие противоположно действию собирателей. Модификаторы могут влиять на устойчивость гидратных слоев вблизи поверхности минерала.

Регуляторы среды изменяют значение pH пульпы. Кроме того существуют модификаторы пены, меняющие структуру пены или гасящие ее. Оба типа этих реагентов часто являются и модификаторами флотации.

Вспениватели адсорбируются на поверхности раздела жидкость-газ и 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.

Классификация реагентов во многом условна, т.к. имеются собиратели, обладающие свойствами вспенивателей и наоборот.

В зависимости от химической структуры реагенты делятся на аполярные (неполярные), аполярно-полярные (гетерополярные) и полярные. Аполярные органические реагенты имеют симметричное строение молекул, в которых совпадают электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов. Эти вещества слабо гидратируются и практически нерастворимы в воде. Сюда относятся многие предельные углеводороды (масла).



У гетерополярных соединений молекулы состоят из гидрофобной аполярной (углеводородной) и гидрофильной (полярной) группы (рис. 8.1). Полярными являются группы OH -, COOH -, NH_2 -, CO - и др. Эти группы активно взаимодействуют с диполями воды. Растворимость таких реагентов в воде зависит от длины аполярной части - чем она длиннее, тем растворимость меньше.

Рисунок 8.1.

Полярные вещества состоят из молекул с ионной связью. Обычно они хорошо растворимы в воде. Сюда относятся многие соли.

Взаимодействие реагентов на поверхностях раздела фаз происходит при физической или химической адсорбции. Эти процессы являются самопроизвольными и снижают свободную поверхностную энергию.

На поверхности раздела жидкость-газ закрепляются в основном гетерополярные вещества. Большинство из них при растворении в воде и адсорбции в поверхностном слое жидкость-газ значительно снижают поверхностное натяжение раствора. Такие вещества называются поверхностно-активными – ПАВ. Сюда относятся спирты, кислоты, эфиры и др. Концентрация этих веществ в поверхностном слое выше, чем в объеме раствора.

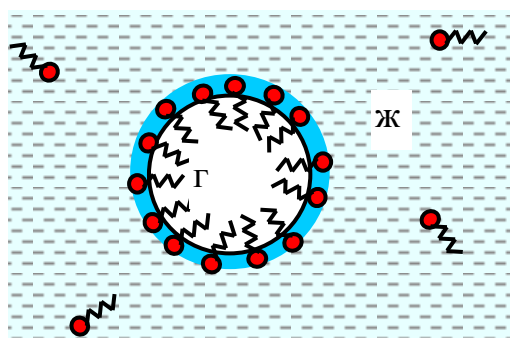


Рисунок 8.2.

Попадая в воду, молекула ПАВ взаимодействует с молекулами воды своей полярной частью. Но диполи воды также активно взаимодействуют друг с другом. Притягиваясь друг к другу, они стремятся вытолкнуть не взаимодействующий с ними аполярный углеводородный радикал в менее полярную фазу – воздух (рис. 8.2). Происходит концентрация углеводородных радикалов на поверхности раздела жидкость-газ. Это приводит к снижению поверхностной энергии раздела этих фаз, т.е. поверхностного натяжения $\sigma_{\text{ж-г}}$.

Это приводит к снижению поверхностной энергии раздела этих фаз, т.е. поверхностного натяжения $\sigma_{\text{ж-г}}$.

Величина адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость-газ определяется по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - C (d\sigma_{ж-г}/dC) / RT.$$

Здесь C – концентрация растворенного вещества в объеме раствора, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, σ – поверхностное натяжение.

Изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ПАВ $d\sigma/dC$ называется поверхностной активностью. Эта величина при увеличении в гомологическом ряду углеводородной ветви на одну группу CH_2 повышается более чем в 3 раза (правило Траубе). Однако, с увеличением длины углеводородного радикала снижается растворимость ПАВ в воде, поэтому есть определенный оптимум.

Закрепление ПАВ на поверхности пузырьков связано с их ориентированной адсорбцией. Углеводородная ветвь (менее полярная) направлена в сторону воздуха (менее полярного), а полярная группа – в сторону воды (более полярной фазы). Взаимодействие диполей воды с полярной группой вспенивателя образует устойчивые гидратные оболочки вокруг пузырьков. Это облегчает диспергирование воздуха вследствие снижения поверхностного натяжения на границе вода-воздух. Таким образом для образования новой поверхности раздела фаз (воздушного пузырька, раздел жидкость-газ) тратится меньшее количество энергии.

Обычно концентрация ПАВ при флотации довольно низкая. Поэтому предполагают, что молекулы не образуют на поверхности раздела фаз строго ориентированного слоя.

Чтобы обеспечивать достаточную устойчивость пузырьков, их жидкая пленка должна быстро повышать свою прочность в местах растяжения (рис. 8.3).

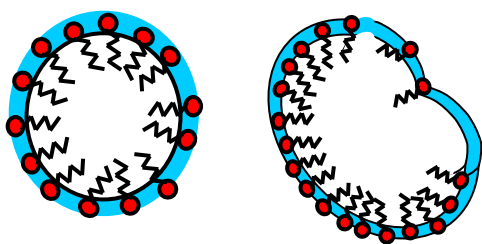


Рисунок 8.3.

В месте растяжения площадь поверхности увеличивается и снижается концентрация ПАВ. Уменьшение концентрации ПАВ здесь ведет к повышению поверхностной энергии пленки ($\sigma_{ж-г}$), т.е. прочность пленки увеличивается. Разность концентраций молекул ПАВ на различных участках пленки вызывает их диффузию из участков с более высокой концентрацией к участкам с более низкой. Концентрация ПАВ вновь выравнивается.

Таким образом, ПАВ придают пленкам пузырьков эластичность и способность не разрушаться при возникновении напряжений на различных участках их поверхности при движении в пульпе. Тепловое движение молекул воды в каркасе пузырьков снижает устойчивость адсорбционного слоя ПАВ. Но при повышении температуры скорость и прочность прилипания частиц увеличивается. Это связывают с уменьшением толщины гидратного слоя вокруг пузырька вследствие теплового движения, что и облегчает прилипание.

В результате ориентированной адсорбции гетерополярных молекул ПАВ поверхность раздела вода-воздух как бы заменяется двумя поверхностями: 1) газ-углеводородная жидкость (ПАВ); 2) ПАВ - вода. Такая замена приводит к снижению поверхностной энергии.

Некоторые собиратели относятся к поверхностно-активным соединениям и тоже адсорбируются на границе раздела жидкость-газ.

Лекция №9. Продолжение темы

На флотируемость минерала можно действовать, изменяя состав или заряд поверхности с помощью реагентов. Значение заряда влияет на устойчивость гидратных слоев и на прилипание к пузырькам воздуха.

Закрепление реагентов на поверхности твердой фазы может происходить в двойном электрическом слое и в виде пленок.

Реагенты в двойном электрическом слое (ДЭС) могут закрепляться как во внутренней, так и во внешней его обкладке. Основными являются химическая и физическая адсорбция, а также хемосорбция. Взаимодействие определяют электрические силы между адсорбентом и адсорбируемым веществом.

Форма взаимодействия собирателя с минералом определяется состоянием реагента в пульпе. Если собиратель диссоциирует на ионы, то на поверхности минерала закрепляется анион или катион. Адсорбция будет ионной, т.е. связь химическая. Недиссоциирующие (неионогенные) собиратели адсорбируются в молекулярной форме – физическая адсорбция.

Количество ионов диссоциирующего собирателя, адсорбирующихся во внешней обкладке, зависит от заряда поверхности минерала. В закреплении участвуют электрические силы притяжения и отталкивания между ионами, которые проявляются на относительно больших расстояниях. Во внешней обкладке могут адсорбироваться ионы любого размера и заряда. Происходит физическая адсорбция - неустойчивая и обратимая, не избирательная по отношению к минералу.

Физическая адсорбция недиссоциирующих реагентов идет с большой скоростью. Обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, притягивающими не только атомы и ионы собирателя, но и молекулы. Физическая адсорбция характеризуется: 1) слабой связью собирателя с поверхностью минерала; 2) подвижностью закрепившегося собирателя вдоль поверхности минерала; 3) переходом в объем пульпы (обратимая адсорбция), 4) собиратель не изменяет своего состояния.

Закрепление реагентов во внутренней обкладке ДЭС происходит путем химической адсорбции. Химическая адсорбция зависит от: 1) природы минерала, его состава и наличия примесей, окисленности и загрязнения поверхности, 2) pH и температуры среды, 3) свойств собирателя. *Различия между химической адсорбцией и хемосорбцией нечеткие. Поэтому часто эти термины объединяют.*

При химической адсорбции на поверхности возникают поверхностные химические соединения, не образующие самостоятельной фазы и существующие только в комплексе с твердой фазой. Особенности поверхностных соединений:

1. Атомы или ионы решетки минерала остаются связанными с решеткой, тратя на образование поверхностного соединения только часть своей энергии.
2. В соединениях не выполняется стехиометрическое соотношение ионов или атомов.
3. Образование соединений не вызывает разрушения кристаллической решетки.
4. На поверхности могут закрепляться ионы, которых нет в составе минерала, или значительно отличающиеся по размерам и конфигурации.

5. В образовании соединений могут участвовать атомы или молекулы.
6. Образование соединений на поверхности может распространяться вглубь объема твердой фазы. Т.е. соединение из поверхностного переходит в объемное. При этом хемосорбция переходит в гетерогенную химическую реакцию.
7. Высокая избирательность и прочность закрепления.
8. Специфичность и необратимость.

Только часть собирателя связывается с поверхностью минерала, т.к. необходимо достаточное приближение к поверхности и преодоление энергетического барьера. Реагент присоединяется за счет насыщения свободных связей кристаллической решетки минерала. При этом действуют силы различной природы: 1) ионная связь иона решетки и противоположно заряженного иона реагента; 2) электронная связь молекулы, атома или радикала собирателя с элементами решетки. Возможна и последующая диссоциация молекулы собирателя уже на твердой поверхности. Это может вызвать разрыв связей в молекуле собирателя и привести к прочному закреплению на твердой фазе ее иона – продукта диссоциации.

Устойчивость закрепления собирателей при малых их концентрациях зависит от природы кристаллической решетки минерала. На минералах с типичной ионной решеткой ($ZnSO_4$) закрепление идет быстро, а на окислах и силикатах более медленно. При больших расходах собирателя на всех минералах устойчивость закрепления снижается. Это говорит о том, что сначала происходит физическая адсорбция, частично переходящая в химическую с образованием монослоя молекул.

Нельзя искусственно разделять адсорбцию ионов во внутреннюю и внешнюю обкладки ДЭС, т.к. эти процессы могут быть взаимосвязанными. *Когда в пульпе есть различные реагенты, то величина их адсорбции во внешней обкладке пропорциональна концентрации реагентов.*

Некоторые реагенты закрепляются на поверхности частиц в виде пленок (сернистый натрий на поверхности сульфидов). Особенности образования пленок:

1. Образование пленки - результат гетерогенной химической реакции.
2. Пленка является объемным (трехмерным) новообразованием
3. Пленку можно отделить от твердой поверхности
4. Пленка - отдельная фаза и может существовать отдельно от минерала.
5. Образование пленки изменяет состав минерала и его поверхностные свойства.
6. Прочность закрепления зависит от соотношения параметров кристаллической решетки минерала и вещества пленки.
7. Образование нерастворимых продуктов реакции происходит в некоторых точках, а затем распространяется по всей поверхности.
8. По мере образования пленки диффузия собирателя к поверхности затрудняется. Поэтому скорость формирования пленки снижается до полного прекращения процесса.
9. Скорость формирования пленки зависит от концентрации реагента в пульпе, концентрации вещества минерала в диффузионном слое и скорости их

взаимодействия; повышения температуры. Перемешивание пульпы может влиять двояко на прочность и скорость закрепления.

10. Максимальная прочность связи у пленок, имеющих в своей структуре ряд параметров, совпадающих с кристаллической решеткой минерала. При этом в месте стыка пленки и минерала образуется твердый раствор.

Аполярные реагенты, применяемые при флотации сильно гидрофобных минералов и для углей, также образуют на их поверхности пленки. Но такие пленки имеют другую природу. Аполярные реагенты называют маслами, они плохо растворяются в воде и подаются в пульпу в виде эмульсий. При столкновении капелек с поверхностью гидрофобного минерала происходит их закрепление благодаря силам Ван-дер-Ваальса в виде отдельных микрокапель. Затем эти капли соединяются между собой и растекаются по твердой поверхности. Растекаемость капли реагента-масла характеризуется адгезионным натяжением:

$$m = A_{p-t} - \Psi .$$

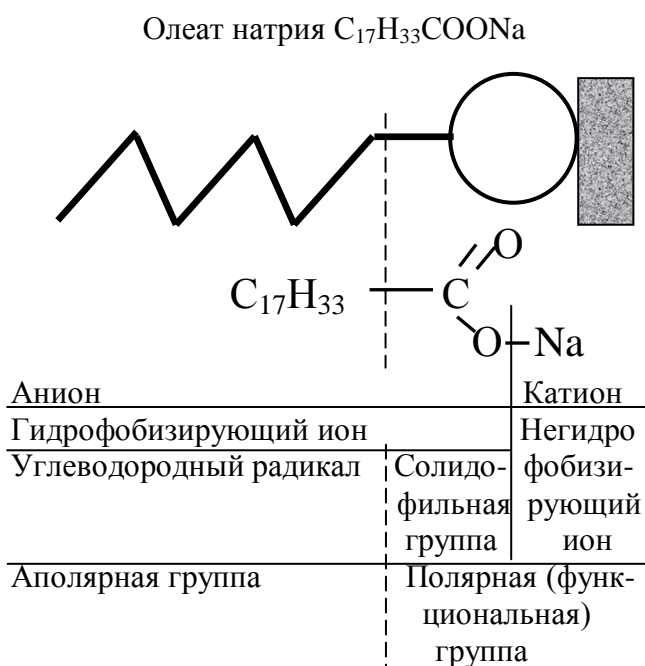
Здесь A_{p-t} – работа адгезии между реагентом и твердой поверхностью, Ψ – величина когезии реагента.

Чем больше значение m , тем сильнее растекание капли.

Лекция №10 СОБИРАТЕЛИ

1. Строение собирателей
2. Классификация собирателей
3. Сульфгидрильные собиратели
4. Механизм действия сульфгидрильных собирателей.
5. Гипотеза Шведова. Слои химических соединений на поверхности минерала
6. Влияние строения собирателя на его флотационную активность
7. Оксигидрильные собиратели. Механизм действия оксигидрильных собирателей
8. Катионные собиратели. Механизм действия катионных собирателей
9. Требования к ионогенным собирателям:
10. Аполярные собиратели. Механизм их действия
11. Совместное действие собирателей
12. Технологические факторы, влияющие на действие собирателей

Большинство реагентов-собирателей имеет гетерополярную структуру молекулы, которая состоит из аполярной (неполярной) и полярной групп. В воде молекулы гетерополярных собирателей диссоциируют на катион и анион. Как пример на рис. 10.1 показана структура молекулы олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$.



Полярная часть здесь представлена группой атомов $-COONa$. Полярная часть ориентируется в сторону минерала и взаимодействует с ним, неполярная – в сторону воды. В данном случае гидрофобизирующее действие собирателя обеспечивается анионом $-C_{17}H_{33}COO$. В состав аниона входит углеводородный радикал и солидофильная группа $-COO-$. Последняя является частью полярной группы, с помощью которой радикал соединяется с минералом. Аполярная группа представлена углеводородным радикалом, который очень слабо взаимодействует с диполями воды, является гидрофобным.

Рисунок 10.1.

Именно наличие аполярного радикала обеспечивает гидрофобизацию поверхности минерала и закрепление частиц на пузырьках. Эффект гидрофобизации зависит от его длины и структуры.

Полярные группы определяют химические свойства собирателей, т.е. способность взаимодействовать с поверхностью минералов и закрепляться на ней. Поэтому их называют еще функциональными группами. От свойств полярной группы зависит прочность прикрепления собирателя и избирательность его действия. Полярные группы могут взаимодействовать с водой и являются гидрофильными.

В качестве собирателей используют и аполярные соединения – жидкие углеводороды, которые не диссоциируют в воде.

Классификация собирателей (рис. 10.2) основана на различии в: 1) способности к диссоциации, 2) активности ионов, 3) составе солидофильной группы.

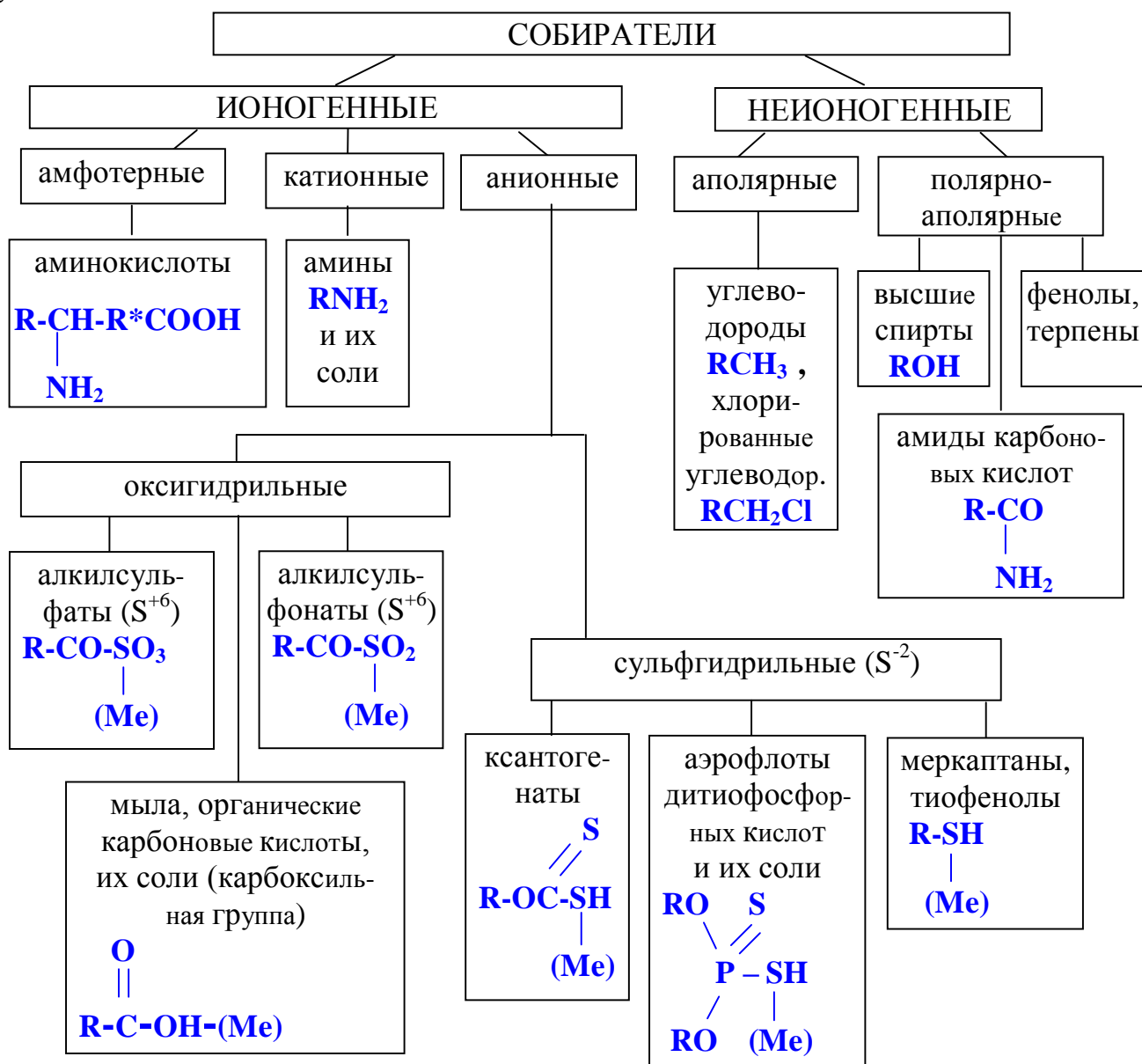
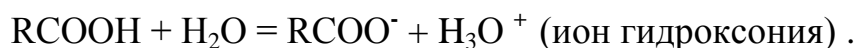


Рисунок 10.2.

Ионогенные собиратели делятся на амфотерные, катионные и анионные. Амфотерные собиратели – соединения, содержащие полярные группы двух типов: катион- и анион-активные. Например, аминокислоты. Здесь аминогруппа $(\text{NH}_2)^-$ является катионоактивной, а карбоксильная группа $(\text{COOH})^+$ – анионоактивной.

Катионные собиратели – соединения, содержащие катион-активные полярные группы. Например, амины и их соли. Амфотерные и катионные собиратели применяются мало.

Наибольшее распространение получили анионные собиратели – соединения, содержащие анионоактивные полярные группы. Диссоциируют в воде по схеме (на примере олеиновой кислоты):



В зависимости от состава полярной (функциональной) группы анионные собиратели делятся на оксигидрильные и сульфгидрильные.

Оксигидрильные собиратели содержат в составе полярной группы ион OH^- (кислоты) или группу $-\text{OMe}$ (соли). Здесь один атом водорода замещен атомом металла. К оксигидрильным относятся органические карбоновые кислоты (с карбоксильной группой COOH^+), их соли и мыла.

Если в кислородсодержащих кислотах один или несколько атомов кислорода замещены атомами шестивалентной серы, то получаются тиокислоты или их соли (при замещении атома водорода атомом металла). Это алкилсульфаты, содержащие анион серной кислоты $-\text{OSO}_3$, или алкилсульфонаты – анион сернистой кислоты – SO_2 . Реагенты на базе тиокислот применяются мало.

К сульфгидрильным относятся соединения, содержащие двухвалентную серу. Являются производными тиоугольной и дитиофосфорной кислот (содержит фосфор). На базе тиоугольной кислоты выпускают ксантогенаты ROCS_2Me ($\text{Me} = \text{K}$ или Na), меркаптаны и тиофенолы RSMe . На базе дитиофосфорной кислоты – аэрофлоты $(\text{RO})_2\text{PS}_2\text{Me}$.

Неионогенные собиратели делятся на аполярные и гетерополярные. К аполярным относятся предельные углеводороды RCH_3 и их смеси, которые получают при переработке нефти. Применяются при флотации природногидрофобных минералов – уголь, графит, тальк, молибденит, сера, алмазы.

Полярно-аполярными неионогенными собирателями являются высшие спирты ROH , а также амиды карбоновых кислот RCONH_2 , фенолы, терпены, нафтенческие кислоты. Часто эти реагенты усиливают действие аполярных реагентов, имеют вспенивающие свойства, но некоторые токсичны. Применяются мало.

Лекция №11. (продолжение – механизм действия собирателей)

3. Сульфгидрильные собиратели

Сульфгидрильные собиратели являются наиболее эффективными и широко применяются при флотации сульфидных и некоторых окисленных руд цветных металлов. Сульфгидрильные собиратели относятся к ионогенным анионоактивным реагентам. В состав их солидофильной группы входит сульфгидрил –SH. Соединения, содержащие эту группу, образуют производные, в которых водород сульфгидрила замещен на атом металла.

К сульфгидрильным собирателям относятся ксантогенаты (ксантаты), аэрофлоты, меркаптаны и тиофенолы.

Ксантогенаты – это соли ксантогеновых кислот, являющихся производными угольной кислоты, в которой атом кислорода замещен атомом серы (рис. 11.1).



Рисунок 11.1.

При замене атома водорода в радикале на группы СН с разным количеством атомов С и Н получается гомологический ряд ксантогеновых кислот. Ксантогеновая – желтородящая (греч.), многие соли ее – ксантогенаты - желтого цвета. Это твердые кристаллические вещества, имеют характерный запах, не обладают пенообразующими свойствами, что позволяет регулировать их расходы в широких пределах без нарушения процесса пенообразования.

Более всего применяют ксантогенаты калия, хорошо растворимые в воде, что обеспечивает точную дозировку их в процессе, равномерное распределение в пульпе. Ксантогенаты неустойчивы в кислой среде, особенно при рН менее 5, при повышении температуры. Хранить их следует в прохладном месте, в сухом виде в закрытой таре. Устойчивость ксантогенатов тем выше, чем длиннее углеводородный радикал. Для флотации сульфидных руд характерна слабощелочная среда. Основные сульфидные минералы: сфалерит (цинковая обманка) ZnS, галенит PbS, англезит PbSO₄, ковелин CuS, борнит Cu₂S CuS FeS, халькопирит CuFeS₂, халькантит CuSO₄, пирит FeS₂, аргентит Ag₂S, прустит Ag₃AsS₃.

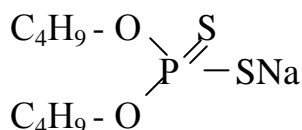


Аэрофлоты – органические производные дитиофосфорной кислоты. Их можно рассматривать как фосфорную кислоту, в которой два атома кислорода замещены двумя атомами серы, а два атома водорода – двумя углеводородными радикалами (рис. 11.2).

Рисунок 11.2.

В зависимости от строения углеводородного радикала дитиофосфорные кислоты образуют гомологический ряд и являются жидкими аэрофлотами. Наибольшее значение имели крезоловый и ксиленоловый аэрофлоты. Обладают некоторыми пенообразующими свойствами. Не применяются из-за токсичности.

Соли щелочных металлов дитиофосфорных кислот дают сухие аэрофлоты. Аэрофлоты применяют, когда необходимо получить сульфидные концентраты цветных металлов (ZnS, CuS, CuSO₄), по возможности свободные от черного металла – железа. По действию аэрофлоты слабее ксантогенатов, но более устойчивы в кислых средах, не окисляются в пульпе кислородом воздуха.



Чаще используется содовый бутиловый аэрофлот (рис. 11.3): два радикала R = C₄H₉, один атом водорода в сульфгидриле –SH заменен натрием –SNa. Порошок, растворимый в воде, флотирует сульфиды, пенообразующими свойствами не обладает.

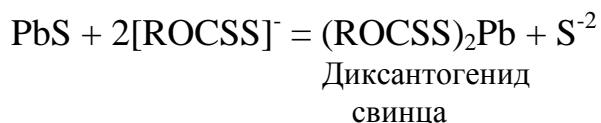
Рисунок 11.3.

Меркаптаны и тиофенолы имеют сильный стойкий и очень неприятный запах. В промышленности не применяются.

4. Механизм действия сульфгидрильных собирателей. Гипотеза Шведова

Все сульфгидрильные реагенты имеют общий механизм действия, который заключается в сульфидирующем действии на поверхность минерала сульфгидрилом. Основным механизмом взаимодействия является хемосорбция, т.е. закрепление происходит во внутренне обкладке ДЭС. Закрепление собирателя заменяет связи диполей воды с твердой фазой более устойчивыми, энергетически выгодными и прочными связями с молекулами реагента. Происходит образование ксантогената металла.

Д.А. Шведовым была разработана гипотеза взаимодействия. Поверхность свежеизмельченного неокисленного сульфидного минерала имеет свободные электроны. Поэтому на ней не может адсорбироваться отрицательно заряженный анион ксантогената. Но в пульпе сульфидные минералы быстро окисляются кислородом и на их поверхности образуются соединения, состав которых зависит от условий окисления. Например, на поверхности галенита PbS образуется пленка окислов различного состава: PbSO₄, PbS₂O₃, PbCO₃ или HPbO₂. При этом кислород связывает свободные электроны. Тогда анион ксантогената вытесняет с поверхности минерала ионы SO₄⁻², S₂O₃⁻², CO₃⁻² и адсорбируется с образованием более прочной связи с катионом минерала:



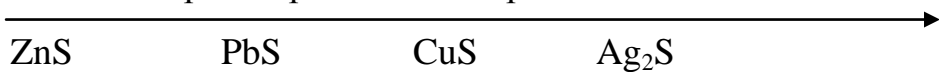
Присутствие на поверхности физически сорбированного диксантогенида - продукта окисления ксантогената – является необходимым условием для

химической адсорбции ксантогената. Таким образом, одновременно протекает физическая и химическая адсорбция.

При длительном действии кислорода на поверхности сульфидного минерала образуется толстая окисная пленка, которая ухудшает адсорбцию ксантогената и увеличивает его расход. Обычно расходы ксантогената составляют 30-100 г/т руды.

Диксаногенид имеет низкую растворимость. Наибольшей растворимостью обладают ксантогенаты щелочных металлов (K, Na), затем идут ксантаты щелочно-земельных металлов (Zn, Ca). Ксантогенаты тяжелых металлов малорастворимы (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+4}). Лучше флотируются ксантогенатами сульфиды тех минералов, на поверхности которых ксантогенаты образуют менее растворимые соединения. Таким образом, наблюдаются следующая закономерность:

Снижение растворимости поверхностных соединений ксантогенатов



Увеличение флотируемости минералов

Лекция № 12

Слои химических соединений на поверхности минерала. Гипотеза Шведова Влияние строения собирателя на его флотационную активность

Для дальнейшего понимания излагаемого материала необходимо вспомнить, что: сульфиды – производные сероводорода H_2S , сульфаты – производные серной кислоты H_2SO_4 , сульфиты – производные сернистой кислоты H_2SO_3 , сульфонаты – производные органических соединений HSO_3^- .

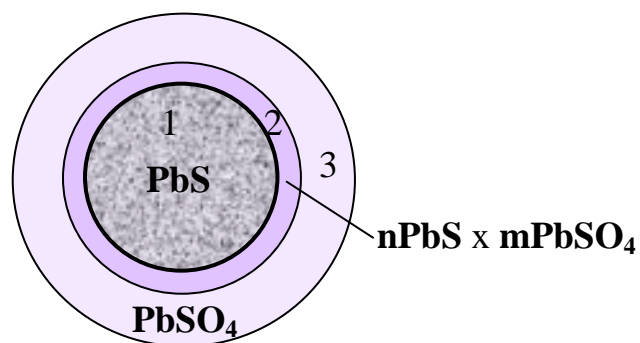


Рисунок 12.1.

По гипотезе Шведова сульфиды образуют с кислородом ряд соединений, названных им сульфидо-сульфатами (рис. 12.1). Например, на поверхности галенита PbS образуются соединения $nPbS \times mPbSO_4$, прочно связанные с решеткой минерала своей сульфидной группой (S^{2-}) и адсорбционно активные по отношению к собирателю благодаря своей сульфатной группе (SO_4^{2-}).

Неизменный сульфид свинца не взаимодействует с собирателем, а сульфат к этому взаимодействию способен. Существенным моментом в гипотезе Шведова является положение о том, что кислородсодержащие ионы сульфидоокисленных соединений прочно связаны с ионом металла в решетке минерала.

При глубоком, но неполном окислении сульфида, например PbS , образуются следующие слои соединений на поверхности частицы. Центральная зона 1 зерна является чистым сульфидом (рис. 12.1). Далее идет мономолекулярный слой 2 сульфидосульфата $nPbS \times mPbSO_4$. А на его поверхности – многомолекулярная (объемная) пленка 3 сульфата свинца $PbSO_4$. Отличие этих зон состоит в том, что в центральной зоне все ионы свинца связаны только с ионами серы S^{2-} . В сульфидосульфатном слое ионы свинца связаны с ионами сульфида S^{2-} и с ионами сульфата SO_4^{2-} . В наружном слое – только с ионами сульфата SO_4^{2-} .

При взаимодействии с ксантогенатом ионы полярной группы будут вытеснять сульфатные ионы из: 1) пленки сульфата свинца $PbSO_4$; 2) из монослоя сульфидосульфата. В первом случае образуется объемный ксантогенат свинца, который легко отслаивается и переходит в раствор. Во втором случае образуется сульфидоксантогенат свинца, который малорастворим и прочно связан с решеткой минерала.

Ксантогенат, потраченный на вытеснение сульфатных ионов из слоя 3, является чистой потерей реагента. Ксантогенат, потраченный на вытеснение сульфатных ионов из слоя сульфидосульфатов, приводит к гидрофобизации и флотации зерен сульфида.

Из гипотезы Шведова вытекает:

1. Небольшое окисление поверхности сульфидов необходимо для их флотации сульфгидрильными реагентами.

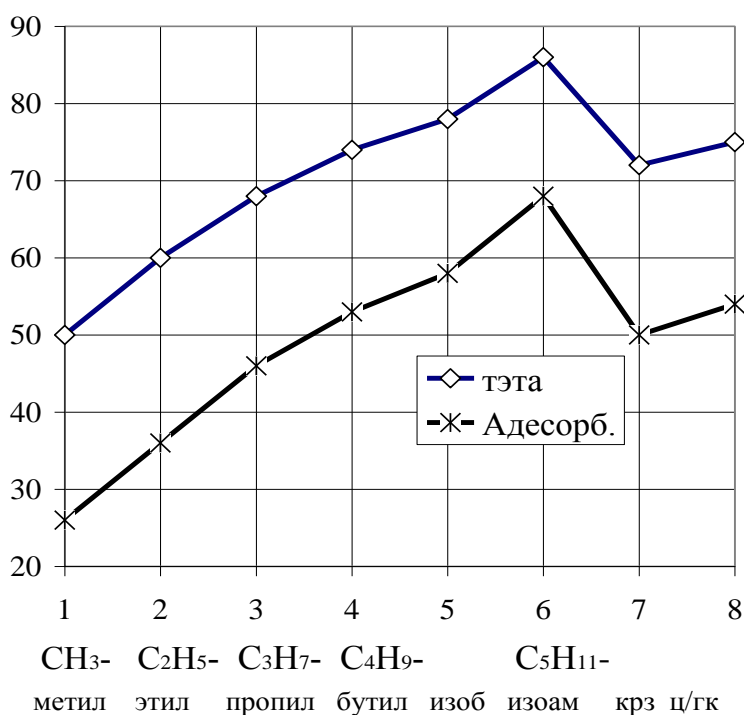
2. Чрезмерное окисление сульфидов вредно, т.к. приводит к повышенным расходам собирателя.

3. Взаимодействие сульфгидрильных реагентов с сульфидоокисленным поверхностным соединением является обменной хемосорбцией с образованием менее растворимого соединения. Именно образование малорастворимых соединений на поверхности минералов обеспечивает их гидрофобизацию.

По этой гипотезе необходимо предварительное осернение или сульфидизация поверхности ряда окисленных минералов для их успешной флотации. Для сульфидизации применяют сульфиды щелочных или щелочно-земельных металлов, например сернистый натрий Na_2S . При этом часть сульфатных ионов заменяются сульфидными.

Влияние строения собирателя на его флотационную активность

Энергия связи солидофильной группы собирателя решеткой минерала мало изменяется при увеличении длины углеводородного радикала. Поэтому эффективность гидрофобизирующего действия зависит только от свойств и особенностей углеводородных цепей реагентов в гомологическом ряду.



С увеличением длины углеводородной цепи уменьшается растворимость ксантогенатов, а их флотационная активность и гидрофобизирующее действие повышается. Однако, удельный прирост гидрофобности (на 1 атом углерода в цепи) уменьшается при увеличении числа атомов углерода (рис. 12.2). Свертывание углеводородной цепи в кольцо ослабляет гидрофобизирующее действие. Разветвление цепи (образование изомеров) при большом числе атомов углерода усиливает собирательную способность.

Рисунок 12.2.

Селективность действия собирателя снижается при увеличении длины цепи. Особенности строения углеводородных радикалов представлены ниже в виде таблицы.

Ксантогенат	Радикал	Строение углеводородной цепи
Метиловый	$-\text{CH}_3$	Открытая неразветвленная

Этиловый	$-C_2H_5$	
Пропиловый (нормальный)	$-C_3H_7$	
Бутиловый (нормальный)	$-C_4H_9$	
Изобутиловый	$-C_4H_9$	Открытая разветвленная
Изоамиловый	$-C_5H_{11}$	
Крезильовый	$-CH_3-C_6H_4$	Замкнутая
Циклогексиловый	$-C_6H_{11}$	

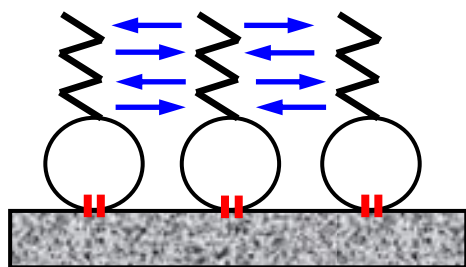


Рисунок 12.3.

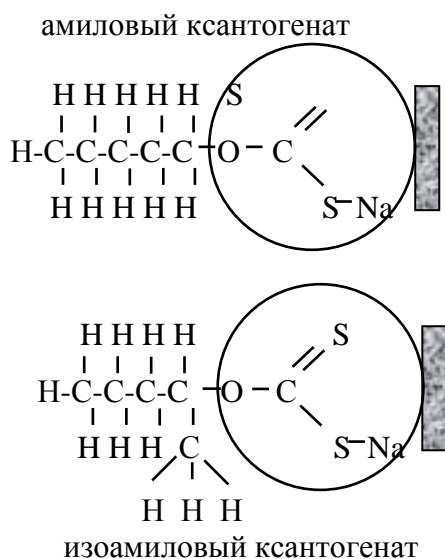


Рисунок 12.4

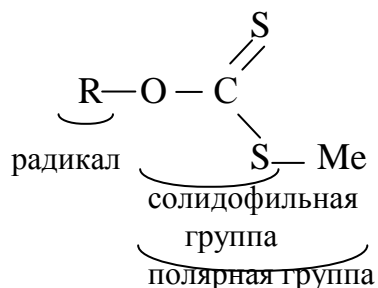


Рисунок 12.5.

В адсорбционных слоях между углеводородными цепями реагента возникает дисперсионное взаимодействие – притяжение (рис. 12.3). Энергия его увеличивается при увеличении длины углеводородного радикала, что способствует увеличению растворимости реагента.

Разветвление углеводородной цепи собирателя при переходе от нормального строения к изостроению двояко влияет на собирательное действие (рис. 12.4). Например, формулы амилового и изоамилового ксантогената одинаковые: $C_6H_{11}OCS_2Na$. С одной стороны изостроение снижает дисперсионное взаимодействие молекул реагента и увеличивает растворимость реагента и его соединений. Это вызвано тем, что при изостроении углеводородная цепь короче нормальной. Но эффективность изопропилового ксантогената выше.

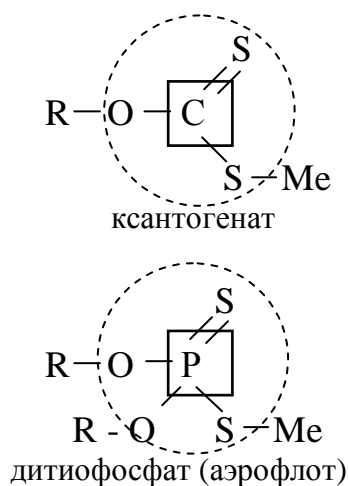
Это связано с тем, что его углеводородная цепь разветвляется близко от солидофильной группы (рис. 12.5). При адсорбции на минерале разветвление располагается в зоне устойчивых и наиболее правильно ориентированных гидратных слоев и разрушает их структуру в части, расположенной максимально близко к поверхности минерала и более всего препятствующих ее гидрофобизации.

Этот эффект перекрывает ухудшающее влияние повышенной растворимости поверхностных соединений.

Прочность закрепления собирателя зависит и от природы аниона решетки минерала.

Для собирательного действия реагента также важно, принадлежит его углеводородный радикал к жирному или ароматическому ряду. У жирного ряда углеводородный радикал открытый, у ароматического – циклический. Действие собирателей с циклическим радикалом, содержащим шесть атомов углерода, близко к действию собирателя с открытым радикалом и двумя атомами углерода.

Химическая связь и величина ее энергии зависят от состава и структуры солидофильной группы. Изменения в составе солидофильной группы дают различия в собирательном действии реагентов. Это связано с изменением энергии химической связи аниона собирателя с катионом решетки минерала. Например, введение второго атома серы в солидофильную группу ксантогената значительно усиливает его действие. Введение третьего атома серы также увеличивает собирательную способность, но гораздо меньше.



Существенное влияние на свойства собирателей имеет строение центрального ядра солидофильной группы (рис. 12.6). Например, фосфор в составе солидофильной группы дителиофосфатов имеет валентность, равную пяти. Поэтому он сильнее смещает электронное облако серы по направлению к центру молекулы. Кроме того, энергия связи серы с фосфором более сильная, чем с катионом решетки минерала. Растворимость поверхностных соединений в этом случае выше, чем у ксантогенатов. Углерод в солидофильной группе ксантогената имеет валентность равную четырем. Поэтому он меньше смещает электронное облако серы и связь серы с катионом решетки в этом случае сильнее, чем в молекуле дителиофосфата.

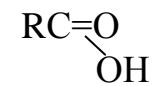
Рисунок 12.6.

Это обуславливает более сильные собирательные свойства ксантогенатов по сравнению с дителиофосфатами.

Лекция 13. Продолжение (Оксигидрильные собиратели)

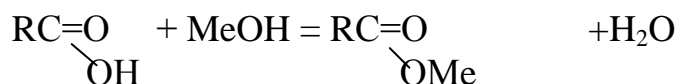
К оксигидрильным собирателям относятся производные угольной кислоты H_2CO_3 – карбоновые кислоты и их соли, а также производные серной H_2SO_4 и сернистой H_2SO_3 кислот – алкилсульфаты и алкилсульфонаты.

При замене в угольной кислоте H_2CO_3 группы OH на органический радикал получаем гомологический ряд карбоновых (жирных) кислот (рис. 13.1). При взаимодействии карбоновых кислот с основаниями получают соли, называемые мылами:



Карбоновые
кислоты

Рисунок 13.1.



Высокомолекулярные карбоновые кислоты и их мыла являются собирателями для многих минералов. Растворимость и флотационная активность карбоновых кислот зависит от длины углеводородного радикала – при ее увеличении снижается растворимость, но повышается флотационная активность. Собирательная способность мыл зависит от строения углеводородной цепи и наличия в ней двойных связей. Ненасыщенные жирные кислоты (имеют двойные связи) более сильные собиратели, чем насыщенные при равном числе атомов углерода в цепи. Широко применяется олеиновая кислота, которая является ненасыщенной и имеет одну двойную связь в середине углеводородной цепи: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Ей соответствует насыщенная кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеариновая.

Промышленной значение имеют также аналоги олеиновой кислоты с большим числом двойных связей: линолевая – две двойных связи $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, линоленовая – три двойных связи $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$.

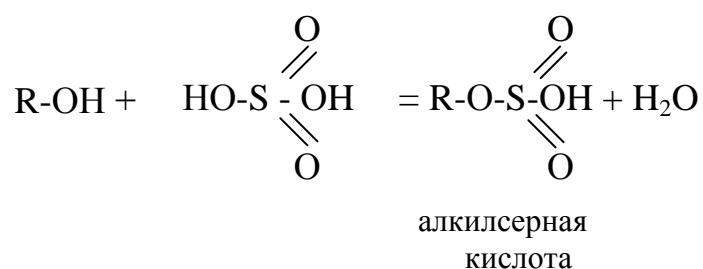
Жирные кислоты – хорошие собиратели для не содержащих кремнезем солей щелочноземельных металлов и карбонатов черных металлов: кальцита CaCO_3 , флюорита CaF_2 , шеелита CaWO_4 , апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Fe}, \text{Cl}, \text{OH})$, барита BaSO_4 , (витерита BaCO_3 , сидерита FeCO_3 , родохрозита MnCO_3).

Заменителями олеиновой кислоты в промышленности являются продукты различных производств, содержащие жирные кислоты: олеин, сульфатное мыло, талловое масло, нафтеновые кислоты, синтетические жирные кислоты СЖК, кубовые остатки синтетических жирных спиртов КОС, окисленные углеводороды, отходы масло-жировых и других химических производств.

Собиратели на основе жирных кислот менее селективны, чем ксантогенаты, поэтому для сульфидов применяются мало. Механизм закрепления – хемосорбционный. Образуют на поверхности минерала трудно растворимые мыла с ионами щелочноземельных и тяжелых металлов.

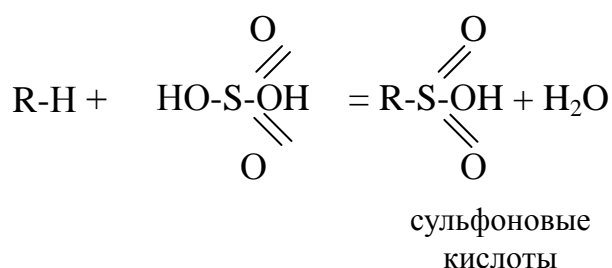
Собиратели этого типа чувствительны к рН среды, лучше работают в щелочной среде. Если флотацию нужно вести в кислой среде, то мыла используют в виде растворов в углеводородах или в смеси с другими ПАВ. Все жирнокислотные собиратели обладают свойствами сильных вспенивателей.

При взаимодействии серной кислоты H_2SO_4 и спирта получается алкилсерная кислота (сложный эфир серной кислоты):



Соли щелочных металлов алкилсерной кислоты называются алкилсульфатами и имеют общую формулу $\text{R-O-SO}_3\text{-Me}$.

При взаимодействии серной кислоты H_2SO_4 с углеводородами получаются сульфоновые кислоты.



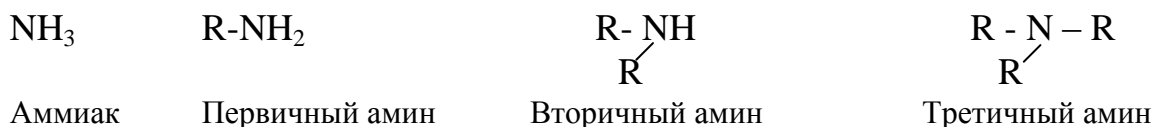
Соли щелочных металлов сульфоновых кислот называются алкилсульфонатами и имеют общую формулу $\text{R-O-SO}_2\text{-Me}$.

Алкилсульфаты и алкилсульфонаты являются анионными собирателями-вспенивателями, способными флотировать несulfидные минералы. Обладают также моющими свойствами и входят в состав многих стиральных порошков. Эти собиратели лучше сохраняют свою активность в жесткой воде, чем карбоновые кислоты. Основные реагенты: алкилсульфаты «Новость» - смесь с углеводородными радикалами $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$., алкилсульфаты вторичных высших спиртов ($\text{C}_{11}\text{-C}_{20}$), сульфонол НП ($\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$.), сульфированные нефтепродукты: сульфированный керосин, реагент ОРС – смеси с углеводородами.

Механизм действия - хемосорбция. На поверхности минерала образуют труднорастворимые соединения с катионом решетки. Селективность флотации достигается подбором pH. Особенностью реагентов этой группы является нечувствительность к жесткости воды, лучшая растворимость по сравнению с жирными кислотами, особенно в кислых средах.

Лекция № 14 Продолжение (Катионные собиратели)

К катионным собирателям относятся органические поверхностно-активные вещества, у которых при диссоциации в воде гидрофобный углеводородный радикал становится положительно заряженным ионом – катионом. Основными реагентами являются жирные амины и их солянокислые и уксуснокислые соли. Амины можно рассматривать как производные аммиака:



В воде амины диссоциируют:



Степень диссоциации аминов и растворимость прямо пропорционально зависит от концентрации водородных ионов рН. Амины, в радикале которых 6-8 атомов углеводорода в воде нерастворимы. Поэтому при флотации используют их соли, полученные с соляной или уксусной кислотой.

В промышленности применяются:

- катионный реагент АНП (амины из нитропарафинов) – смесь аминов изостроения, содержащих 14 атомов углерода.

- Амины на основе высших жирных кислот

Из всего рассмотренного выше вытекают требования к ионогенным собирателям:

1. Молекулы собирателя должны быть гетерополярными
2. Солидофильная группа должна обеспечивать прочное и избирательное закрепление реагента на поверхности флотируемого минерала
3. Аполярный радикал должен иметь длину, обеспечивающую достаточное собирательное действие. Большая длина радикала снижает растворимость реагента, избирательность его действия, увеличивает стоимость реагента.
4. Собиратель должен быть нетоксичным, хорошо растворимым в воде, иметь стабильный состав, быть доступным и экономически выгодным.

Сильные реагенты следует применять только тогда, когда более слабые хороших результатов не дают. Например, при флотации труднофлотируемых минералов, при наличии в пульпе подавителей, для перевода в пену крупных зерен или сростков и свободных благородных металлов, при флотации окисленных руд тяжелых металлов, содержащих благородные металлы, при флотации сульфидов без предварительного сульфидирования. Химическая активность собирателя особенно четко проявляется при флотации в трудных условиях — в присутствии подавителя. Из подавителей наиболее подходящим оказался ион гидроксидов OH^- .

Общие положения в механизме действия ионогенных собирателей следующие.

Появление гидрофобных радикалов собирателя в зоне расположения гидратных слоев приводит к снижению их устойчивости. Происходит скачкообразное уменьшение их толщины, образование трехфазного периметра смачивания, снижение времени индукции в десятки тысяч раз, увеличение прочности прилипания к пузырькам.

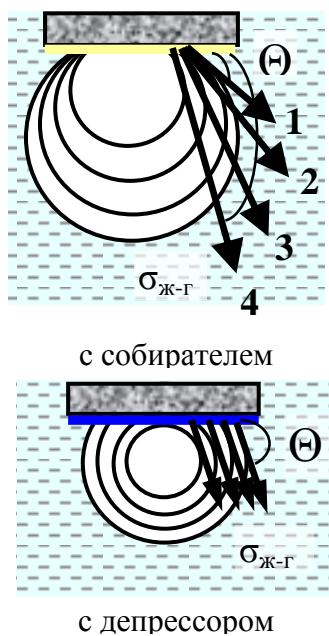


Рисунок 14.1

Эксперименты по откачиванию воздуха из пузырька, закрепившегося на минеральной поверхности, показали следующее (рис. 14.1). Из-за резкого увеличения гистерезиса смачивания при наличии собирателя объем пузырька уменьшается, но трехфазный периметр при этом не перемещается. Вектор поверхностного натяжения как бы поворачивается на некоторый угол. Краевой угол смачивания увеличивается от момента 1 к моменту 4. Если на поверхности присутствует депрессор, то гидратированность поверхности увеличивается, гистерезис смачивания минимален. Трехфазный периметр смачивания не закрепляется на поверхности минерала и при откачивании воздуха пузырек свободно перемещается по поверхности. Вектор поверхностного натяжения остается параллельным самому себе, угол смачивания не увеличивается и является постоянным.

Хемосорбция реагента происходит, если связь между катионами минерала и анионами собирателя более прочная, чем связь катионов минерала с диполями воды. При этом в зависимости от состояния поверхности минерала электроны могут переходить от аниона собирателя к катиону минерала или наоборот: от катиона минерала к аниону реагента. Энергия этой связи косвенно определяется по растворимости соединения, образованного анионом реагента и катионом минерала. Растворимость ксантогенатов в воде изменяется в широком диапазоне в зависимости от длины радикала и от металла в составе полярной группы. Чем длиннее радикал, тем хуже растворимость.

Гидрофобизация химически сорбирующимся собирателем возможна при следующем условии. Снижение свободной энергии системы минерал-реагент, которое возникает при насыщении не скомпенсированных химических связей на поверхности минерала при присоединении собирателя, должно превышать ее увеличение, вызванное ориентацией углеводородных радикалов в водную фазу.

Установлено, что для флотации минерала достаточно иметь на поверхности плотность слоя ксантогената в пределах 15-20% от условного мономолекулярного слоя. Повышение плотности слоя более 30-40% не сопровождается увеличением гидрофобности минерала. Собиратель образует на поверхности минерала островные покрытия, плотность которых значительно больше средней плотности слоев.

Лекция № 15

5. Аполярные реагенты и механизм их действия
6. Влияние различных факторов на действие всех собирателей
7. Совместное действие собирателей разных типов

Считают, что закрепление аполярных реагентов происходит в две стадии, варианты которых 1 и 2 показаны на рис. 15.1.

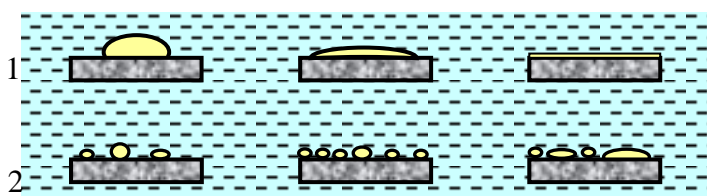


Рисунок 15.1.

На I стадии закрепляется одна или несколько капель неполярной жидкости на твердой поверхности, что аналогично закреплению пузырька воздуха. На второй стадии капля растекается.

Условие равновесия капли аполярного реагента на твердой поверхности без учета гистерезиса смачивания выражается из уравнения Давидова-Неймана:

$$\sigma_{т-ж} - \sigma_{т-реагент} = \sigma_{реагент-ж} \cos \Theta_{реагент-т}.$$

Работа адгезии между маслом и твердой поверхностью равна величине изменения свободной энергии системы при отрыве капли от поверхности:

$$A_{р-т} = \sigma_{р-ж} + \sigma_{т-ж} - \sigma_{т-р} = \sigma_{р-ж} - \sigma_{р-ж} \cos \Theta_{р-т} = \sigma_{р-ж} (1 - \cos \Theta_{р-т}).$$

Адгезионное натяжение аполярного реагента равно:

$$m = A_{р-т} - \sigma_{р-ж} = \sigma_{т-ж} - \sigma_{т-р} = \sigma_{р-ж} \cos \Theta_{р-т}.$$

Из соотношения следует, что для растекания капли масла (увеличения m) необходимо, чтобы краевой угол смачивания реагентом твердой поверхности был как можно меньше (реагент лучше смачивал минерал), а поверхностное натяжение на границе реагент-жидкость было как можно больше.

Адсорбция аполярных реагентов на поверхности минерала является физической.

Гидрофобизирующий эффект для аполярных реагентов зависит прежде всего от их вязкости. Вязкость характеризует силу сопротивления жидкости сдвигу, которая возникает при относительном движении двух смежных слоев жидкости. Вязкость растет в гомологическом ряду с увеличением числа атомов углерода и появлением разветвления углеводородной цепи. Чем сильнее притяжение молекул углеводорода друг к другу, тем больше вязкость. При этом возникают силы такой же природы, как и при взаимодействии с поверхностью минерала. Молекулы аполярного реагента, расположенные в непосредственной близости к решетке минерала, одновременно взаимодействуют с ней и со следующим соседним слоем своих молекул. Энергия этого взаимодействия примерно одинакова. Отсюда

следует, что чем выше энергия взаимодействия молекул углеводорода между собой и выше их вязкость, тем больше энергия их взаимодействия с решеткой минерала.

С увеличением вязкости реагентов увеличивается и работа адгезии к поверхности твердой фазы. При одной и той же вязкости работа адгезии зависит от величины дипольного момента молекулы аполярного реагента, от структуры реагента и его поляризуемости. Поляризуемость углеводорода связана с его структурой и поляризующим действием на молекулы реагента решетки минерала. Это действие особенно заметно у минералов с преобладанием ионных связей. Отсюда вытекает, что углеводородные масла имеют способность к адгезии на поверхности окисленных минералов. Хотя для флотации окисленных минералов эти реагенты длительное время не применялись.

Чем больше дипольный момент молекулы, тем ниже эффект гидрофобизации. Это связано с повышенной активностью молекул углеводорода к воде.

Влияние структуры собирателя: лучшей гидрофобизирующей способностью обладают ароматические углеводороды.

Исследованиями установлено, что аполярные реагенты при закреплении частицы на пузырьках формируют каемку реагента вдоль трехфазного периметра контакта, увеличивая тем самым прочность закрепления.

Аполярные жидкости также образуют граничные слои у поверхности минерала. В пограничном слое структура углеводорода более упорядочена по сравнению с удаленными от минерала слоями. Особенно это характерно для минералов с ионной решеткой и при значительной доле ионной связи в ней.

Конечный результат образования пленки аполярного реагента зависит от гидратированности поверхности минерала. Поэтому особое значение имеет предварительная обработка ее ПАВ, которые снижают гидратированность поверхности.

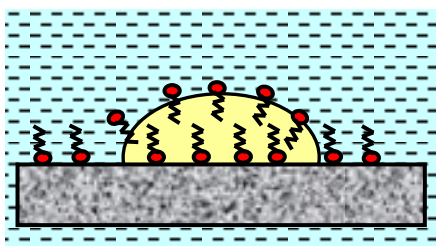


Рисунок 15.2.

Если в составе аполярного собирателя есть поверхностно-активные вещества, то их молекулы адсорбируются на поверхности раздела «аполярный реагент-вода» (рис. 15.2). При этом углеводородные группы направлены в среду аполярного реагента, а полярные – в сторону воды.

Молекулы ПАВ снижают разность полярностей между поверхностью минерала и аполярного собирателя и облегчают его закрепление на минерале.

Влияние различных факторов на действие собирателей

Концентрация собирателя влияет на скорость взаимодействия с минералом и скорость формирования адсорбционного слоя реагента до определенного предела. Скорость взаимодействия реагента увеличивается при повышении его концентрации в растворе.

Конечное значение краевого угла смачивания достигается тем быстрее, чем короче углеводородный радикал и чем выше концентрация реагента.

Для обеспечения эффективности действия собирателя важно подобрать время его контакта с пульпой и место загрузки реагента в процесс. Это зависит от свойств руды и реагента. Действие собирателя на свежие грани минерала достигается загрузкой реагента в мельницу. Для длительного контакта реагентов используют контактные чаны, объем и число которых выбирается по времени контакта реагента с пульпой. Для быстродействующих собирателей подачу осуществляют в камеру машины. Используют дробную подачу – в несколько приемов, и единовременную. Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки в зависимости от условий ведения процесса, свойств руды и реагентов.

Избыток собирателя нежелателен, т.к. нарушается селективность процесса. При этом воздушные пузырьки перегружаются минеральными частицами, ход процесса флотации нарушается. Кроме того, в пену могут увлекаться породные частицы. У сульфидных минералов мелкие частицы окисляются более интенсивно, чем крупные. Образующиеся продукты окисления переходят в раствор в большем количестве и забирают на себя часть реагента, что требует повышения расхода собирателя. Кроме того, поглощение минералами продуктов окисления ведет к сглаживанию их природных физико-химических различий, что снижает селективность их разделения.

Температура пульпы не оказывает значительного влияния на процесс. Однако, при ее повышении улучшаются показатели и снижается расход реагента в случае применения малорастворимых в воде или медленно взаимодействующих собирателей.

Совместное действие собирателей

Исследования и практика флотации показали, что совместное применение собирателей увеличивает скорость флотации, повышает извлечение минерала в пенный продукт, снижает расход реагентов по сравнению с их применением по отдельности. В сочетании могут применяться: 1. этиловый и амиловый ксантогенаты. Здесь одинаковые солидофильные группы, но разная длина углеводородного радикала. 2. Этиловый и амиловый ксантогенаты с изопропилдитиофосфатом. Здесь разные солидофильные группы и разная длина углеводородных цепей, наличие изостроения цепи. 3. Олеат натрия и бутиловый ксантогенат. Эти собиратели резко отличаются по составу и свойствам.

Смеси слабого (этилового) и сильного (амилового) ксантогената дают более высокие результаты, чем при использовании одного сильного собирателя. Анионы разных собирателей закрепляются на энергетически неоднородной поверхности минерала в местах, наиболее оптимальных для каждого из реагентов. Происходит увеличение общей плотности адсорбционного слоя более быстрая гидрофобизация минерала. Еще более высокие результаты по извлечению дает вариант 3.

Целесообразно применение аполярных масел вместе с гетерополярными собирателями.

Лекция № 16 Реагенты-регуляторы

1. Механизм действия реагентов-депрессоров
2. Депрессоры:
 - 2.1. Цианиды
 - 2.2. Цинковый купорос
 - 2.3. Сернистый натрий
 - 2.4. Жидкое стекло
 - 2.5. Другие

Реагенты-регуляторы применяют для изменения флотуемости минералов путем регулирования действия собирателей на их поверхность. Реагенты-регуляторы делят на депрессоры, активаторы и регуляторы среды.

Депрессоры препятствуют адсорбции собирателей и повышают гидрофильность поверхности минералов. Депрессоры имеют большое значение при селективной флотации минералов с близкими свойствами, т.е. когда надо выделить отдельно каждый минерал в свой концентрат.

Все применяемые в настоящее время депрессоры являются неорганическими соединениями – кислотами, щелочами, солями. Механизм депрессирующего действия может быть различным. При этом происходит изменение состава поверхностного слоя минерала в ходе химической реакции. Варианты взаимодействия следующие: 1) образование поверхностного соединения с участием ионов депрессора, 2) внедрение ионов депрессора в решетку минерала в результате ионного обмена (возможно образование пленок), 3) адсорбция ионов депрессора во внешнюю обкладку ДЭС с изменением величины заряда поверхности.

Основные механизмы действия депрессоров показаны на рис. 16.1.

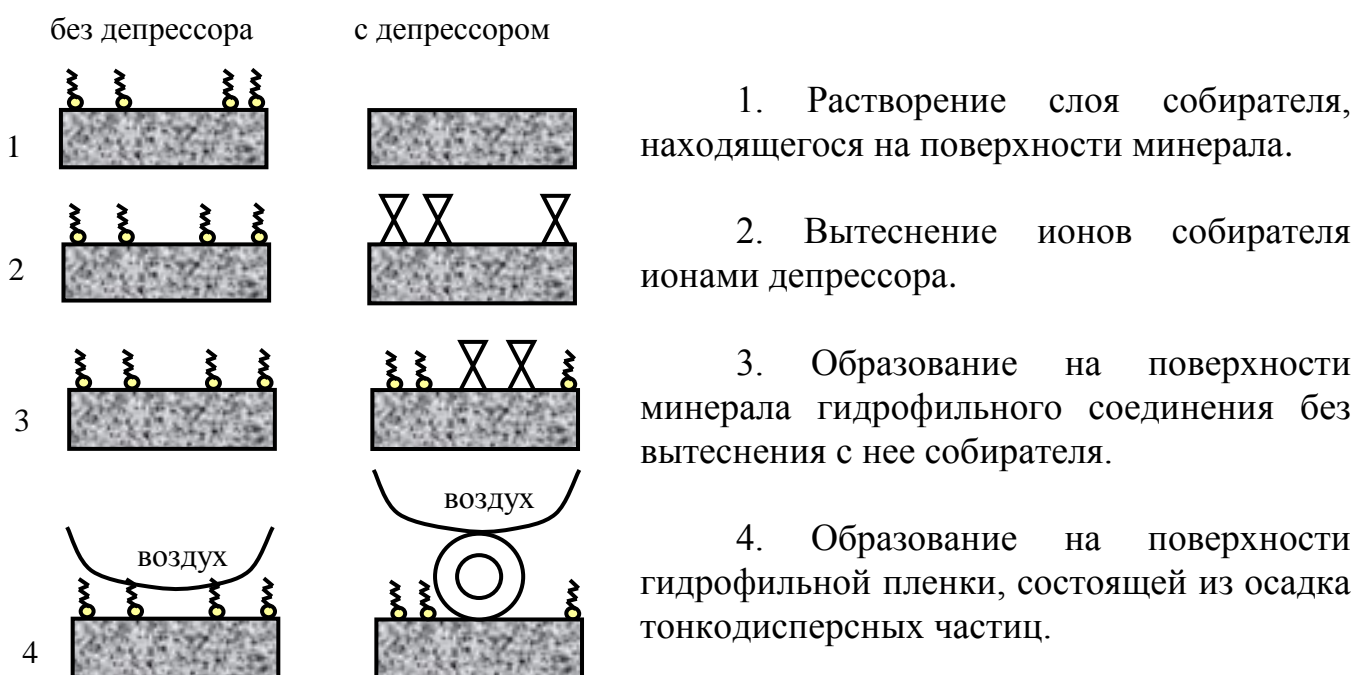


Рисунок 16.1.

По первому механизму сформировавшийся гидрофобный слой собирателя на поверхности растворяется в присутствии депрессора и создаются условия, препятствующие его образованию. При этом обнажается гидрофильная поверхность минерала и его флотация прекращается. Пример: депрессирование цианидами сульфидов меди.

По второму механизму ионы депрессора образуют с ионами минерала трудно растворимое гидрофильное соединение (пленка, осадок). Пример: депрессия сернистым натрием галенита и других сульфидов. При перемешивании коллективного концентрата сульфидов с раствором сернистого натрия Na_2S ионы собирателя переходят в раствор, а сульфидные ионы – из раствора на поверхность минерала.

По третьему механизму на участках поверхности, не занятых собирателем, депрессор образует с ионами минерала гидрофильное соединение. Средняя гидрофобность минерала снижается и флотация ухудшается. Пример: депрессия хромпиком (двуххромовокислый калий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) галенита.

По четвертому механизму тонкодисперсные частицы закрепляются на участках, где нет собирателя. Размер этих коллоидных частиц много больше, чем ионов собирателя. Контакт слоя собирателя и поверхности пузырька нарушается. Пример: депрессия сфалерита серноокислым цинком в присутствии соды.

Наиболее широко применяют цианиды, цинковый купорос, сернистый натрий, жидкое стекло, бихроматы, щелочи, органические соединения.

Цианиды – соли синильной кислоты – депрессоры для пирита, сфалерита, минералов меди, серебра, ртути, никеля. Применяются цианистый натрий NaCN или цианистый калий KCN при селективной флотации медно-цинковых, свинцово-цинковых, медно-молибденовых руд. Хорошо растворяются в воде. Гидролизуются в воде с выделением цианистого водорода, который является очень сильным ядом. Поэтому применяются только в щелочных средах, где не происходит их гидролиз. Недостатки: высокая токсичность, высокая стоимость, растворяют золото, присутствующее в рудах, необходимость глубокой нейтрализации сбросовых вод. Применение других менее опасных реагентов не дает такого высокого эффекта, который достигается при их использовании. В основе депрессирующего действия лежит их способность образовывать труднорастворимые комплексные соединения с металлами.

Цинковый купорос $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – применяется для депрессии сфалерита самостоятельно или в сочетании с цианидом. Цинковый купорос в нейтральной и щелочной средах образует осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, в присутствии соды – осадок ZnCO_3 . Осадок налипает на поверхность минерала и депрессирует его. При использовании вместе с цианидом усиливает его депрессирующее действие образованием труднорастворимого цианида цинка $\text{Zn}(\text{CN})_2$. Эта соль осаждается на поверхности минерала, гидрофилизует ее и закрывает к ней доступ собирателя.

Сернистый натрий Na_2S применяют при флотации сульфидных и несulfидных минералов как активатор, депрессор, сульфидизатор, десорбент собирателей, регулятор pH пульпы. В воде подвергается гидролизу и создает сильную щелочную среду. В зависимости от pH среды в пульпе могут

присутствовать H_2S , HS^{-1} , S^{-2} , оказывающие сильное действие на минералы. Сернистые S^{-2} и гидросернистые HS^{-1} ионы адсорбируются на поверхности сульфида, в результате чего она приобретает значительный отрицательный заряд. Поэтому не могут адсорбироваться анионы собирателя. Кроме того десорбируется уже закрепившийся собиратель. Эти ионы препятствуют активизирующему действию кислорода, вытесняют с поверхности другие ионы.

Жидкое стекло $(\text{SiO}_2)_m (\text{Na}_2\text{O})_n$ – растворимый в воде стекловидный сплав из щелочных силикатов и кремнезема. Отношение m/n называется модулем жидкого стекла. Применяется как депрессор кварца и силикатов при флотации кальцита и флюорита. В пульпе образует сильногидратированные мицеллы кремневой кислоты, которые закрепляются на поверхности минералов в виде коллоидных осадков и гидратируют ее. Также ионы HSiO_3^{-1} , SiO_3^{-2} , OH^{-1} могут вытеснять анионы собирателя, или закрепляться без их вытеснения.

Бихроматы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – депрессоры галенита. Депрессируют по третьему механизму, при высоких концентрациях – по второму. Хроматные ионы вытесняют ионы SO_4^{-2} с поверхности галенита, при высоких концентрациях – и ионы ксантогената. Образуется труднорастворимый хромат свинца. Применяют при разделении свинцово-медных сульфидных концентратов. Применение бихроматов имеет ряд технологических недостатков (потери меди в свинцовом концентрате и др.).

Щелочи – известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашеная) и кальцинированную соду Na_2CO_3 - применяют для депрессии минералов, содержащих железо. Могут депрессировать галенит, и при высоких концентрациях – все сульфиды. Используют при разделении сульфидов меди и железа, активированного сфалерита и сульфидов железа. Механизм действия – второй – вытеснение ионов собирателя с поверхности.

Органические депрессоры действуют по второму или четвертому механизму. Депрессируют силикаты, окислы железа. Делятся на 4 класса:

1. неионогенные – полимеры, содержащие неионогенные полярные группы OH , CO (крахмал, целлюлоза и др.); прочно закрепляются на поверхности полярными группами - водородная связь.

2. анионные полимеры, содержащие анионные полярные группы COOH -, $-\text{SO}_3\text{H}$ (карбоксиметилцеллюлозв КМЦ); закрепляются полярными группами – химическая связь.

3. катионные – полимеры, содержащие катионные полярные группы – NH_2 , $=\text{NH}$ (поливиниламин); слабо закрепляются на поверхности – водородная и химическая связь.

4. амфотерные – полимеры, содержащие анионные и катионные полярные группы (гидролизированный полиакриламид, казеин); слабо закрепляются на поверхности - водородная и химическая связь.

Лекция № 17 Продолжение

1. Факторы, влияющие на действие депрессоров.
2. Реагенты-активаторы
3. Регуляторы среды
4. Пептизаторы

1. Депрессирующее действие реагентов зависит от типа и концентрации собирателя и от ионного состава пульпы. Реагент, который обладает депрессирующим действием при анионном собирателе, как правило не оказывает такого же действия при катионном собирателе. С увеличением концентрации собирателя депрессирующее действие депрессора уменьшается и наоборот.

Многие депрессоры подвергаются гидролизу в воде, поэтому их действие зависит от концентрации водородных H^+ и гидроксильных OH^- ионов в пульпе. Минералы, содержащие металлы, гидраты окиси которых являются трудно растворимыми соединениями (Fe), уже депрессируются ионами OH^- пульпы, вытесняющими собиратель с твердой поверхности.

Для сульфидных минералов существуют критические значения рН пульпы, выше которых начинается депрессия из-за вытеснения ионов собирателя гидроксильными ионами. Эти значения рН зависят от типа собирателя, его концентрации в растворе и от температуры пульпы.

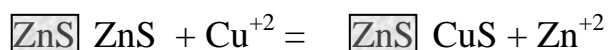
2. Термины активатор и депрессор являются условными, т.к. один и тот же реагент-регулятор по отношению к разным минералам может быть и активатором и депрессором. Например, сернистый натрий активирует флотацию окисленных минералов цветных металлов, а по отношению к сульфидным минералам является депрессором. Кроме того, в зависимости от условий применения один и тот же регулятор может быть как активатором, так и депрессором. Все тот же сернистый натрий активирует окисленные минералы при низких концентрациях в пульпе. И может проявить депрессирующее действие при увеличении концентрации до определенного значения.

К регуляторам активирующего действия относятся: 1) водорастворимые соли тяжелых металлов (для сфалерита ZnS , пирита, кварца), 2) водорастворимые соли щелочноземельных металлов (для кварца и несульфидных минералов), 3) водорастворимые сульфиды - сернистый натрий (для окисленных руд цветных металлов - церуссита $PbCO_3$, малахита $CuCO_3$), 4) кислород (для сульфидных и несульфидных минералов).

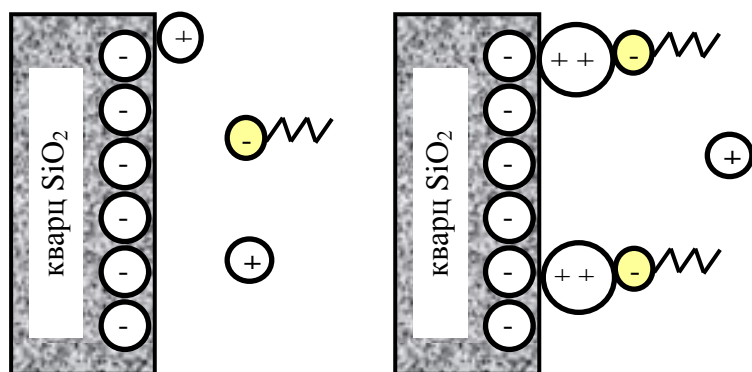
Активаторы способствуют закреплению собирателя на поверхности активируемого минерала. Необходимо, чтобы действие активатора было селективным и временным, т.е. могло быть прекращено добавкой депрессора.

Основные механизмы активации: 1 – образование активирующего поверхностного соединения, 2 – растворение с поверхности депрессирующего слоя.

Механизм 1: активация сфалерита растворимыми солями меди



Пример: Активация кварца катионами двухвалентных тяжелых металлов (рис. 17.1). Кварц не флотирует с олеиновой кислотой, т.к. не содержит катионов, дающих труднорастворимые мыла. Собиратель адсорбируется на чистом кварце, но прочность этой связи небольшая. После активации кварц флотирует с олеиновой кислотой. Для объяснения выдвинуто две гипотезы. Одна предполагает электростатическое взаимодействие, вторая – химическое.

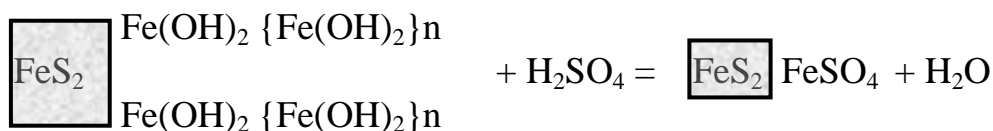


Кварц до активации(слева) и после (справа)

Рисунок 17.1.

По первой гипотезе (рис. 17.1) анионы олеиновой кислоты отталкиваются отрицательно заряженной поверхностью кварца и беспорядочно располагаются во внешней обкладке ДЭС. При введении многовалентных ионов (Ca^{+2}) анионы собирателя образуют с ними ассоциаты, а затем - строго ориентированный слой на поверхности кварца.

Механизм 2: активация пирита серной кислотой. В пульпе на поверхности пирита образуются пленки гидратов железа. При добавлении серной кислоты эти пленки растворяются и на поверхности образуются сульфидосульфаты.



Растворимость этого соединения выше, чем у сульфидоксантогената железа. Поэтому ксантогенатные ионы будут вытеснять сульфатные из поверхностного слоя.

Применяют медный купорос, сульфидизаторы (сернистые и гидросернистые соединения, серную кислоту, цианиды, кислород.

3. Регуляторы среды влияют на флотируемость минералов косвенным путем, изменяя ионный состав пульпы. Их функции: регулирование pH, удаление из пульпы нежелательных ионов, регулирование пептизации шламов. Влияние pH было рассмотрено выше. Для создания щелочной среды используют известь и соду, реже – едкий натр. Кислая среда создается добавлением серной кислоты.

Сода (и известь), кроме создания щелочной среды, способствует удалению из пульпы нежелательных ионов жесткости и ионов тяжелых металлов, которые активируют породу и связывают собиратель в нерастворимые соединения, что увеличивает его расход. Нежелательными являются также ионы, депрессирующие те минералы, которые в данной операции необходимо флотировать. Например, избыток ионов серы при флотации сульфидов. Или ионы, активирующие те минералы, которые в данной операции необходимо депрессировать. Например,

ионы меди при свинцовой флотации свинцово-цинковых руд, которые активируют сфалерит.

4. В практике флотации часто возникает необходимость устранения вредного влияния шламов – тонокодисперсных частиц путем их пептизации. Эти частицы налипают на поверхность флотируемых минералов или на поверхность воздушных пузырьков и препятствуют непосредственному их контакту. Для борьбы с этим явлением используют: 1) диспергацию шламов путем дополнительной гидрофизации их поверхности (жидкое стекло и др.) 2) агрегацию шламовых частиц высокомолекулярными органическими соединениями - флокулянтами (крахмал, полиакриламид, полимеры).

Лекция № 18. Пенообразование. Реагенты-вспениватели.

1. Процесс пенообразования и крупность пузырьков
2. Свойства вспенивателей.
3. Механизм действия вспенивателей.
4. Реагенты, применяемые в промышленности

Воздушные пузырьки являются основным «транспортом» для переноса в пену частиц флотируемого минерала. Для эффективного ведения процесса необходима большая поверхность раздела газ-жидкость. Величина ее определяется количеством воздуха, проходящего через флотационную камеру в единицу времени, и крупностью пузырьков. При одном и том же количестве воздуха поверхность раздела тем больше, чем мельче пузырьки.

Уменьшение крупности пузырьков ограничивают 2 условия: 1) плотность нагруженного частицами пузырька должна быть меньше плотности пульпы для обеспечения его всплывания; 2) пузырек должен всплывать с определенной скоростью. Оптимальная скорость всплывания пузырьков 5-15 см/с.

При большой крупности пузырьков уменьшается поверхность раздела газ-жидкость, снижается скорость флотации – скорость выведения минерала в пену. Крупные пузырьки быстро всплывают, время их нахождения в камере невелико. Они имеют большую подъемную силу, но малоэффективны. Мелкие пузырьки находятся в пульпе дольше, сильнее минерализуются, что дополнительно снижает скорость их всплывания. Но при низкой скорости они не успевают попасть в пену и выносятся потоком пульпы в следующую камеру машины и далее в хвосты. Оптимальная крупность пузырьков 0.6-1.2 мм.

Очень мелкие пузырьки, закрепляясь на частицах, дополнительно их гидрофобизируют. Флотация «активированных» пузырьками частиц идет быстрее. Поэтому в пульпе должны находиться как очень мелкие пузырьки (для активации), так и крупные (для транспортирования). Наибольшее число пузырьков имеют размер 0.6-0.8 мм.

Вспениватели создают условия для пенообразования путем снижения свободной поверхностной энергии на границе раздела жидкость-газ, т.е. снижения поверхностного натяжения. Таким образом снижаются затраты энергии, необходимой для образования новой поверхности раздела фаз в виде воздушных пузырьков.

Вспениватели должны обладать достаточной поверхностной активностью p , которая определяется как отношение между изменением свободной поверхностной энергии и изменением концентрации вспенивателя в растворе:

$$p = d\sigma / dC .$$

Графически (рис. 18.1) поверхностная активность выражается тангенсом угла наклона кривой $\sigma = f(C)$.

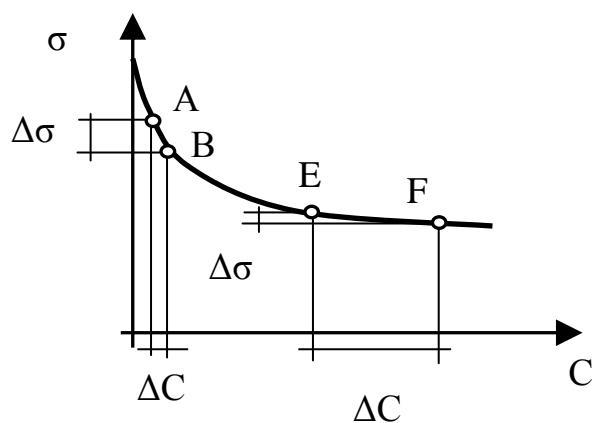


Рисунок 18.1.

Из рисунка видно, что при увеличении концентрации C значение σ уменьшается (участок EF). При низких концентрациях на кривой имеется отрезок AB , на котором угол наклона кривой изменяется мало и поверхностная активность остается практически постоянной. Это значение принимается за меру поверхностной активности данного вспенивателя.

Поверхностная активность зависит от рода полярной группы, числа, длины и строения углеводородной цепи в молекуле. Для веществ одного гомологического ряда поверхностная активность увеличивается примерно в 3 раза при увеличении длины углеводородной цепи на одну группу $=CH_2$. Но растворимость вспенивателей при этом уменьшается во столько же раз. Эти зависимости носят название правила Траубе (по отношению к поверхностной активности, по отношению к растворимости).

ПАВ с низким числом групп $=CH_2$ хорошо растворяются, но имеют низкую поверхностную активность и слабые пенообразующие свойства. По этим причинам используемые на практике реагенты содержат обычно 5-12 атомов углерода в цепи.

Желательно, чтобы вспенивателя не были ионогенными. Это связано с тем, что вспениватели, которые имеют ионизирующиеся полярные группы, обладают и собирательными свойствами, что затрудняет селективное ведение процесса флотации и дозировку реагентов. Кроме того изменение рН среды сильно влияет на вспенивающую способность таких вспенивателей.

Основные полярные группы неионогенных вспенивателей:

-ОН	-O-	-C=O \ O -	-C=O \ H	=C=O
Гидроксильная	Эфирная	Альдегидная	Альдегидная	Кетонная
	(простая)	(сложная)		

Углеводородные радикалы могут быть нормального, изо- или циклического строения. Влияние строения полярных групп и радикалов на свойства вспенивателей изучено еще недостаточно.

Снижение поверхностного натяжения облегчает образование новой поверхности раздела этих фаз – воздушных пузырьков (см. лекция № 8 «Реагенты и способы их закрепления»). Назначение вспенивателей: 1) уменьшение коалесценции (слияния) воздушных пузырьков, 2) снижение скорости всплывания пузырьков, 3) повышение скорости и прочности прилипания частиц к пузырькам, 4) увеличение прочности пены.

При столкновении в камере машины пузырьки могут сливаться в более крупные. При этом общая площадь поверхности раздела газ-жидкость уменьшается,

запас свободной энергии системы падает. Вспениватели, адсорбируясь на поверхности жидкость-газ, образуют ориентированный слой молекул, полярные концы которых гидратируются молекулами воды. Этот гидратированный слой делает оболочку пузырьков более прочной и эластичной, препятствует их слиянию и позволяет сохранить в пульпе более мелкие пузырьки.

Экспериментально установлено, что пузырьки диаметром 0.6-2 мм в чистой воде всплывают быстрее, чем в присутствии вспенивателя. При добавлении вспенивателя пузырьки становятся более жесткими, лучше сохраняют сферическую форму, которая не является хорошо обтекаемой.

В присутствии вспенивателя увеличивается скорость и прочность прилипания частиц к пузырькам. Это связано со следующими факторами:

1). Молекулы некоторых вспенивателей при определенных условиях могут закрепляться на поверхности частиц (уголь, сера) своей полярной группой, как и собиратель. 2). Молекулы вспенивателя могут образовывать с молекулами собирателя комплексы, усиливая гидрофобизирующее действие собирателя. 3). Капиллярное давление в пузырьках прямо пропорционально зависит от поверхностного натяжения. Снижая поверхностное натяжение, вспениватели уменьшают и капиллярное давление в пузырьках. Вследствие этого снижается давление на площадь прилипания и сила, отрывающая пузырек от частицы (см. уравнение Фрумкина-Кабанова). 4). Некоторые вспениватели могут повышать дисперсность эмульсии собирателя в воде, что улучшает его действие, особенно для жирных кислот.

В зависимости от состава полярной группы вспениватели делят на кислые, нейтральные и основные. К кислым относятся спиртовые и крезоловые аэрофлоты, фенолы, алкиларилсульфонаты и др. Нейтральные вспениватели – терпинеол, сосновое масло, спиртовые вспениватели с длиной цепи 6-8 атомов углеводорода и вспениватели с эфирными связями ОПСБ, ОПСМ и др. К основным относится тяжелый пиридин, не применяемый из-за токсичности.

По флотационному действию вспениватели делят на селективные и неселективные. Первые не имеют собирательного действия, поэтому их применяют при разделении минералов, близких по флотационным свойствам. Вторые вспениватели имеют заметное гидрофобизирующее действие, их можно применять в операциях коллективной флотации.

Крезол – кислый селективный вспениватель. Применяют технический продукт – крезоловую кислоту, являющуюся смесью различных фенолов. Дает хрупкую пену. Расход 50-150 г/т руды. Недостаток – сильная токсичность, применяется мало.

Терпинеол – нейтральный вспениватель, получаемый при производстве скипидаров.

Сосновое масло – нейтральный, неселективный вспениватель. Смесью ароматических спиртов и углеводов. Основным действующим компонентом является терпинеол. Расход 20-100 г/т.

Циклогексанол – нейтральный, селективный вспениватель. Применяется при селективной флотации полиметаллических руд. Расход 20-100 г/т.

ОПСБ, ОПСМ - окись пропилен спирт бутиловый (Б) или метиловый (М). Нейтральный, селективный, очень сильный вспениватель. Эффективен при флотации крупноизмельченной руды, в присутствии реагентов, гасящих пену. Применяют при флотации медных, молибденовых, свинцовых руд, в случаях использования собирателей - аполярных масел. Нетоксичен. Расход 10-30 г/т.

Реагенты Т-66, Т-80 – содержат смесь производных циклического эфира диметилдиоксана и являются отходами его производства. Близки по свойствам. Сильные неселективные вспениватели, нетоксичны. Применяются при флотации полиметаллических руд, угля. Расход 20-100 г/т.

Масло ПОД – отходы химического производства, применяется при флотации углей. Расход 60-200 г/т.

Лекция № 19 Пены

1. Свойства пен. Типы пен
2. Устойчивость пены
3. Способы разрушения пен

Флотационная пена должна обладать следующими свойствами: удерживать всплывшие с пузырьками частицы минералов; в пене должна происходить вторичная концентрация ценных компонентов за счет выпадения из пены частиц пустой породы; пена должна быть устойчивой в течение определенного периода времени и легко разрушаться после удаления из камеры флотомашины.

Быстро разрушающиеся пены называют хрупкими, а медленно разрушающиеся – вязкими. При очень хрупкой пене сфлотированные частицы будут осыпаться из пены и вновь тонуть в камере машины. Извлечение флотируемого минерала будет низким. Вязкие пены плохо транспортируются по желобам, перекачиваются насосами, переобогащаются при необходимости, плохо сгущаются, т.к. в сгустителе образуется шапка устойчивой пены.

Регулирование свойств пен возможно изменением физических и физико-химических условий. К физическим относятся толщина пенного слоя, скорость и способ удаления пены, количество и дисперсность пузырьков и частиц, интенсивность движения пульпы в подпенном слое. К физико-химическим – реагентный режим, влияющий на устойчивость жидких прослоек, которые разделяют пузырьки, и на прочность прилипания частиц.

Флотационные пены по типу строения делятся на: пленочно-структурные, агрегатные, пленочные (рис. 19.1).

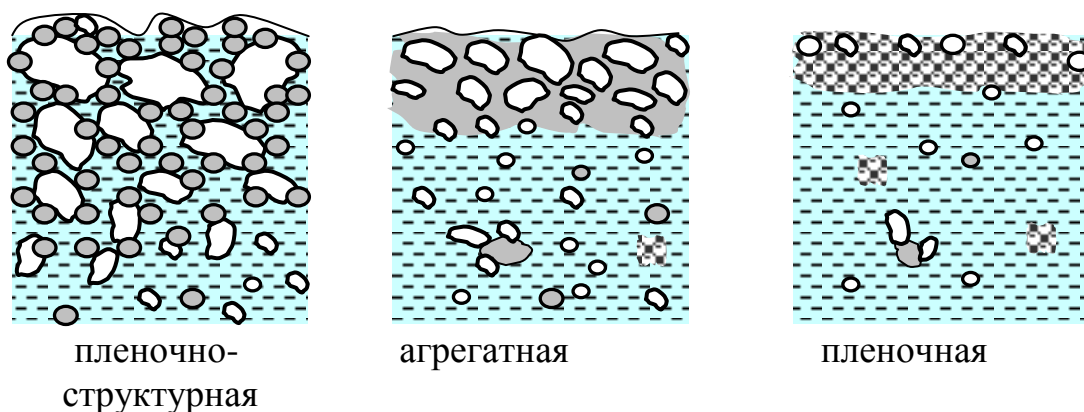


Рисунок 19.1.

Наиболее часто встречаются при флотации пленочно-структурные пены. Особенности их строения: крупность пузырьков воздуха в верхних слоях больше, чем в нижних; толщина прослоек воды, разделяющих пузырьки, уменьшается с приближением к поверхности пены; слой пены толстый – от 5 до 20 см; крупные пузырьки значительно деформированы. По сравнению с другими типами пен эти пены содержат наибольшее количество воды, особенно в нижних слоях. Устойчивость этих пен изменяется в широких пределах, подвижность значительная.

Агрегатные пены состоят из крупных частиц, скрепленных множеством пузырьков небольшого размера. Распределение крупности пузырьков по высоте как и для пленочно-структурных пен. Содержат небольшое количество воды, достаточно устойчивы, при падении в желоб легко разрушаются.

Пленочные пены схожи с агрегатными, но имеют небольшую толщину, равную размерам всего нескольких частиц. Обычно эти частицы крупные, легкие и сильно гидрофобные.

От свойств и устойчивости пены зависит извлечение ценного компонента в концентрат. При отстаивании пена частично разрушается, теряя до половины минеральных частиц, в первую очередь породных. Требования, предъявляемые к устойчивости пены, определяются назначением операции флотации.

Элементарным актом разрушения пены является слияние составляющих пену пузырьков друг с другом, которое происходит из-за утончения прослоек воды, разделяющих пузырьки. Причины утончения прослоек воды:

1. Вода из прослоек стекает вниз, особенно из верхних слоев пены. Этому процессу (синерезису) способствует давление в пене, возникающее из-за непрерывного поступления в нее снизу массы пузырьков и давления вышележащих слоев пены. В нижних слоях прослойки длительное время подпитываются стекающей сверху водой и утончаются позже. Поэтому разрушение пены начинается с ее верхних слоев.

2. Вода прослоек испаряется, особенно с поверхности пены.

3. После определенного утончения прослоек значительную роль начинает играть всасывание жидкости в треугольники Гиббса, которое возникает вследствие различной кривизны отдельных участков пузырьков пены (рис. 19.2).

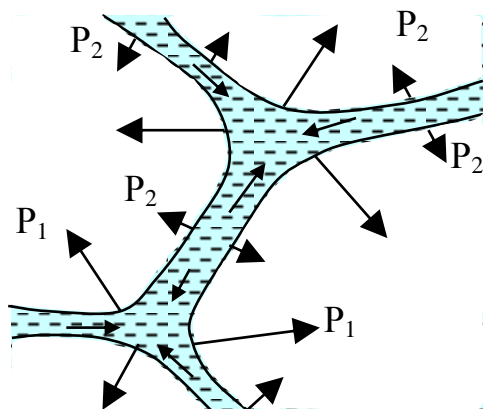


Рисунок 19.2.

Капиллярное давление, стремящееся втянуть пленку внутрь пузырька, обратно пропорционально радиусу кривизны поверхности пузырька:

$$P = 2 \sigma_{ж-г} / r. \quad P_1 > P_2 .$$

Давление в участках прослоек воды, ограниченных более плоскими поверхностями, меньше, чем на участках с более выпуклыми. Поэтому в прослойках возникают токи воды к утолщенным участкам – треугольникам Гиббса.

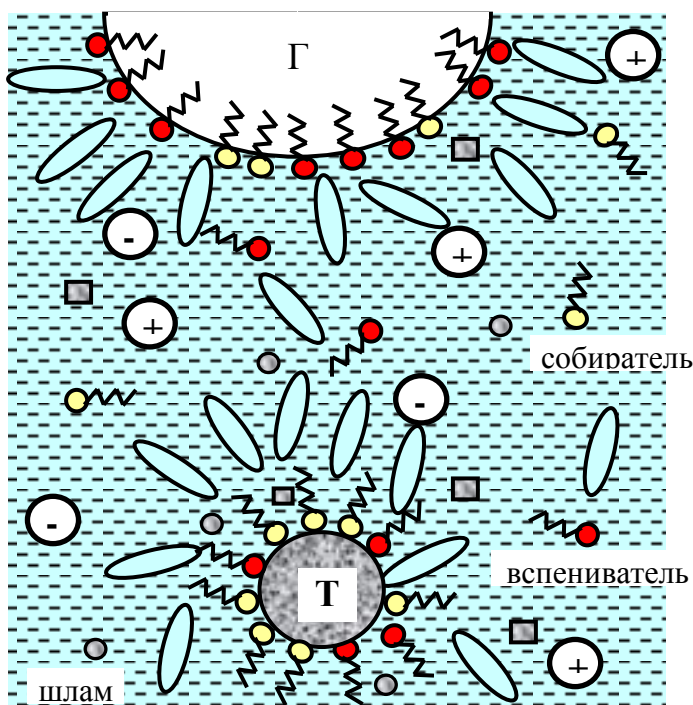
4. Во флотомашине на пену механически действуют потоки пульпы и пеносниматели, вызывая взаимное перемещение пузырьков, стекание воды и деформацию прослоек в пене.

Устойчивость пен повышается при:

1) повышении устойчивости поверхности пузырьков за счет адсорбции молекул вспенивателей;

2) прилипанию частиц к пузырькам в трехфазных пенах, что препятствует сближению пузырьков и утончению разделяющих их водных прослоек;

3) наличии мелких и плоских частиц, т.к. они полнее покрывают поверхность пузырьков.



Реагенты влияют на устойчивость пен путем изменения строения и состава адсорбционных слоев на поверхности пузырьков и характера минерального покрытия этой поверхности. Присутствие в пенообразователе аполярных соединений, не обладающих вспенивающими свойствами, положительно влияет на пенообразование. Молекулы аполярных углеводородов (на рис. 19.3 обозначены как и собиратели) располагаются в адсорбционном слое между аполярными радикалами ПАВ) и стабилизируют его, повышая устойчивость пены. Но избыток таких соединений в составе вспенивателя как и избыток аполярного собирателя ведет к

разрушению пены.

Рисунок 19.3.

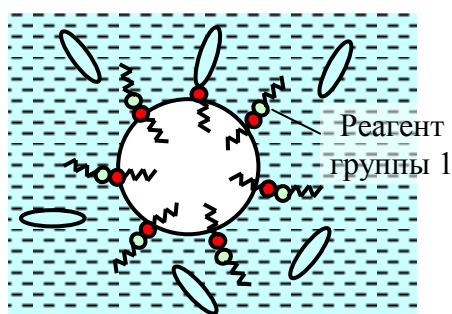
По влиянию на устойчивость пен реагенты делятся на 3 группы:

1. Растворимые в воде ПАВ, образующие истинные (молекулярные) растворы – низшие спирты, скипидары и др.

2. ПАВ, образующие в воде коллоидные или полукolloидные растворы – сапонин и др.

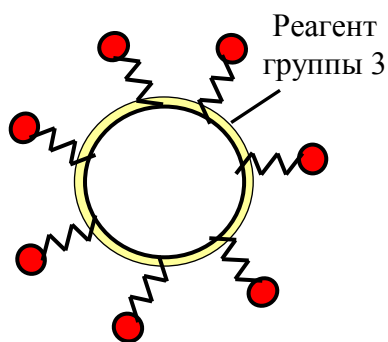
3. Аполярные вещества, нерастворимые в воде – керосин и др.

Действие реагентов зависит от их расхода.



Реагенты группы 1 при больших расходах снижают устойчивость пены, т.к. снижают гидратированность оболочки пузырька. При этом образуется второй адсорбционный слой молекул ПАВ, полярные группы его обращены к полярным группам первого слоя, а углеводородные аполярные радикалы обращены в воду (рис. 19.4).

Рисунок 19.4.



При добавлении к пене, образованной растворимым в воде ПАВ (группа 1), аполярного масла (группа 3), устойчивость пены резко снижается. Керосин может полностью уничтожить пену. При этом керосин адсорбируется на поверхности пузырьков и вытесняет молекулы вспенивателя в водную прослойку между пузырьками (рис. 19.5).

Рисунок 19.5.

По высоте пенного слоя содержание флотируемого минерала значительно изменяется. Обычно в верхних слоях пены содержится меньше породы, чем в нижних. Слабо прикрепленные к пузырькам или находящиеся в водных прослойках между ними, частицы породы увлекаются вниз стекающими потоками воды. Происходит вторичная концентрация ценных компонентов в верхних слоях пены.

После удаления из флотационной камеры пена должна быть разрушена. Но трудно подобрать такой реагентный режим, при котором можно одновременно получить высокую эффективность флотации и легко разрушающуюся пену. Поэтому используют механические и физико-химические средства для разрушения пены. Механические – применение сильной струи воды при минимальном расходе. Желоба, в которые поступает пена должны быть достаточно широкими и глубокими. Иногда пену пропускают через сгустительные воронки или сетчатые центрифуги.

Физико-химические средства – добавление различных реагентов (кислоты и др.).

Лекция №20 ТЕМА 4 ТЕХНОЛОГИЯ ФЛОТАЦИИ

1. Влияние крупности частиц на флотацию.
2. Особенности флотации крупных частиц. Уравнение Матвеевко
3. Влияние шламов на флотацию

Показатели флотации в рудной практике оценивают по извлечению ценного компонента в концентрат:

$$\varepsilon_k = \beta_k \gamma_k / \gamma_{\text{пит}} \alpha .$$

Здесь ε_k – извлечение в концентрат, β_k – содержание полезного компонента в концентрате, γ_k – выход концентрата, $\gamma_{\text{пит}}$ – выход исходной руды, α – содержание полезного компонента в руде. Все параметры выражают в % или долях единицы.

Извлечение полезного компонента в отходы вычисляют по аналогичной формуле и называют потерями в хвостах.

Конечные показатели флотационного разделения зависят от ряда факторов. 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.

Измельчение руды должно обеспечивать: 1) достаточное количество мелких зерен, которые могут надежно закрепиться на пузырьках; 2) достаточное раскрытие полезных минералов т.е. освобождение их от сростков с пустой породой и друг с другом (в случае флотации полиметаллических руд).

Максимальная крупность флотируемых частиц зависит от гидрофобности минерала, его плотности и формы частиц. Зерна с округлой формой флотируются хуже, чем зерна с плоскими гранями или зерна чешуйчатой формы. Минералы, обладающие высокой естественной гидрофобностью и малой плотностью могут флотироваться при большей крупности зерен, например уголь.

При флотации тонковкрапленных руд конечная крупность измельчения определяется размером вкраплений ценных минералов. Например, тонковкрапленные руды приходится измельчать до содержания класса -0.074 мм в питании флотации 85-95%.

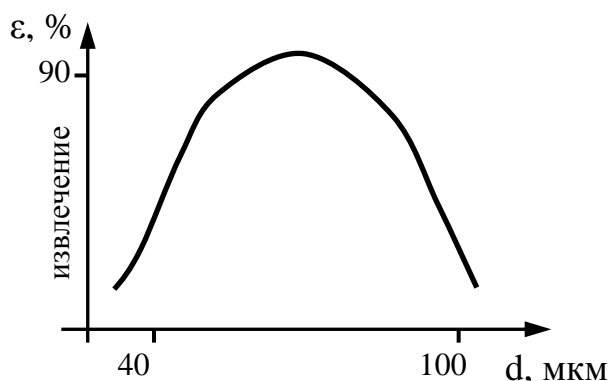


Рисунок 20.1.

Зерна разной крупности флотируют с разной скоростью. С уменьшением крупности скорость флотации увеличивается до определенного предела, а затем снижается (рис. 20.1). Оптимальная крупность зависит от свойств минерала и условий флотации.

Для крупных зерен, имеющих большой вес, значительны и силы, отрывающие частицу от пузырька. Отрыв частиц происходит под действием сил инерции. Пузырек с частицами двигается в камере машины по неправильным траекториям, сталкиваясь с деталями машины и другими пузырьками. При этом скорость и направление движения резко изменяются, увеличиваются силы отрыва. Для флотации крупных частиц необходимо: 1. повышать гидрофобность поверхности, увеличивая расход собирателя или применяя более сильные реагенты или их смеси, аполярные реагенты; 2. применять пептизаторы; 3. наличие прочного пенного слоя и осторожного его удаления из камеры; 4. увеличивать аэрацию пульпы при ее осторожном перемешивании – создавать условия для аэрофлокулярной флотации (рис. 20.2).

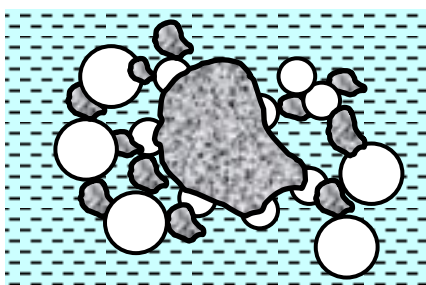


Рисунок 20.2.

При этом на крупную частицу налипают мелкие пузырьки воздуха, а к ним через тонкие флотирующие частицы прикрепляются другие пузырьки. Кроме того крупные частицы могут всплывать в пену с помощью нескольких пузырьков.

В соответствии с уравнением Фрумкина-Кабанова в расчетах принимается, что на частицу действует отрывающая сила, пропорциональная весу частицы в статических условиях:

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

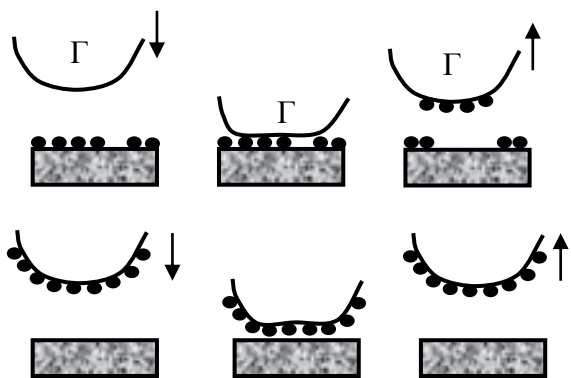
Применительно к реальным условиям флотации Н.В. Матвеевко уравнение Фрумкина-Кабанова преобразовано с учетом возникновения сил инерции. Кроме того, в уравнении Матвеевко суммарная сила отрыва отнесена к единице длины трехфазного периметра смачивания πa и получено:

$$\sigma_{ж-г} \sin \Theta = C K (\Delta - \rho) d_{кр}^2 / \pi \chi + 0.25 d_{кр} \chi ((2\sigma_{ж-г}/R) - \rho g h).$$

Здесь C – ускорение отрыва частицы от пузырька; K – коэффициент пропорциональности между кубом диаметра частицы и ее объемом; Δ – плотность частицы; ρ – плотность жидкости; $d_{кр}$ – диаметр частицы критической для флотации крупности; $\chi = a/d$ – отношение диаметров площади контакта и частицы; R , h – радиус и высота воздушного пузырька.

Из уравнения следует, что максимальное ускорение движения частиц в камере машины снижает верхний предел крупности флотируемых зерен на порядок сильнее, чем действие силы тяжести. Определяющим является не столько гидрофобность частиц, сколько их масса и интенсивность перемешивания. Для флотации крупных частиц применяют пенную сепарацию или флотацию в машинах с кипящим слоем.

Самые тонкие зерна 5-10 мкм флотируют очень медленно, что объясняется следующими причинами. 1. Для тонких зерен мала вероятность их встречи с пузырьком. При обтекании пузырька потоками пульпы очень мелкие частицы сносятся потоком и не могут встретиться с пузырьком. 2. Кинетическая энергия тонких частиц недостаточна для преодоления энергетического барьера. 3. Тонкие частицы обладают большой удельной поверхностью. Поэтому для их извлечения требуется большая поверхность раздела жидкость-газ. 4. Тонкие частицы имеют склонность к неселективному агрегированию, что равносильно образованию сростков. 5. Тонкие частицы обычно сильнее окислены, что ухудшает их флотируемость.



Наличие большого количества тонких частиц (3-10 мкм) в пульпе затрудняет флотацию более крупных зерен. Шламы пустой породы могут налипать на поверхность флотируемого минерала, снижая его гидрофобность (рис. 20.3). Тонкие частицы самого минерала, находящиеся на поверхности крупных зерен, препятствуют их прилипанию к пузырькам, а также и снижают свободную поверхность пузырька.

Рисунок 20.3.

Кроме того, тонкие шламы обладают большой поверхностью и забирают на себя значительную часть реагента-собирателя. Поэтому питание флотации должно иметь равномерный состав по крупности. Крупные зерна удаляются в операциях поперечной классификации, а для уменьшения ошламования применяют стадийные схемы обогащения - операции флотации чередуются с операциями измельчения.

Для снижения вредного влияния шламов применяют: 1. стадийные схемы флотации; 2. реагенты-пептизаторы или флокулянты; 3. ведут флотацию в разбавленных пульпах, где агрегирование шламистых частиц меньше; 4. раздельную обработку песковой и шламистой частей твердой фазы пульпы. 5. обесшламливание пульпы перед флотацией.

В случае раздельного обогащения песковой и шламистой части пульпы улучшаются условия флотации частиц соответствующей крупности, но усложняется схема. Поэтому применяют раздельное контактирование крупных и тонких частиц с реагентами с последующей их совместной флотацией.

Плотность пульпы сильно влияет на показатели обогащения. Плотность пульпы характеризуют разбавлением (разжиженностью) или содержанием твердого. Разжиженность $R = Ж : Т$ - это отношение веса воды к весу твердого в пульпе. Содержание твердого C определяется как отношение веса твердого к весу пульпы, выраженное в % или долях единицы. Эти параметры выражают как объемные или весовые, в последнем случае расчеты проще.

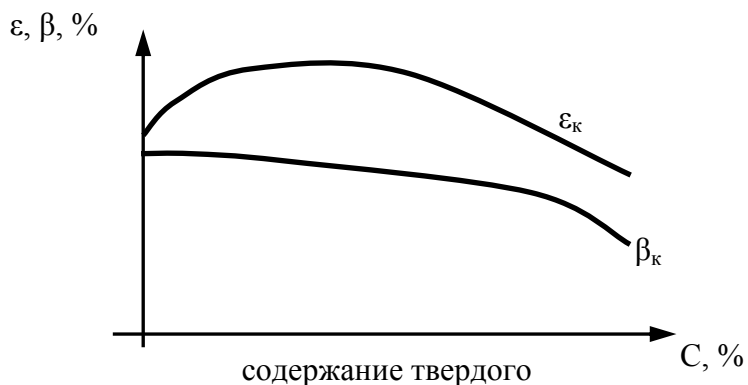


Рисунок 20.4.

В плотных пульпах флотация идет плохо, в сильно разбавленных – уменьшается извлечение полезного компонента в основном из-за снижения прочности пены (рис. 20.4).

Плотность пульпы влияет и на технико-экономические показатели работы флотационного отделения: расход реагентов, производительность флотомашин, удельный расход электроэнергии, воды и пр. При плотных пульпах расход реагентов ниже, выше производительность машин по твердому, но хуже показатели обогащения. Поэтому подбирают оптимальное разбавление пульпы, которое зависит от свойств руды (крупность и плотность минерала), назначения операции флотации, качества концентрата. Разжиженность колеблется от 1.8 до 6, а содержание твердого – от 14 до 35%. Для угля принимают $T:Ж = 0.1$.

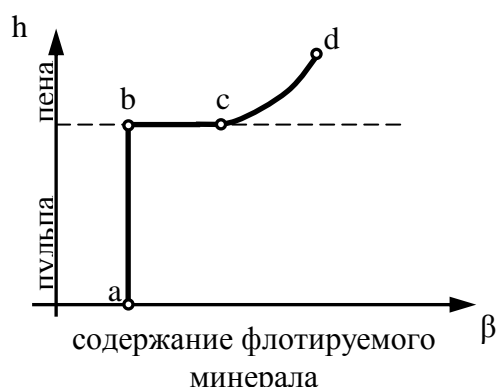
Лекция № 21 Продолжение

1. Влияние других факторов на флотацию
 - 1.1 Реагентный режим
 - 1.2. Аэрация пульпы
 - 1.3. Интенсивность съема пены и др.
2. Вторичное обогащение концентратов в пене
3. Кинетика и скорость флотации. Коэффициент селективности.

Реагентный режим предполагает номенклатуру реагентов, 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 выше.

Для образования воздушных пузырьков необходима аэрация пульпы. Аэрация определяется как количество воздуха, проходящего в единицу времени через единицу площади горизонтального сечения камеры или через единицу объема пульпы. При аэрации часть воздуха растворяется в воде, а затем выделяется в виде очень мелких зародышей пузырьков, которые появляются на поверхности зерен флотируемого минерала. Мелкие пузырьки облегчают закрепление частиц на более крупных транспортирующих пузырьках. Кроме того, кислород воздуха окисляет поверхность частиц и влияет на взаимодействие с реагентами и результаты флотации.

Аэрация прямо пропорционально зависит от интенсивности перемешивания пульпы в машине. Интенсивность перемешивания должна быть достаточной для обеспечения хорошей аэрации и равномерного распределения частиц и пузырьков по всему объему нижней зоны камеры. Сильное перемешивание увеличивает силы отрыва частиц от пузырьков и расход электроэнергии. При прочих равных условиях аэрация зависит от плотности пульпы - в более плотных пульпах аэрация снижается.



Показатели флотации зависят от интенсивности съема пены. При интенсивном съеме снижается время флотации, но уменьшается содержание ценного минерала в пенном продукте β . Параметр β в пульпе и пенном слое изменяется по высоте – происходит вторичная концентрация (рис. 21.1). В пульпе β по высоте изменяется мало (ab). При переходе в пенный слой β увеличивается скачком (bc) и далее в слое пены растет постепенно (cd).

Рисунок 21.1.

Если снимать в концентрат только верхний слой пены, то качество его будет высокое, но извлечение снизится. При снятии пены по всей высоте качество концентрата понизится, но извлечение будет выше.

Для улучшения вторичной концентрации можно: 1) поддерживать оптимальную толщину пенного слоя, согласованную со скоростью удаления пены, 2) снимать только верхние слои пены, 3) увеличивать скорость движения частиц породы вниз, осторожно орошая поверхность пены водой – применяется редко.

Повышение температуры пульпы в основном положительно влияет на результаты флотации, но применяется мало из-за дороговизны.

Скорость флотации зависит от скорости подачи пульпы в камеру машины, которая определяется как количество пульпы, подаваемое в машину в единицу времени. При увеличении потока пульпы скорость флотации увеличивается, время флотации снижается. Для разных конструкций машин существует оптимальный поток пульпы. Например, для механических машин оптимальный расход пульпы находится в пределах 1-2-х объемов камеры.

Определение скорости и селективности флотации важно для оценки технологической эффективности процесса.

Скорость флотации характеризуется временем, необходимым для достижения определенного извлечения ценного минерала в пенный продукт. В лабораторных условиях скорость флотации определяют по результатам дробной флотации. В расчетах пользуются методом К.Ф. Белоглазова.

Введем обозначения: n - общее число частиц, подлежащих флотации; x - число частиц, перешедших в пенный продукт к моменту времени t ; N - число пузырьков, прошедших сквозь пульпу в единицу времени; W - вероятность устойчивого закрепления частиц на пузырьках.

К моменту времени t число частиц, оставшихся в пульпе, будет равно $(n - x)$. За время dt через пульпу пройдет $N dt$ воздушных пузырьков и сфлотируется dx частиц. Число столкновений частиц с пузырьками за время dt будет пропорционально величине $N (n - x) dt$. Число частиц, сфлотированных за время dt , будет равно:

$$dx = k N (n - x) W dt .$$

Здесь k - коэффициент пропорциональности, учитывающий влияние различных факторов на флотацию, константа скорости флотации.

Разделим переменные и найдем интеграл:

$$\int dx / (n - x) = \ln x / (n - x) ;$$

$$\ln n / (n - x) = k \int N W dt ;$$

Разделим на n :

$$\ln 1 / (1 - x / n) = k \int N W dt .$$

Величина x / n является извлечением ценного минерала в концентрат. Тогда

$$\ln 1 / (1 - \varepsilon) = k \int N W dt .$$

Величина $\ln 1/(1-\varepsilon)$ называется коэффициентом удельной скорости флотации.

В упрощенном виде скорость флотации может быть определена как (уравнение Белоглазова):

$$\ln 1 / (1 - \varepsilon) = k t .$$

Это выражение справедливо для флотации узких классов крупности мономинеральной пульпы. В более общем виде это уравнение будет:

$$d\varepsilon / dt = k (1 - \varepsilon)^p .$$

Здесь p и k – параметры, зависящие от свойств флотируемого минерала и условий флотации; $d\varepsilon / dt$ – скорость флотации в данный момент времени, которая определяется тангенсом угла наклона кривой $\varepsilon = f(t)$, показанной на рис. 21.2.

Зависимость $\varepsilon = f(t)$ характеризует кинетику флотации.

Извлечение 100% никогда не достигается. В начале процесса извлечение растет почти пропорционально времени, а затем прирост извлечения замедляется и оно приближается к некоторому предельному значению. Качество концентрата с увеличением времени флотации непрерывно снижается.

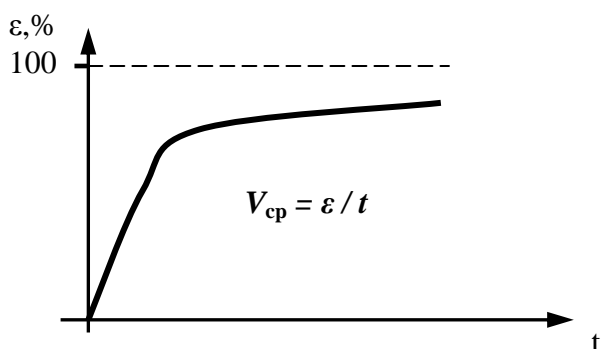
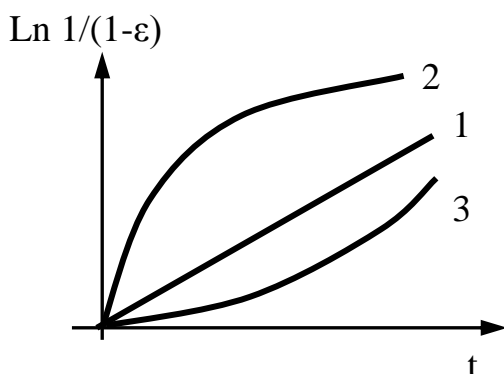


Рисунок 21.2.

Величина $(1-\varepsilon)$ пропорциональна массе ценного минерала в пульпе в данный момент времени. При постоянных свойствах минерала и условиях флотации скорость флотации пропорциональна массе минерала и его флотационным свойствам.

Кривые изменения скорости флотации в зависимости от времени могут иметь следующий вид (рис. 21.3).



Прямолинейная зависимость 1 – скорость флотации постоянна. Выпуклая кривая 2 – снижение скорости флотации к концу процесса за счет удаления из пульпы легкофлотируемых зерен в начале и снижения концентрации реагентов. Вогнутая кривая 3 – повышение скорости флотации к концу процесса за счет удаления тонких шламов, более длительного контакта с реагентами.

Рисунок 21.3.

Для оценки селективности флотации чаще используют индекс селективности η , который вычисляется как отношение удельных скоростей флотации разных компонентов:

$$\eta = (\ln 1 / (1 - \varepsilon_1)) / (\ln 1 / (1 - \varepsilon_2)),$$

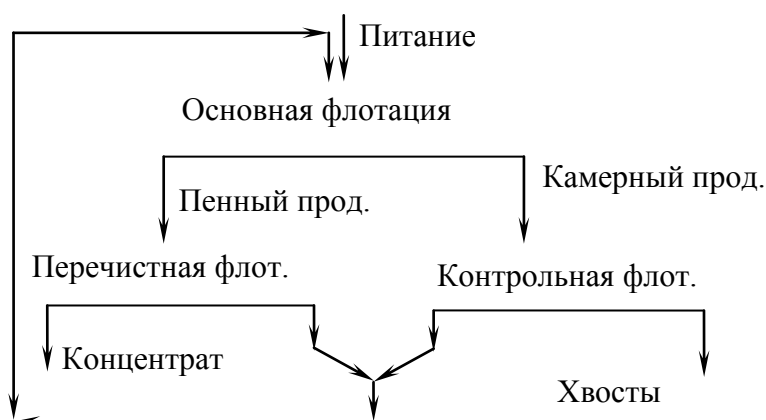
где ε_1 и ε_2 - извлечения в пенный продукт компонента 1 и компонента 2.

Лекция №22 ТЕМА 5. СХЕМЫ И ПРАКТИКА ФЛОТАЦИИ

1. Классификация операций флотации
2. Особенности флотации минералов различных групп

В практике флотации руд обычно в одной операции флотации не удается получить два кондиционных по качеству продукта – концентрат и хвосты. Причины этого: близость флотационных свойств разделяемых минералов не обеспечивает высокую селективность флотации, необходимость получения нескольких продуктов обогащения, необходимость доизмельчения продуктов для более полного раскрытия сростков. Схемы флотации зависят от качества сырья и требований к конечным продуктам.

Приняты следующие названия для отдельных операций флотации (рис. 22.1).



Основная флотация - начальная операция для разделения определенных групп минералов.

Перекидная флотация - операция, в которой выполняется переобогащение (повторная флотация) пенного продукта, полученного в другой или предыдущей операции флотации, с целью повышения его качества.

Рисунок 22.1.

Контрольной флотацией называется операция переобогащения камерного продукта (хвостов) другой или предыдущей операции флотации для снижения потерь ценного минерала с отходами.

Схема может иметь несколько основных операций, особенно при обогащении полиметаллических руд. В операциях основной и контрольной флотации необходимо обеспечение высокого извлечения ценного минерала в пенный продукт. Поэтому пена должна быть устойчивой и вязкой. В операции перекидной флотации для повышения качества концентрата нужна более хрупкая пена.

К особенностям схем флотации относятся число стадий обогащения, число циклов обогащения и их назначение. Стадией называется часть схемы, включающая одну операцию измельчения руды и последующую группу операций флотации. Различают одно-, двух- и трехстадиальные схемы флотации.

Циклом схемы флотации называется группа операций флотации, в которой выделяется один или несколько кондиционных по качеству продуктов. В каждой стадии схемы может быть несколько циклов.

При флотации руд с выделением нескольких концентратов в зависимости от последовательности выделения различают коллективную флотацию, последовательно-селективную и коллективно-селективную.

Операция флотации, в которой в пенный продукт стремятся максимально извлечь все ценные минералы, содержащиеся в руде, называется коллективной. В ней получают коллективный концентрат, содержащий несколько ценных минералов.

Операция флотации, в которой разделяются ценные минералы, извлеченные в пенный продукт при коллективной флотации, называется селективной.

При последовательно-селективной флотации из руды последовательно выделяют отдельные компоненты. В первую очередь выделяют легко флотирующиеся минералы, а затем – трудно флотирующиеся. Такие схемы применяют наиболее часто.

При коллективно-селективной схеме вначале в общий пенный продукт выделяют несколько полезных компонентов, которые затем отделяют друг от друга. Обычно разделению коллективных концентратов предшествует их доизмельчение.

При коллективной флотации пены должны быть более вязкими, при селективной - более хрупкими.

По флотационным свойствам принято условное деление минералов на следующие группы.

1. Минералы с высокой естественной гидрофобностью – сера, графит, уголь, тальк, молибденит. Минералы этой группы плохо смачиваются водой. В качестве собирателя используются аполярные углеводороды в количестве 0.5-1.5 кг/т руды. При столкновении капель углеводородной жидкости с частицами капли растекаются по поверхности частиц и увеличивают их гидрофобность. Минералы этой группы, кроме молибденита, совместно в рудах не встречаются, задача обогащения - отделение их от пустой породы. Молибденит отделяют от сульфидов. Сера, графит, уголь и тальк имеют невысокую плотность, поэтому максимальная крупность флотирующихся зерен для них около 0.5 мм. Молибденит имеет повышенную плотность, но чешуйчатая форма зерен и высокая гидрофобность обеспечивают возможность его флотации тоже при крупности около 0.5 мм.

2. Самородные металлы и сульфидные руды – золото, медь, сульфиды меди (халькопирит, борнит, ковеллин, халькозин), полиметаллические руды, медно-никелевые руды, ртутные и сурьмяные руды. Самородное мелкое золото легко флотируется ксантогенатами при $pH = 7-9$. Золотые руды, содержащие сульфидные или окисленные минералы меди, обогащаются флотацией с получением коллективного медно-золотого концентрата, направляемого в плавку. Золото при плавке полностью извлекается в черновую медь, а при ее электролизе выпадает в шлам.

Показатели флотации меди зависят от распределения ее по отдельным минералам. Извлечение меди в концентрат определяется соотношением между количеством меди в сульфидных и окисленных минералах, т.к. сульфиды извлекаются на 98, карбонаты – на 60%, а силикаты не извлекаются. Все сульфиды меди легко флотируются ксантогенатами при pH от 6 до 14.

Для полиметаллических руд характерна агрегатная вкрапленность: сульфиды тесно сростаются между собой, образуя агрегаты, вкрапленные в породу. Для освобождения агрегатов от сростков с породой необходимо измельчение до 40-45% класса –74 мкм, а для разделения сульфидов необходимо тонкое измельчение: 90-99% класса –74 мкм. Задача обогащения таких руд состоит в получении кондиционных медного, свинцового, цинкового и пиритного концентратов. В качестве собирателя применяют гетерополярные реагенты с сульфгидрильной группой. Схема может быть селективной, коллективно-селективной или коллективной.

3. Окисленные руды цветных металлов – свинцовые руды (англезит, церуссит), медные (малахит, азурит), цинковые (смитсонит), полиметаллические руды. Флотацию ведут сульфгидрильным собирателем с предварительной сульфидизацией сернистым натрием.

4. Карбонаты черных металлов и соли щелочно-земельных металлов, не содержащие кремнекислоту – апатит, флюорит, шеелит, барит, сидерит, доломит, кальцит. Минералы этой группы флотируют жирными карбоновыми кислотами, их мылами, алкилсульфатами, олеиновой кислотой. Расход от 0.15-0.3 кг/т. Для депрессии пустой породы применяют жидкое стекло, соду, кремнефтористый натрий. При селективной флотации реагентный режим сложен из-за близких флотационных свойств минералов.

5. Окислы металлов – бурые железняки, марганцевые руды, оловянные руды (касситерит). Все окислы железа могут флотироваться оксигидрильными собирателями. Применяют прямую анионную флотацию (окислы железа флотируют жирнокислотным собирателем), обратную катионную флотацию (кварц флотируют аминами или их солями, а железный концентрат получается в виде камерного продукта) и обратную анионную флотацию (кварц флотируют оксигидрильными собирателями).

6. Силикаты – полевой шпат, нефелин, берилливые руды. Флотируют анионными и катионными собирателями.

7. Растворимые соли. Флотацию применяют для разделения сильвина KCl и галита $NaCl$. Флотируют из насыщенных растворов анионными или катионными собирателями. Имеются две закономерности: 1. если каждая из солей флотируется в собственном растворе, то при флотации смеси одна соль депрессирует вторую (правило Кузина). 2. в растворах двух солей падает флотируемость той соли, растворимость которой понижается (правило Стрёмовского).

Лекция №23 ТЕМА 6 ФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ

1. Классификация флотационных машин
2. Механические машины
3. Пневмомеханические машины
4. Машина для пенной сепарации
5. Машина для колонной флотации
6. Вспомогательное оборудование

Для ведения флотационного процесса флотационная машина должна обеспечивать: 1. перемешивание пульпы для поддержания частиц во взвешенном состоянии; 2. аэрацию пульпы; 3. спокойную зону пенообразования на поверхности машины; 4. непрерывную раздельную разгрузку пенного и камерного продуктов.

Различия в конструкциях флотомашин определяются в основном способом перемешивания и аэрации пульпы. По этому признаку машины делятся на: 1) механические – перемешивание пульпы и засасывание воздуха осуществляется импеллером; 2) пневмомеханические – перемешивание пульпы осуществляется импеллером, а воздух подается принудительно; 3) пневматические – перемешивание и аэрация пульпы осуществляется подачей сжатого воздуха.

Среди механических машин наибольшее распространение получили машины, разработанные институтом «Механобр», позднее усовершенствованные и имеющие маркировку ФМР – флотационная машина рудная. Машина ФМР комплектуется из секций по 2 камеры, имеющих прямоугольное сечение в плане.

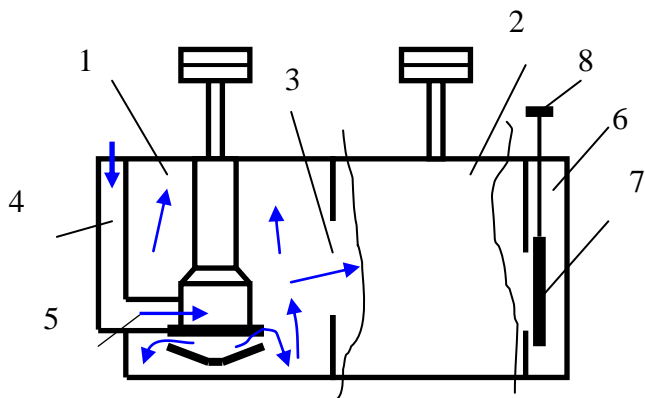
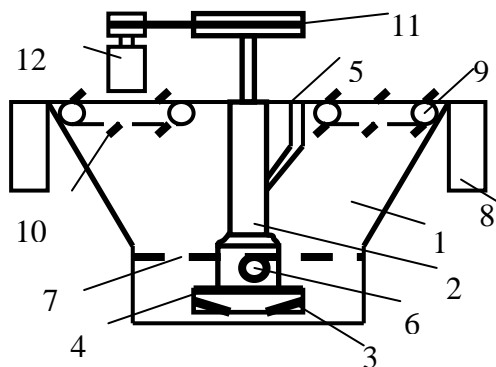


Рисунок 23.1.

Первая камера – всасывающая, вторая – прямоточная (рис. 23.1): 1 – всасывающая камера; 2 – прямоточная камера; 3 – окно для перетока пульпы, 4 – карман для приема пульпы, 5 – труба для подачи пульпы на импеллер; 6 – карман для выпуска отходов; 7 – шибер; 8 – штурвал.



Устройство камеры (рис. 23.2): 1 – камера машины; 2 – аэратор; 3 – лопасти импеллера, 4 – надымпеллерный диск; 5 – труба для засасывания воздуха; 6 – патрубок для подачи пульпы на импеллер; 7 – успокоительная решетка; 8 – приемник пенного продукта, 9 – цепной пеногон, 10 – гребок пеногона, 11 – шкив клиноременной передачи; 12 – электропривод.

Рисунок 23.2.

Вал импеллера помещен в центральную трубу, в которой имеется трубка для подсоса воздуха из атмосферы. Нижняя часть центральной трубы переходит в надымпеллерный стакан, соединенный со статором. В стакане имеются боковые отверстия. Во всасывающих камерах через одно из них пульпа подается в зону импеллера. В прямооточных камерах это отверстие закрывают пробкой. Остальные отверстия служат для рециркуляции пульпы, их размер регулируется шибером со штоком. Всасывающая и прямооточная камеры разделены перегородкой с большим прямоугольным отверстием, величина которого регулируется заслонкой. Также она служит для регулирования уровня пульпы в камере. Пена удаляется пеносьемником в желоб для пенного продукта. Отходы разгружаются через порог в боковом кармане последней камеры.

В рудной практике флотационные машины компонуются из 14 камер, не более, исходя из удобства обслуживания.

Основной рабочей деталью машины является импеллер – диск с радиально расположенными вертикальными лопатками (рис. 23.3, слева – фронтальный разрез блока импеллер-статор, справа – вид сверху).

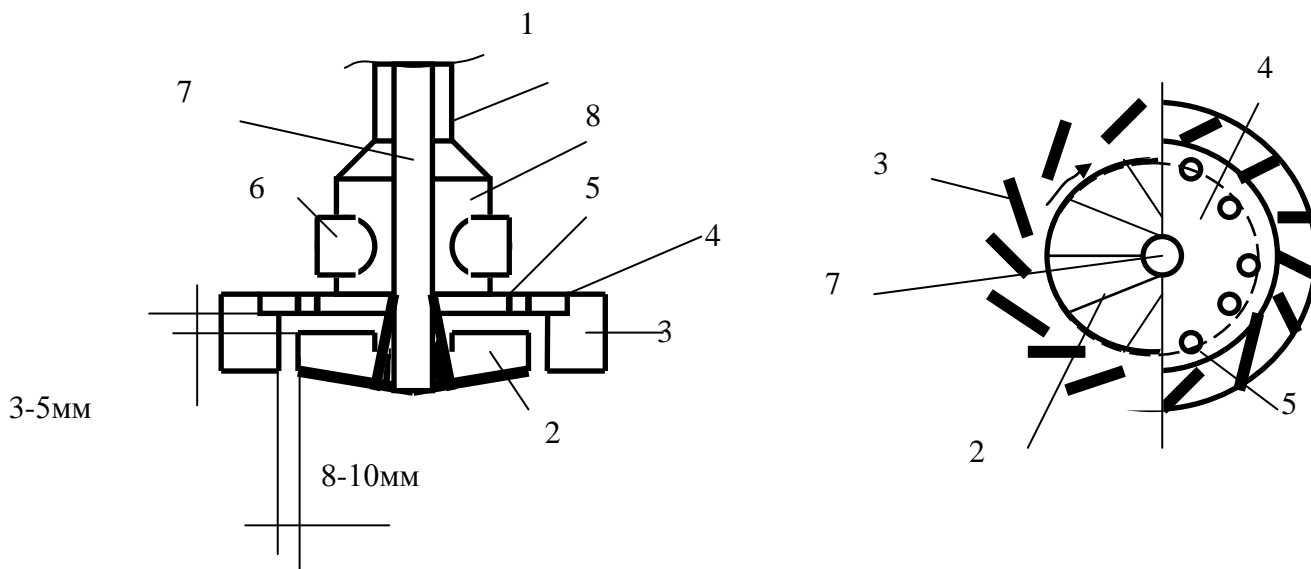


Рисунок 23.3.

Устройство блока импеллер-статор: 1 - центральная труба для подсоса воздуха; 2 – лопатки импеллера; 3 – лопатки статора; 4 – надымпеллерный диск; 5 – отверстия для внутрикамерной циркуляции пульпы; 6 – регулируемые окна для подачи пульпы на импеллер; 7 – вал импеллера; 8 – надымпеллерный стакан.

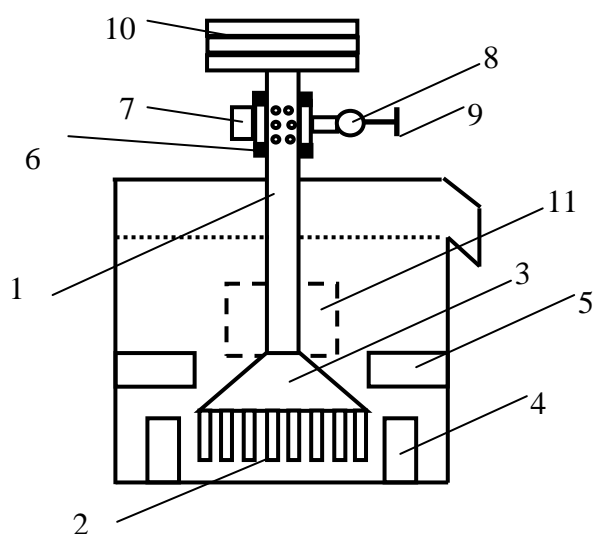
При вращении импеллера за его лопатками образуется разрежение и в поток пульпы засасывается воздух, поступающий по центральной трубе. Ударами лопаток импеллера воздух и пульпа перемешиваются и в виде вихревых потоков пульповоздушной смеси выбрасываются между лопатками статора в камеру машины. Окружная скорость и диаметр импеллера определяют количество засасываемого воздуха. Чем они выше, тем больше количество воздуха, но сильнее силы отрыва частиц от пузырьков. Поэтому на практике работают на скорости импеллера до 10 м/с.

Количество пульпы, поступающей на импеллер должно быть оптимальным. Его увеличение приводит к заполнению пульпой центральной части импеллера и засасывание воздуха прекращается. Поэтому пульпу подают не только к центру импеллера, но и на периферию его лопаток.

Статор – диск с отверстиями и лопатками, расположенными под углом к радиусу диска статора. Статор увеличивает количество засасываемого воздуха и улучшает его диспергацию. Статор отводит от импеллера пульпу в объем камеры, гасит завихрения и увеличивает расход воздуха в машине в 2-2.5 раза. При остановке импеллера статор предохраняет его от заиливания. Статор и особенно импеллер сильно изнашиваются, поэтому их футеруют резиной. Благодаря статору в верхней части камеры, где происходит минерализация пузырьков, образуется относительно спокойная зона разделения минералов.

Машина ФМР проста в эксплуатации и регулировании. Производительность машины по потоку составляет 1.2-2 объема одной камеры в минуту. Недостатком является резкое ухудшение аэрации при увеличении зазора между лопатками импеллера и статора более 8-10 мм.

Из пневмомеханических машин наиболее совершенной является машина, также разработанная институтом Механобр – ФПР – флотационная, пневмомеханическая, рудная (рис. 23.4).



Машина состоит из прямоточных камер. 1 – вал импеллера, 2 – пальцы, 3 – успокоительный конус, 4 – пластины диспергатора. 5 – пластины успокоителя. 6 – блок подшипников, 7 – воздушный коллектор, 8 – труба для подачи воздуха, 9 – вентиль, 10 – шкив, 11 – окно.

В каждой камере установлен на полом вала пальцевый импеллер-аэратор. Вокруг импеллера радиально укреплены к днищу камеры 12-16 пластин диспергатора. Выше диспергатора расположены радиальные пластины успокоителя, прикрепленные к боковым

стенкам камеры.

Рисунок 23.4.

Пластины гасят вращательное движение пульпы и создают спокойную зону в верхней части камеры, где происходит минерализация пузырьков. Воздух поступает принудительно под избыточным давлением в аэратор через полый вал. Вал перфорирован на участке, находящемся в блоке подшипников. В этот блок воздух подается через воздушный коллектор и трубу от воздуходувки. Количество воздуха, подаваемого в каждую камеру, регулируется вентиляем.

В пневмомеханической машине задача импеллера – поддерживать твердые частицы во взвешенном состоянии и диспергировать воздух. Поскольку воздух

подается принудительно и нет необходимости в засасывании его импеллером, то окружная скорость импеллера ниже, чем в машинах механического типа и составляет 6.5-7.5 м/с.

Пена удаляется пеногоном, высота сливного порога регулируется.

В первую камеру пульпа поступает из приемного кармана, в последующую переходит через окно в междукамерной перегородке. Уровень пульпы поддерживается регулятором в последней камере машины и количеством подаваемого воздуха. Все части машины, соприкасающиеся с пульпой, гуммируются. Пластины диспергатора и успокоителя – съемные. Производительность по потоку составляет 2-3 объема камеры в минуту.

Достоинства машин этого типа: тонкая диспергация воздуха, легко регулируемая степень аэрации, удельный расход электроэнергии ниже, скорость флотации выше на 30-40%, занимают меньшую площадь при той же производительности, эксплуатационные затраты ниже.

Лекция №24 Продолжение темы

В пневматических машинах диспергирование воздуха, подаваемого в пульпу, выполняется продавливанием его через трубки, неподвижные или подвижные пористые перегородки, а также с помощью эрлифта. Эти машины применяются для флотации руд несложного минерального состава. Степень аэрации здесь 15-35%. При такой аэрации пузырьки сталкиваются и коалесцируют. Крупность пузырьков составляет 3-4 мм в отличие от машин других типов (0.8-1.5мм). Недостатками являются: быстрое забивание пор аэраторов, осаждение зернистых частиц на дне, необходимость выпуска пульпы при остановках машины.

Наибольшее распространение получили аэролифтные (эрлифтные) машины АФМ, т.к. в них эти недостатки отсутствуют (рис. 24.1).

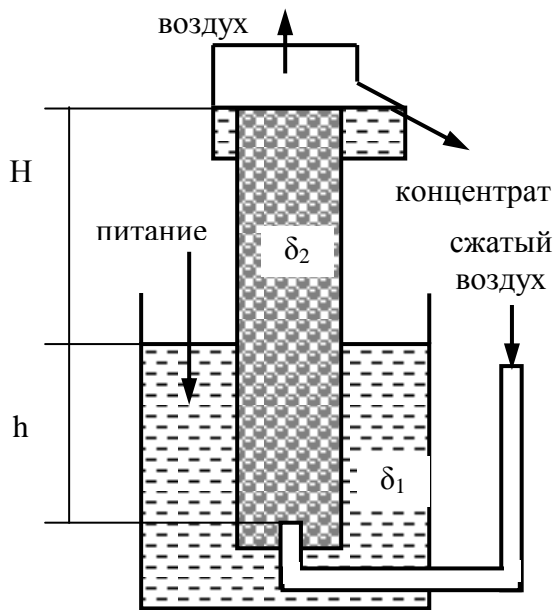
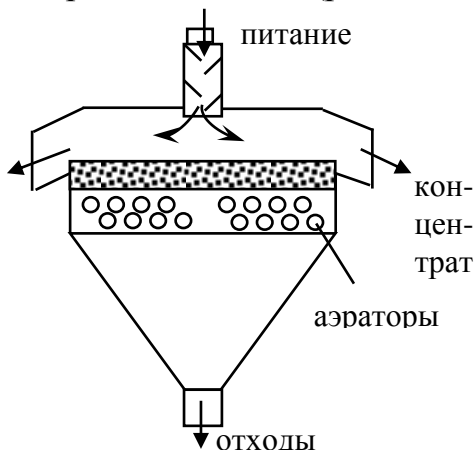


Рисунок 24.1.

Принцип действия заключается в следующем. Пульпа в центральной трубке насыщается воздухом, подаваемым принудительно. В связи с тем, что плотность аэрированной пульпы ниже, чем не аэрированной, пульпа поднимается вверх по центральной трубке. Для этого должно выполняться условие: $h \delta_1 > (h + H) \delta_2$. Здесь h – глубина погружения эрлифта в не аэрированную пульпу; H – подъем аэрированной пульпы над уровнем не аэрированной; δ_1 , δ_2 – плотность не аэрированной и аэрированной пульпы. Предельная высота подъема пульпы: $H_{пред} = h (\delta_1 - \delta_2) / \delta_2$.

Аэролифтные машины разработаны институтом Механообр, скорость флотации в них в 2 раза выше, чем в механических.

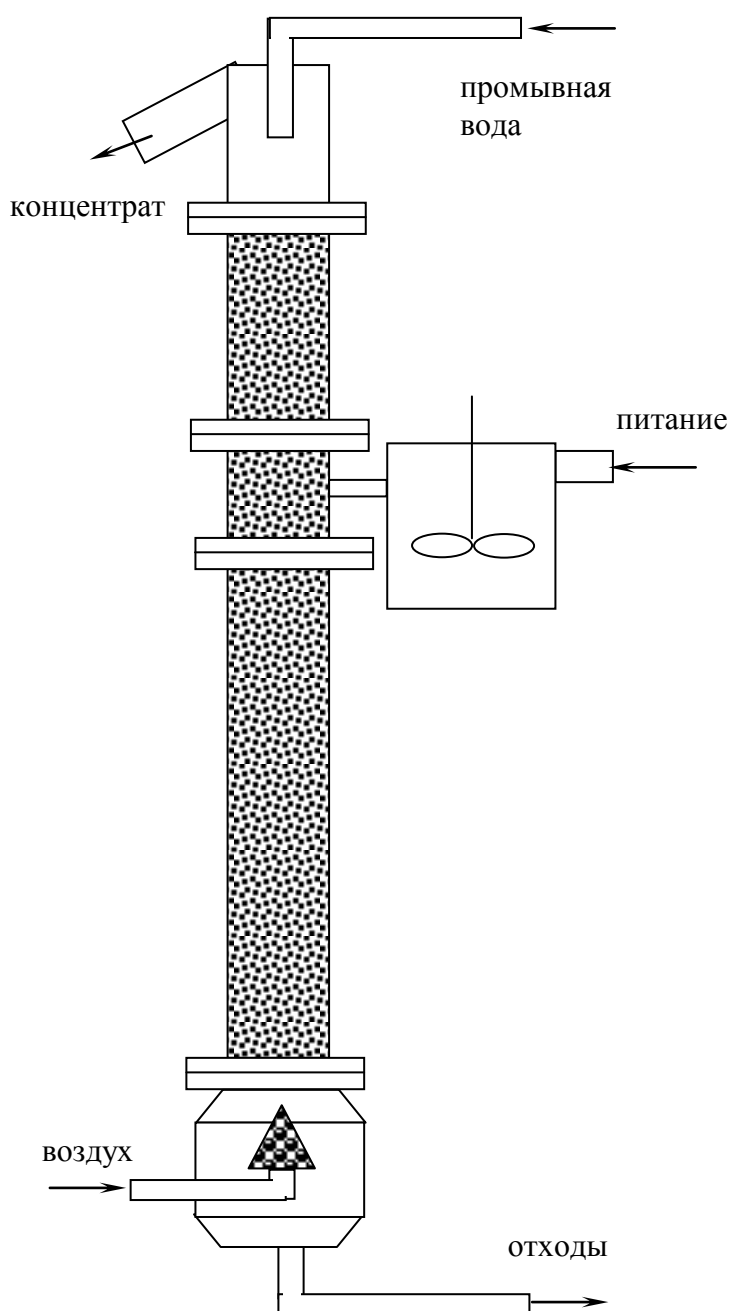
Специально для флотации грубозернистых пульп создана машина пенной сепарации ФПС-16 (рис. 24.2).



Пульпа с содержанием твердого 600-700г/л (при обычной флотации 100-120г/л), обработанная реагентами, подается на заранее созданный слой пены в машине. Пузырьки минерализуются при падении частиц на пену и прохождении через нее, поэтому вероятность флотации их гораздо выше, чем в других машинах. Кроме того, отсутствуют центробежные силы отрыва.

Рисунок 24.2.

Гидрофобные частицы быстро прилипают к пузырькам и удаляются из машины. Движение пены к разгрузочному порогу создается за счет подачи большого количества воздуха в аэраторы, расположенные ближе к загрузке пульпы. В нижней части пирамидальной ванны имеется выпускной затвор для отходов. Аэраторы выполнены в виде пористых керамических или резиновых трубок. В них подается воздух под давлением до 1.5 кг/см^2 . Машины пенной сепарации изготавливаются одно- и много камерными, мелкими и глубокими. Наибольшее применение они получили при обогащении сильвинитовых руд. Этот принцип флотационного обогащения позволяет получать экономию за счет снижения затрат измельчение руды и имеет высокую скорость процесса.



Для флотации тонкоизмельченных руд применяются колонные флотационные машины, в которых пузырьки и частицы движутся в противотоке (рис. 24.3).

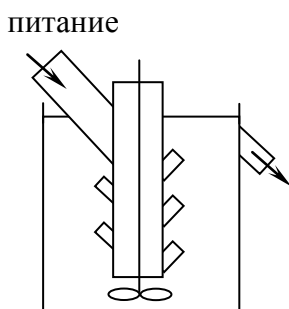
Колонная машина имеет высоту около 10м и диаметр 0.45м. В верхней части подается промывная вода и имеется труба для выпуска пенного продукта. Ниже уровня пульпы расположен трубопровод для подачи пульпы. В нижней части колонны имеется расширение, в котором расположен диффузор – конус с пористой поверхностью для аэрации пульпы. В диффузор подается воздух от воздуходувки. Ниже диффузора подсоединена воронка для выпуска камерного продукта (отходов). Колонные машины имеют высокую производительность на единицу занимаемой площади, потребляют меньше электроэнергии, ниже капитальные затраты.

Рисунок 24.3.

К вспомогательному оборудованию во флотационном отделении относятся питатели реагентов, контактные чаны и эмульгаторы.

Питатели реагентов предназначены для равномерной подачи реагентов в точно дозированном количестве. Конструктивно просты, несложны в обслуживании, надежны в работе. Конструкции и принцип действия зависят от типа реагентов и подразделяются на питатели для сухих сыпучих реагентов, жидких и вязких.

Для обеспечения необходимого времени контакта пульпы с реагентами применяются контактные чаны типа КЧ (рис. 24.4).



Контактный чан состоит из цилиндрического бака, по оси которого расположен вертикальный вал с мешалкой (импеллером). Вал импеллера помещен в открытую сверху и снизу вертикальную трубу большего диаметра, имеющую боковые отверстия для циркуляции пульпы. Мешалка поддерживает частицы во взвешенном состоянии. Пульпа поступает в центральную часть чана по трубе и попадает на мешалку, которая направляет ее вниз и к боковым стенкам чана. Далее потоки направляются вверх к разгрузочному отверстию.

Рисунок 24.4.

Если флотационные реагенты взаимодействуют с поверхностью минерала быстро, то перемешивание пульпы с реагентами производится непосредственно во флотационной машине.

Для угля применяются аппараты кондиционирования пульпы АКП.