

№ 620

М.М. Сорокин

Флотационные методы обогащения

Химические основы флотации

Учебное пособие

№ 620

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра обогащения руд цветных и редких металлов

М.М. Сорокин

Флотационные методы обогащения

Химические основы флотации

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию
в области металлургии в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению 150100 – Металлургия



Москва 2011

УДК 622.7
С65

Рецензент
д-р хим. наук, проф. *Г.М. Курдюмов*

Сорокин, М. М.

С65 Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации : учеб. пособие / М. М. Сорокин. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 411 с.

ISBN 978-5-87623-237-3

Описаны параметры и свойства фаз флотационной системы и основные процессы, протекающие при взаимодействии фаз в объеме жидкой фазы и на минеральной поверхности: гидратация, растворение и гидролиз. Рассмотрены основные физико-химические и флотационные свойства реагентов-собирателей и пенообразователей, а также механизм взаимодействия их с минеральной поверхностью.

Для студентов вузов, обучающихся по направлению «Металлургия» по профилям «Металлургия цветных металлов», «Обогащение полезных ископаемых» и «Технология переработки минерального сырья». Может быть полезно аспирантам и научным сотрудникам, работающим в этой области.

УДК 622.7

ISBN 978-5-87623-237-3

© М.М. Сорокин, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
1. Флотационная система и ее фазы.....	14
1.1. Сущность флотационного процесса	14
1.1.1. Флотационные реагенты	19
1.1.2. Разновидности флотационных процессов обогащения.....	20
1.1.3. Возможности флотационного метода обогащения.....	21
1.2. Фазы флотационной системы	26
1.3. Физико-химические свойства фаз флотационной системы. Жидкая фаза	29
1.3.1. Строение молекул воды	29
1.3.2. Структура воды.....	30
1.3.3. Основные свойства жидкостей.....	35
1.3.4. Гидратация и химическая теплота гидратации.....	44
1.3.5. Растворение жидкостей. Работа когезии и адгезии	56
1.4. Физико-химические свойства газовой фазы флотационной системы.....	59
1.5. Физико-химические и флотационные свойства твердой фазы флотационной системы	68
1.5.1. Характеристика твердой фазы.....	69
1.5.2. Типы кристаллических решеток и виды связей.....	72
1.5.3. Дефекты кристаллических решеток.....	80
1.5.4. Взаимодействие поверхности твердой фазы с водой, газом и флотационными реагентами	87
1.5.5. Двойной электрический слой	95
1.5.6. Растворение твердого тела.....	99
1.6. Адсорбция флотационных реагентов на поверхности раздела фаз	104
1.7. Состояние минеральной поверхности при контакте с водными растворами при различных значениях pH.....	119
1.8. Сульфидные минералы	128
2. Реагенты-собиратели.....	148
2.1. Физико-химические и флотационные свойства собирателей	148
2.1.1. Строение молекулы собирателя	148
2.1.2. Сульфгидрильные собиратели.....	150
2.1.3. Основные физико-химические свойства сульфгидрильных собирателей	154

2.1.4. Механизмы взаимодействия ксантогенатов с поверхностью минералов.....	168
2.1.5. Диалкилдитиофосфаты	185
2.1.6. Тиокарбонилы.....	191
2.1.7. Алкилдитиокарбаматы	192
2.1.8. Меркаптаны (тиоспирты)	198
2.2. Оксигидрильные собиратели.....	200
2.2.1. Строение молекул оксигидрильных собирателей	200
2.2.2. Физико-химические свойства алифатических, алкилсерных и алкилфосфорных кислот.....	202
2.2.3. Флотационные свойства оксигидрильных собирателей	225
2.2.4. Алкилпроизводные серной и фосфорной кислот	234
2.2.5. Пути расширения ассортимента флотационных реагентов-собирателей	243
2.2.6. Усиление собирательного действия короткоцепочных собирателей.....	247
2.2.7. Усиление собирательного действия короткоцепочных карбоновых кислот C_{7-12}	260
2.2.8. Влияние структурной изомерии n-алифатических карбоновых кислот на их физико-химические и флотационные свойства	263
2.2.9. Кислородсодержащие заместители атомов водорода в радикале молекулы карбоновых кислот	271
2.2.10. Регулирование флотационных собирательных свойств оксигидрильных собирателей путем введения в молекулу электроноакцепторных заместителей атомов углерода.....	279
2.3. Катионные собиратели (амины).....	282
2.3.1. Физико-химические свойства аминов	282
2.3.2. Флотационные свойства аминов	288
3. Комплексообразующие собиратели.....	306
3.1. Физико-химические свойства собирателей.....	306
3.2. Флотационные свойства комплексообразующих собирателей.....	315
3.2.1. Собиратели с лигандами O,O	315
3.2.2. Эфиры алифатических карбоновых кислот	325
3.2.3. Оксикарбоновые, дикарбоновые и сульфокрбоновые кислоты	326
3.2.4. Гидроксамовые кислоты	331
3.3. Полиамины. Собиратели с лигандами N,N	335
3.4. Собиратели с лигандами S,S и N,S	340

4. Неионогенные собиратели.....	344
4.1. Аполярные неионогенные собиратели	345
4.2. Полярные неионогенные собиратели	355
5. Пенообразователи.....	363
5.1. Пена.....	363
5.2. Физико-химические свойства пенообразователей	364
5.3. Аэрирующие свойства пенообразователей	374
5.4. Нейтральные пенообразователи. Спирты	380
5.5. Пенообразователи с эфирными связями.....	386
5.6. Ионогенные пенообразователи	390
Библиографический список	394
Приложения	396

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность флотационного обогащения обусловлена физико-химическими процессами, протекающими в объеме жидкой фазы и на поверхности минералов. В современных учебниках обычно достаточно полно рассматриваются физические основы флотации и технология флотационных процессов – схемы и флотационные режимы. Процессам, протекающим в объеме жидкой фазы, и особенно механизму взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов уделяется значительно меньше внимания. Отмечается, что протекает химическая или физическая реакция и приводятся соответствующие реакции. Студенты обычно затрудняются написать реакции взаимодействия между поверхностью минерала и реагентом, испытывают сложности в расчетах ионного состава пульпы при заданных параметрах, не могут выбрать и обосновать конкретный реагент. Цель данного курса – углубить представления и знания по этим вопросам, так как в конечном счете именно процессы, протекающие в объеме жидкой фазы пульпы и на поверхности разделяемых минералов при различных значениях рН, обеспечивают селективность и эффективность процесса флотации.

История развития флотационных методов обогащения

Более двух миллионов лет люди прожили в каменном веке. Основными орудиями труда и войны были камни и изделия из них. Со временем область применения изделий из камня расширилась: их стали использовать для строительства жилищ, культовых зданий, скульптур, украшений и т.п.

Необходимый каменный материал, а позднее и штуфные куски руды человек выбирал наиболее подходящими по величине, форме, позднее – по природе материала (кремень, вулканическое стекло). При увеличении объема потребляемого материала человек перешел от выборки к сортировке. Где-то в начале медного века (4–3 тыс. лет до н.э.) люди открыли новые, более совершенные и более производительные методы обогащения – различные гравитационные методы, сначала, по-видимому, типа старательского лотка, затем обогащение в потоке воды (например, в ручье, как в случае «золотое руно»), затем обогащение в шлюзах и пр.

Достижения Европы в области обогащения и металлургии обобщено и описано в книге «О горном деле и металлургии в двенадцати книгах» Георгия Агриколы – выдающегося ученого XVI столетия; он был минералогом, металлургом, врачом и писателем.

В XVI в. для различных нужд человеческого общества использовались уже 10 элементов: золото, серебро, медь, олово, железо, ртуть, цинк, сера,

мышьяк и сурьма. Последние три элемента были известны еще в древнем Египте. Особенно широко использовались железо, медь, олово и цинк. К концу XIX в. уже были известны также свинец и фосфор (1669), азот (1772), кислород, марганец и хлор (1774), магний (в 1775 г. научились отличать магний от кальция), водород (1783), хром (1797), кремний (1811–1823), алюминий (1827) и др.

Первые методы обогащения использовались в течение нескольких тысяч лет. К концу XIX в. богатые руды были в значительной степени исчерпаны, в переработку стали вовлекаться все более бедные и более сложные руды (поликомпонентные и тонковкрапленные). Существующие методы обогащения уже с трудом обеспечивали получение более или менее богатых концентратов. Сульфидные минералы этими методами не разделялись ввиду близких значений плотности (халькопирит 4,1...4,3 сфалерит 3,3...4,1 пирит 4,3...5,2 г/см³) и тонкой вкрапленности (1...0,05 мм). В лучшем случае удавалось отделить минералы свинца (галенит 7,4...7,5, церуссит 6,4...6,5 г/см³) от других минералов цветных металлов. Потребность в металлах возрастала. Это заставило изыскивать новые, более эффективные методы обогащения. Поэтому в конце XIX в. появились три новых метода обогащения: сначала открыли флотационный метод обогащения (1860 г.), затем сухое магнитное обогащение для железных руд и в 1901 г. был разработан электрический метод обогащения.

Начало масляной флотации связано с именем английского изобретателя Вильяма Хайнса, который в 1860 г. получил первый патент на этот способ. Согласно патенту раздробленная руда смешивалась с минеральным маслом, которое, смачивая сульфиды, вызывало агрегирование их частиц. Смоченные маслом сульфиды всплывали на поверхность пульпы, образуя минерализованный слой из сульфидных минералов; частицы породообразующих минералов, смоченные водой, собирались на дне аппарата.

В конце XIX в. в Швеции Венстреном был сконструирован барабанный сепаратор сухого обогащения сильномагнитных руд. Ветерилл (США) сконструировал сепаратор для обогащения слабомагнитных вольфрамитовых руд.

В 1901 г. была предложена первая машина для разделения материалов по электропроводности. Первый сепаратор для разделения электропроводящих и электронепроводящих частиц был предложен Л. Блеком и Д. Моршером, а в 1905 г. Г. Гуффром был усовершенствован сепаратор для обогащения руд неметаллических ископаемых, а также для очистки зерен и семян. В начале XX в. Грендаль (Швеция) разработал конструкцию магнитного сепаратора для мокрого обогащения сильномагнитных руд.

Рассмотрим более подробно историю развития флотационного метода обогащения. Разделение минералов в воде по смачиваемости – флотация – в примитивном виде известна довольно давно. Свыше 2500 лет назад было известно, что минеральные масла вытесняют воду с поверхности некоторых минералов. В сочинениях Геродота (490–426 гг. до н.э.) указывалось, что

финикияне и греки применяли смазанные жиром гусиные перья при извлечении золота из россыпей. В XV в. арабы применяли оригинальный способ обогащения: руду, содержащую азурит $\text{CuCO}\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, смешивали с растопленной смолой, а затем заливали водой. Смола смачивала азурит и всплывала вместе с ним над поверхностью воды, в то время как другие минералы, несмачиваемые смолой, оставались в воде. Аналогичный метод применяли при производстве ультрамарина.

Основное открытие флотации было сделано в Германии: братья Бессель в 1877 г. и в 1886 г. в Дрездене получили патенты на обогащение графита. В этих патентах содержались все основные особенности современного метода флотации: применение небольших количеств минеральных масел и образование воздушных пузырей при кипячении пульпы. В 1885 г. американкой К.И. Эверсон был взят основной патент на флотацию. В нем описано свойство мелкоизмельченной сернистой руды поглощать масла животного, минерального и растительного происхождения в присутствии подкисленной воды, а затем при достаточном движении воды подниматься на поверхность. В 1886 г. К. Эверсон запатентовал процесс обогащения сульфидных минералов флотацией: в пульпу добавляли масла (сульфированные) и неорганические кислоты (H_2SO_4) или соли, улучшающие разделение сульфидов от пустой породы.

Г. Робсон и С. Краудер в 1897 г. рекомендовали применять при обогащении сульфидных руд большие количества минеральных масел (25...30 % к массе руды), обрабатывая ими густую пульпу. В масле собирались все сульфидные минералы (отсюда название «собиратели») и всплывали вместе наверх, что давало возможность отделить их от пустой породы.

Процесс масляной флотации основан на избирательном смачивании сульфидных минералов маслом. Смесь руды, воды и масла тщательно перемешивается, затем пульпа отстаивается и масло с сульфидными минералами всплывает, располагаясь на поверхности пульпы. Для повышения эффективности разделения вводится серная кислота.

В 1886 г. в США был запатентован процесс обогащения сульфидных руд с помощью масляной флотации, в 1892 г. – процесс пленочной флотации, а в 1901 г. – процесс пенной флотации. Современный флотационный процесс, существующий в развитой форме более 80 лет, прошел большой и сложный путь в своем развитии. Возникновение масляной флотации стимулировалось быстрым развитием в XX в. машиностроения и сильно возросшим спросом на цветные металлы.

В США на фабрике «Гласдир» вводилось на одну часть руды (по массе) 6–10 частей воды, до 10 % от массы руды масла и 0,5 % серной кислоты. С помощью масляной флотации извлекалось из руды до 80 % сульфидов. Производительность фабрики достигала 50 т/ч, потери масла составляли 2 %. Минеральное масло отделялось от сульфидных концентратов промывкой, фильтрацией и центрифугированием. В 1898 г. Ф. Эльмор стал приме-

нять более разбавленные пульпы. Этот метод назвали экстракционным. Он применялся в течение ряда лет на нескольких фабриках.

В 1901 г. в Австралии С.В. Поттер запатентовал новый способ флотации сульфидных руд, содержащих карбонаты. В сильно подогретую (80...90 °С) пульпу, содержащую карбонаты (если в руде их нет, то добавляют тонкоизмельченный известняк), вводят серную кислоту в количестве до 20 % от массы руды.

В пульпе протекает химическая реакция: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2 \uparrow$ – активное растворение карбонатов с образованием пузырьков углекислоты. Образовавшаяся углекислота энергично выделяется в виде мелких пузырьков, которые при подъеме, сталкивались с омасленными сульфидными частицами, минерализовывались и выносились на поверхность пульпы.

В 1902 г. С.В. Поттер и Г.П. Дельпра предложили использовать для транспортировки гидрофобных минеральных частиц из объема пульпы наверх пузырьки газа, получая их за счет химической реакции, а с 1903 г. – за счет введения воздуха. По предложению Дельпра часть серной кислоты стали заменять на NaHSO_4 . В том же году он предложил конструкцию флотационного аппарата. По этому способу в течение 18 лет на ряде обогатительных фабрик переработано несколько миллионов тонн сульфидных руд. В частности, в 1902 г. в Австралии на фабрике «Броккен-Хилл» было переработано свыше 6 млн т отвалов с получением цинкового концентрата, содержащего 42 % цинка (в исходном продукте 20 % цинка).

В 1903 г. А. Каттермол запатентовал способ флотации, по которому сульфидные руды обрабатывались мылом (2 %) и маслом (4...6 %). Сульфидные зерна после такой обработки агрегировались и оседали на дно, а пустая порода удалялась с помощью восходящей струи воды.

В 1904 г. Ф. Эльмор внедрил вакуум-флотацию в промышленном масштабе; разрежение поддерживалось в пределах 510...686 мм рт. ст. Подготовленная пульпа подавалась в лопастной смеситель, туда же подавались реагенты (мазут, сало, олеиновая кислота в количестве 0,15...0,5 % от массы руды в соотношении 6:2:1). Этот способ нашел широкое применение.

По патенту 1905 г. пульпу стали насыщать пузырьками воздуха, что позволило резко сократить расход масла – до 0,1 %. Фактически это стало началом развития пенной флотации, которая в настоящее время заняла основное место во флотационных процессах обогащения.

В 1892 г. А. Нибелиус и в 1904 г. Макквинстен получили патенты в США на способ обогащения с помощью пленочной флотации. Этот процесс заключался в следующем: на поверхность воды осторожно подается сульфидная руда крупностью менее 0,2...0,3 мм. Плохо смачиваемые водой сульфидные зерна остаются на поверхности воды в виде монослоя и удаляются в виде концентрата, а нерудные зерна хорошо смачиваются водой и тонут; их выводят из аппарата в виде хвостов.

Пленочная флотация основана на том, что деформация поверхности жидкости, вызываемая несмачивающейся плавающей частицей, значительно увеличивает площадь поверхности слоя воды, что в целом вызывает снижение давления такой частицы на водную поверхность, т.е. самопроизвольно сокращает совершаемую работу против сил тяжести.

Первоначально в процессе пленочной флотации реагенты не использовались, с 1911 г. для повышения флотационной способности сульфидных руд стали применять большое количество масел. Эти методом было получено свыше 300 тыс. т цинкового концентрата. Машины пленочной флотации имеют очень низкую производительность, а процесс малоэффективен, поэтому этот метод не нашел широкого применения. С 40-х годов XX в. пленочная флотация часто применяется в комбинации с гравитационным методом – флотогравитация.

С 1905 г. стали применять при флотации продувание пульпы воздухом через отверстия в трубе, погруженной в пульпу, содержащую масла. С 1906 г. предложено подвергать пульпу сильному перемешиванию, что позволило резко снизить расход масел.

С 1909 г. стала развиваться селективная флотация сульфидных руд. Предварительно руду подвергают обжигу (метод Хорвуда), затем вводят серную кислоту (Л. Бредфорд) и проводят флотацию. В 1912 г. А. Лаури и Н. Гринуэй предложили щелочные бихроматы для депрессии галенита. В 1913 году Л. Бредфорд предложил медный купорос в качестве активатора сульфидов цинка.

Механическая флотомашина «Минерел сепарейшен» разработана в 1906 г. В 1914 г. П. Келлоу предложил использовать во флотационной машине воздух, который проходил под давлением через пористую ткань. В это же время было предложено несколько способов подачи воздуха в пульпу, в частности, за счет удара струи пульпы о неподвижную стенку. Но только в 1919 г. были сконструированы флотационные машины, в которых воздух поступал в пульпу через пористое дно.

И. Лэнгмюр в 1921 г. впервые дал однозначное истолкование масляной флотации: в основе лежит самопроизвольный процесс слипания омасленных частиц сульфидных минералов и пузырьков воздуха. Жидкие слои масла на частицах сульфидных минералов и на пузырьках газа при их соприкосновении объединяются, в результате чего запас свободной энергии уменьшается, ($\Delta G < 0$). Прочность связи равна $\sigma \Delta(S)$ Дж/м² и определяется свободной энергией σ на границе масло–вода и площадью контакта частицы с пузырьками воздуха. Разрыв связи частицы с пузырьком воздуха приводит к увеличению поверхности раздела фаз масло–вода, поэтому возможен только при воздействии извне (сдвиг, удар).

В 1879 г. профессор Казанского университета И.С. Громека разработал теорию капиллярности, играющую большую роль в обеспечении процесса флотации. Он впервые дал формулировку основных законов смачивания и

количественное понятие об избирательном смачивании на границе твердой фазы и двух жидкостей противоположных полярностей.

В 1915 г. было открыто, что органические соединения, содержащие сульфидную серу, являются собирателями сульфидных минералов. В 1921 г. описано применение растворимых реагентов-собирателей. К. Перкинс запатентовал ряд органических соединений в качестве собирателей, в частности тиокарбонилд; в 1922 г. запатентованы ксантогенаты (Перкинс, Келлоу), в 1925 г. – аэрофлоты.

В 1921–1923 гг. флотацию сульфидов стали осуществлять в щелочной среде. В 1922 г. Г. Шеридан и Г. Гризволд предложили использовать щелочные цианиды для депрессии сульфидов цинка при флотации галенита. С 1925 г. при флотации стали применять аэролифтные машины, в которых воздух в пульпу подавался через патрубки; в этом же году описано применение катионных собирателей при флотации силикатов.

С 1920 г. флотационный метод стали использовать при обогащении каменного угля, а с 1923 г. – при разделении оксидов от силикатов. Флотационный метод стал основным методом обогащения многих руд, особенно руд цветных металлов. Все это привело к дальнейшему развитию аппаратов для рудоподготовки – дробления, измельчения, классификации и т.д. Более того, селективная флотация сульфидных руд оказала огромное влияние на изменение металлургических методов переработки руд и концентратов. Флотация резко повысила извлечение металлов и качество концентратов, что позволило ей вытеснить при обогащении сульфидных и других руд менее рентабельные методы обогащения. В настоящее время этим методом обогащаются десятки типов руд различных металлов. С помощью флотации в настоящее время перерабатывается свыше одной трети всего обогащаемого в мире сырья.

В России первая фабрика с флотационным методом обогащения была пущена в 1904 г. в Мариуполе для обогащения графита. С 1914 по 1916 г. велись лабораторные исследования по флотационному обогащению медных руд Урала. Первые флотационные фабрики в СССР для обогащения сульфидных руд были пущены в 20-х годах XX столетия: 1929 г. – Карсакпайская фабрика, к концу первой пятилетки были пущены Мизурская, Красноуральская, Калатинская, Риддерская, Пышминская фабрики. В настоящее время с помощью флотационного метода обогащения перерабатываются самые различные руды. В частности, флотационным методом обогащаются практически все сульфидные и окисленные руды цветных металлов, основное количество руд горно-химического сырья; кроме того, на большинстве фабрик, использующих гравитационные и магнитные методы обогащения, тонкодисперсные частицы доизвлекаются с помощью флотации (каменный уголь, железные, марганцевые руды и руды редких металлов). Область применения флотации постоянно растет: ее используют на многих предприятиях для очистки сточных вод от эмульсии масел, нефти, различных ионов и т.д.

В таблице приведены основные этапы развития и становления флотационного процесса.

Этапы развития и становления флотационного процесса (К. А. Разумов)

Приблизительная дата	Автор	Изобретение
1491	Мэнсюр	Использование различия смачиваемости минералов маслами и водой при обогащении ультрамарина и азурита
1731	Пити	Использование явления прикрепления частиц твердого к пузырькам воздуха для всплывания находящихся в пульпе частиц твердого
1860	Гейнес	Процесс масляной флотации
1877	Бессель	Процесс кипячения для извлечения графита
1885	Бессель	Процесс химического образования пузырьков газа для извлечения графита
1886	Эверсон	Применение подкисленной пульпы
1902	Фромент, Поттер, Дельпра	Применение газа в качестве выносящей среды для флотации сульфидных руд
1904	–	Промышленное применение пленочной флотации (производительность 120 т/сут). Из обесшламленной руды извлекалось до 90 % меди в концентрат, содержание меди 20 %
1905	Шварц	Применение сернистого натрия для извлечения окисленных руд цветных металлов
1906	Салмэн, Пикар, Балло	Уменьшение расхода масла. Введение газа методом перемешивания
1909	Гринуэй, Салмэн, Хиггинс	Введение растворимых вспенивателей
1910	Гувер	Сконструированы и построены флотомшины механического типа «Минерал Сепарейшен» (применялись до 1930 г.)
1910	Бредфорд	Первые попытки применения селективной флотации
1912	Лоури и Гринуэй	Открыто депрессирующее действие двухромовокислых солей щелочных металлов на галенит
1913	Бредфорд	Применение сернистого газа для депрессии сфалерита

Приблизительная дата	Автор	Изобретение
1913	Бредфорд	Применение медного купороса для активации сфалерита
1914	Каллоу	Предложен первый флотационный аппарат, в котором аэрация пульпы осуществлялась продуванием сжатого воздуха через пористую ткань
1914	Валентинер	Дано теоретическое объяснение закрепления частицы на поверхности воды при пленочной флотации
1921	Перкинс и Сэйер	Применение специальных органических собирателей
1921	Перкинс и Сэйер	Флотация в щелочной среде
1922	Шеридан и Гризволд	Применение цианистых солей для депрессии сфалерита и пирита
1924	Сальман и Эдсер	Применение карбоновых кислот и их мыл для флотации несulфидных минералов
1925	Келлер	Применение ксантогенатов в качестве собирателей
1929	Годэн	Введение контроля щелочности среды
1929	Дженпросто	Флотация сильнорастворимых солей
1933	Несселер	Разделение с помощью флотации смесей растворимых в воде химических солей
1934	Чапмэн и Литлфорд	Флотогравитация Применение щелочных сульфидов в качестве собирателей
1935	Чапмэн и Литлфорд	Применение катионных собирателей

1. ФЛОТАЦИОННАЯ СИСТЕМА И ЕЕ ФАЗЫ

1.1. Сущность флотационного процесса

Любой процесс обогащения полезных ископаемых имеет определенные возможности, обусловленные его спецификой, достаточной разницей в контрастности свойств, заложенных в основу процесса обогащения. Однако немногие из тысяч минералов значительно различаются по физическим свойствам. Поэтому часто трудно или вообще невозможно отделять их друг от друга с помощью физических методов обогащения. Другим фактором, ограничивающим возможности применяемого метода обогащения, является крупность обогащаемого материала. Материал крупностью менее 30...40 мкм обогащается физическими методами с низкой эффективностью, что приводит к потере при обогащении значительной части полезных ископаемых. Появление флотационных методов обогащения позволило резко повысить полноту извлечения таких тонких зерен; флотации часто подвергаются хвосты гравитационных и магнитных процессов обогащения для доизвлечения зерен извлекаемого минерала крупностью меньше 30...40 мкм.

Важным физико-химическим свойством твердых тел является способность к смачиванию¹ жидкостями, в частности, к смачиванию водой. Это различие в смачиваемости минералов водой и заложено в основу флотационного метода обогащения полезных ископаемых. Различие в смачиваемости обусловлено природой химической связи кристаллической решетки. Минералы, хорошо смачиваемые жидкостью, относятся к группе *лиофильных* (буквально – любящие растворяться). Лиофильные вещества активно взаимодействуют с растворителями. В условиях флотации жидкой фазой является вода, поэтому используется термин *гидрофильность* (буквально – любящие воду). К группе гидрофильных относятся минералы с ионной связью, а также минералы, содержащие атомы кислорода: оксиды Al, Fe, Mn, Si и т.д., кварц и большинство силикатов.

Другую крайность представляют *лиофобные* (боящиеся растворения и смачивания) вещества. Для них характерно слабо выраженное взаимодействие с растворителями. В случае когда растворителем является вода, эти вещества называются гидрофобными. К группе гид-

¹ Смачивание (сольватация) – взаимодействие твердой и жидкой фаз на границах контакта.

рофобных относятся минералы с ковалентными связями: самородная сера, алмаз, графит, каменный уголь, молибденит, а также слоистые силикаты: тальк, серицит, хлорит, слюды. Основная масса минералов с различной смачиваемостью водой (гидрофильностью) входит в промежуточную группу.

Способность твердой фазы смачиваться жидкостями на границе трех фаз (твердое тело–жидкость–газ) характеризуется краевым углом смачивания (рис. 1.1).

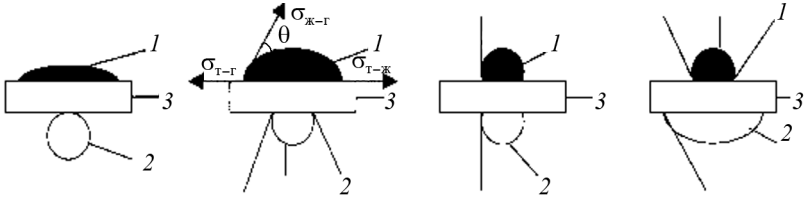


Рис. 1.1. Избирательное смачивание в условиях: минерал (3) – вода (1) – углеводород или воздух (2). Краевые углы θ определяются через водную фазу (П.А. Ребиндер, 1933)

Векторы поверхностных энергий образуют краевой угол смачивания, который измеряют как угол между касательными к границе раздела фаз через жидкую фазу: $\sigma_{ж-г}$ – вектор поверхностной энергии или поверхностная энергия на границе Ж–Г; $\sigma_{т-г}$ – вектор поверхностной энергии на границе Т–Г и $\sigma_{т-ж}$ – вектор поверхностной энергии на границе Т–Ж; θ – краевой угол. Уравнение, связывающее векторы поверхностных энергий на трехфазной границе раздела фаз, имеет вид

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \theta \text{ или } \sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж} = \sigma_{ж-г} \cos \theta .$$

Тогда
$$\frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}} = \cos \theta .$$

Это уравнение выведено впервые Юнгом в 1864 г.

Величина краевого угла смачивания является мерой гидрофильности; для парафина θ достигает 110° , для графита – 86° , а для гипса и кварца $0 \dots 6^\circ$. Капля ртути на стекле приобретает шарообразную форму, так как ртуть не смачивает стекло; вода, наоборот, смачивает стекло и легко растекается по нему ($\theta \approx 0$).

Флотационная система состоит из трех фаз: жидкой – Ж (вода), твердой – Т (минералы руды) и газообразной – Г (воздух). В водной фазе осуществляется разделение по смачиваемости минералов обогащаемой руды; твердая фаза – объект обогащения, газовая фаза – основное транспортное средство для выноса гидрофобной твердой фазы в виде тонкодисперсных зерен, закрепившихся на поверхности пузырьков.

Флотация – метод извлечения твердых минеральных частиц (реже – жидких) из тонкодисперсных трехфазных систем, основанный на различиях разделяемых частиц по смачиваемости водой. Трудносмачиваемые водой частицы при столкновении с воздушными пузырьками концентрируются на поверхности раздела фаз Ж–Г и выводятся из пульпы в пену. В условиях флотации несмачиваемые или трудносмачиваемые водой зерна минералов закрепляются на воздушных пузырьках, которые в соответствии с законом Архимеда выносятся к разделу фаз Ж–Г (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Агрегаты минеральных частиц и пузырьков, образующихся в пульпе при флотации (В.И. Классен, 1959)

Минерализованные пузырьки воздуха скапливаются на поверхности жидкой фазы и образуют минерализованную пену (рис. 1.3).

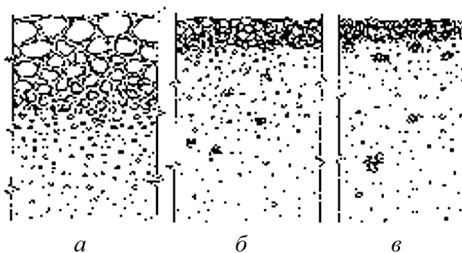


Рис. 1.3. Строение пенного слоя: а – пленочно-структурная пена; б – агрегатная пена; в – пленочная пена (В.И. Классен, 1959)

Содержание твердого во флотационной пульпе достигает 40...45 %, в пенном продукте – 50...60 %. Таким образом, тонкоизмельченная руда (крупностью менее 0,2...0,15 мм), находящаяся в виде водной суспензии (пульпы), делится с помощью флотационного метода на две части: несмачиваемые водой частички – *пенный продукт* (концентрат) и смачиваемые водой частички, оставшиеся в камере обогатительного аппарата, – *отходы*.

Конструкции флотационных машин могут быть различными. Во флотационных машинах частицы руды в суспензии поддерживаются во взвешенном состоянии; сюда же подается воздух, аэрируемый (диспергируемый) с помощью импеллера. Содержание воздуха в пульпе – до 15...25 %, максимальный размер пузырьков воздуха не превышает 2 мм.

Флотационный процесс реализуется следующим образом: подготовленная к обогащению руда (измельченная до необходимой крупности – 0,1 мм и разбавленная водой до оптимального содержания твердого 25...45 %), обрабатывается соответствующими флотационными реагентами для увеличения разницы в гидрофильности извлекаемых и депрессируемых минералов, подается в специальные аппараты – флотационные машины, в которых и осуществляется разделение минералов по смачиваемости (рис. 1.4).

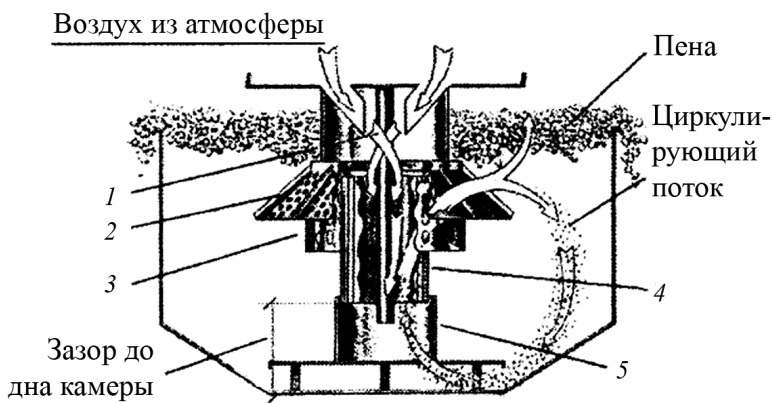


Рис. 1.4. Устройство флотомашины: 1 – воронка; 2 – отрагатель; 3 – статор; 4 – ротор; 5 – всасывающая труба

Твердые частицы руды и пузырьки воздуха движутся в пульпе по различным траекториям благодаря аэрирующему устройству.

При столкновении гидрофобных частиц с пузырьком воздуха происходит их налипание на пузырек; гидрофильные частицы не задерживаются на поверхности пузырька. Пузырьки воздуха, в том числе и минерализованные, имеющие плотность меньше плотности пульпы, поднимаются к поверхности пульпы со скоростью до 8 см/с. Таким образом, газообразная фаза (воздух) выполняет функцию транспорта: выносит гидрофобные несмачиваемые водой частицы на поверхность пульпы (на поверхность раздела фаз Ж–Г), образуя трехфазную минерализованную пену, которую удаляют (см. рис. 1.4).

Явление прилипания гидрофобных зерен руды к пузырьку воздуха обусловлено избытком свободной поверхностной энергии системы (σ) на всех участвующих в процессе поверхностях раздела фаз и «стремлением» термодинамической флотационной системы к минимуму свободной энергии за счет уменьшения поверхности раздела фаз Т–Ж и Г–Ж. Научная основа такого процесса обогащения – физикохимия поверхностных явлений, позволяющая изучить и использовать межмолекулярные силы сцепления в объеме жидкости и в пограничных слоях у межфазных поверхностей раздела. Другие примеры действия поверхностных сил: коалесценция воздушных пузырьков или капелек масла в водной фазе, капелек ртути, налипание пылевидных твердых частичек и капелек воды на поверхности стекла (адгезия).

В соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы растет: $dS > \frac{\sigma\theta}{T}$. Процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает наибольшим для данных условий значением. При флотации система переходит в состояние, отвечающее минимуму свободной поверхности. В условиях равновесия поверхность раздела фаз минимальна. Поэтому полная свободная поверхностная энергия системы также минимальная. Способность частиц удерживаться на межфазной поверхности определяется значениями удельных поверхностных энергий ($\sigma_{ТВ}$), зависящих от химического состава и строения кристаллической решетки минералов.

1.1.1. Флотационные реагенты

Разницы в величине естественной (природной) смачиваемости поверхности минералов руды водой обычно недостаточно для эффективного разделения, поэтому необходимо увеличение разницы смачиваемости разделяемых минералов. В реальных условиях регулирование степени смачиваемости поверхностей частичек минералов руды осуществляется с помощью специальных соединений, называемых *флотационными реагентами*.

Все флотационные реагенты являются регуляторами, или *модификаторами*, различных свойств фаз флотационных систем. Одни реагенты повышают гидрофобность поверхности извлекаемых минералов за счет сорбции поверхностью этих минералов из пульпы асимметричных гетерополярных органических соединений, ориентированных полярной группой к поверхности гидрофобизируемого минерала; несмачиваемая часть иона (молекулы) собирателя – углеводородный радикал – направлен в водную фазу. Такие реагенты называются *коллекторами* (англ. collect – собирать). Молекулы собирателя, вытесняя молекулы воды с поверхности минерала, адсорбируются на ней, образуя более гидрофобные участки, и утончают толщину гидратного слоя, повышая в итоге гидрофобность минеральной поверхности и создавая благоприятные условия для закрепления зерен гидрофобными участками на поверхности пузырьков воздуха.

Реагенты, которые избирательно (селективно) повышают способность минеральной поверхности смачиваться молекулами воды, т.е. приводят к противоположному явлению, называются *подавителями*, или *депрессорами*. Для гидрофилизации минеральной поверхности используют флотационные реагенты – подавители органического (крахмал, декстрин и др.) и неорганического (жидкое стекло, цианид натрия и т.п.) происхождения.

Для создания благоприятных условий взаимодействия собирателей и подавителей с минеральной поверхностью используют *реагенты-регуляторы*, или *модификаторы*: регуляторы pH жидкой фазы флотационной пульпы – различные минеральные кислоты и щелочи; пептизаторы, снижающие способность тонкодисперсных частичек налипать на поверхность флотируемых и депрессируемых зерен; *эмульгаторы* – реагенты, снижающие способность капелек маслообразных реагентов сливаться; *коагулянты* и *флокулянты* – реагенты, обеспечивающие слипание гидрофобных зерен руды; *пенообразователи*, или *вспениватели*, обеспечивающие устойчивость пузырьков

воздуха в пульпе, понижая способность их к коалесценции, и обеспечивающие получение на поверхности пульпы слоя пены с необходимой устойчивостью. В качестве пенообразователей используют органические вещества типа спиртов и их производных, адсорбирующихся на разделе фаз газ – жидкость и изменяющих поверхностную энергию раздела фаз. Таким образом, пенообразователи сохраняют дисперсность пузырьков и повышают устойчивость пены. Молекулы пенообразователей содержат две группировки атомов – полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную). Без пенообразователей трехфазная пена, содержащая газовую, водную и твердую фазы, неустойчива: при уравнивании давления в пузырьках с атмосферным на поверхности пульпы пена разрушается, всплывшие твердые частицы снова возвращаются в пульпу. В качестве пенообразователя применяют спирты (5–9 атомов углерода) и различные асимметричные молекулы, состоящие из углеводородного радикала и полярной группы типа —ОН, —О— и т.д. Сорбируясь на поверхности пузырьков воздуха полярной группой в сторону жидкой фазы, они способствуют образованию на пузырьках газовой фазы гидратной пленки, препятствующей коалесценции (слипанию) пузырьков воздуха.

Величину рН жидкой фазы пульпы регулируют для создания благоприятных условий взаимодействия реагентов собирателя и подавителя с минеральной поверхностью. Значения рН жидкой фазы пульпы при флотации находятся в диапазоне 1...13, обычно рН 7...9.

Реагенты-эмульгаторы стабилизируют эмульсии; реагенты-пептизаторы снижают способность пульпы к агрегированию – слипанию частиц; реагенты-флокулянты выполняют противоположную функцию.

1.1.2. Разновидности флотационных процессов обогащения

Разделение минералов (и других веществ) по величине смачиваемости может осуществляться на различных поверхностях раздела фаз: жидкость – газ, жидкость – жидкость, жидкость – твердое. Флотационное разделение минералов на поверхности раздела жидкость – газ реализовано в виде различных процессов: пенная флотация, пленочная флотация и др.

Пенная флотация – наиболее распространенная разновидность флотации в практике обогащения. Реализованы следующие разновидности аэрации – насыщения пульпы тонкодисперсной газовой

фазой: механическое, пневматическое, пневмомеханическое, реже вакуумное и компрессорное. Последние два способа аэрации обычно применяются при очистке сточных вод от нефтепродуктов и других маслообразных или тонкодисперсных твердых частиц.

Пленочная флотация – разделение частиц по смачиваемости на поверхности раздела вода–воздух. Разделяемые частицы подаются осторожно на водную поверхность сверху: гидрофобные частицы удерживаются на поверхности воды (как смазанная жиром иголка) и выносятся потоком к месту разгрузки, гидрофильные частицы смачиваются водой, тонут в камере аппарата и удаляются в виде хвостов. Процесс пленочной флотации очень тонкий, малопроизводительный. Наиболее полно он реализуется при флотогравитации для разделения тяжелых оксидных минералов и сульфидов. Крупность разделяемых минералов достигает 2...3 мм.

Масляная флотация – флотационное разделение минералов на поверхности раздела жидкость – жидкость (минеральное масло – вода). Сталкиваясь с каплями диспергированного в пульпе масла, гидрофобные частицы закрепляются на них и выносятся на поверхность жидкость – газ (иногда с помощью пузырьков воздуха), а нефлотирующиеся частицы остаются в пульпе. Другая разновидность масляной флотации – грануляция. При высоком расходе минерального масла омасленные частицы слипаются в пульпе в большие агрегаты и остаются на дне камеры, а гидрофильные частицы с потоком пульпы удаляются в хвосты. Процесс масляной флотации в настоящее время практически не используется вследствие большого расхода масла. Процесс грануляции применяется на ряде зарубежных угольных фабрик для обогащения коксующихся углей.

К этой же разновидности флотации можно отнести флотационное удаление гидрофильных частиц пустой породы каплями воды, находящимися внутри расплавленной серы – экстракционная флотация (например, амальгамация золота ртутью).

Флотационные процессы на поверхности раздела твердое – жидкость обычно используются для доизвлечения тонких гидрофобных зерен: флотация «тонкой стенкой», флотация с носителем, улавливание алмазов жировой поверхностью.

1.1.3. Возможности флотационного метода обогащения

В промышленном масштабе извлекается свыше 100 минералов, перерабатывается при этом свыше 10^9 т/год самого разнообразного

сырья. Таким образом, флотационный метод обогащения представляет исключительную ценность для горно-добывающей промышленности: он позволяет экономично перерабатывать огромные количества руд и повысить технико-экономические показатели обогащения, вовлекая в практику все более бедные и труднообогатимые руды.

Академики П.А. Ребиндер и А.Н. Фрумкин, пионеры по разработке научных основ флотации, отмечали еще в 30-х годах XX в.: «Флотация является одним из наиболее совершенных методов обогащения полезных ископаемых». Профессор В.И. Классен писал еще категоричнее: «Флотационный метод обогащения полезных ископаемых является одним из выдающихся достижений техники XX века, обеспечивающим колоссальное расширение сырьевой базы промышленности».

Метод флотации, как и любой разделительный процесс, имеет свои возможности, обусловленные крупностью флотируемых частиц (величиной вкрапленности извлекаемых минералов) и близостью химических свойств разделяемых минералов. Недостатками флотационного метода обогащения являются необходимость тонкого измельчения (до 100 мкм), большой расход воды (до 3...4 м³/т), загрязнение этих вод шламами и флотационными реагентами (иногда довольно токсичными).

Основные достоинства флотационного метода обогащения:

1. Важным преимуществом флотации перед другими методами обогащения является возможность обогащения труднообогатимых комплексных руд, содержащих ряд близких по свойствам минералов.

2. Более 1/3 добываемых руд и 10...15 % каменных углей перерабатываются с помощью флотации. Производительность флотационных фабрик составляет до 200 000 т/сут.

3. Высокая степень обогащения: степень концентрации колеблется от долей единицы (для каменного угля) до сотен тысяч (при флотации алмазов).

4. Полнота извлечения зависит от исходного содержания, величины вкрапленности и природы сопутствующих минералов и колеблется в широком диапазоне 20...95 %.

5. Содержание ценного компонента в питании колеблется в широком интервале: от десятков процентов (каменные угли, калийные соли, железные руды) до тысячных и десятитысячных долей процента (алмазы, золото); β – содержание ценного компонента в обогащенном, обычно пенном (камерном) продукте, также колеблется в широком диапазоне; содержание висмута во флотационном концентрате

достигает 3 %, медных минералов в медных концентратах 45...85 %, молибденита до 80...95 %.

6. С помощью флотации успешно разделяется тонкозернистый материал, практически не обогащаемый другими методами: от 1...2 мм (для угля, серы) до 0,005 мм (для сульфидов).

7. Область применения флотации в народном хозяйстве все время расширяется: разделение файнштейна на медные и никелевые сульфиды, обогащение шлаков медных металлургических заводов, обогащение золы ТЭЦ и т.д.

Ранее уже отмечалось, что флотация – это универсальный метод обогащения и фактически не имеет ограничений. Разновидность флотации, так называемая *ионная флотация*, применяется для очистки растворов и сточных вод на ряде металлургических заводов (очистка от Co^{2+} , Ni^{2+} , MoO_3^{2-} , WO_3^{2-}), очистки сточных вод от органических соединений (на заводах по получению синтетических карбоновых кислот) и т.д.

Взаимодействие фаз флотационной системы базируется на закономерностях и явлениях химии, физики и гидродинамики. Следовательно, чтобы грамотно управлять процессом флотации, необходимо знать многие разделы неорганической, органической, коллоидной химии, электрохимии, химии твердого тела, аналитической химии (обеспечение селективности собирателей и подавителей).

Своими успехами флотация обязана ряду крупных отечественных и зарубежных ученых, которые внесли значительный вклад в развитие теории и практики флотации (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Вклад российских ученых в развитие теории и практики флотации

Приблизительная дата	Автор	Изобретения и научные труды
1932 г.	А.Н. Фрумкин	Физико-химические основы теории флотации
1933 г.	П.А. Ребиндер	Физикохимия флотационных процессов
1934 г.	С.М. Ясюкевич	Механизм взаимодействия флотационных реагентов с поверхностями минералов
1936 г.	Д.А. Шведов	Роль окисления в явлениях флотации сульфидных минералов
1936 г.	В.А. Мостович	Новый комбинированный метод обогащения медных окисленных руд: выщелачивание–цементация–флотация

Приблизительная дата	Автор	Изобретения и научные труды
1936 г.	Б.Г. Дерягин	Влияние гидратных слоев на флотирuemость минералов, расклинивающее давление
1937–1938 гг.	З.В. Волков	Физико-химические основы теории флотации
1937 г.	С.И. Митрофанов	Изучение механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов
1938–1947 гг.	К.Ф. Белоглазов	Теория закономерностей флотационного процесса
1939 г.	Г.О. Еричковский	Образование флотационной пены
1939 г.	В.И. Классен	Аэрация и флотация; механизм взаимодействия флотационных реагентов с минеральной поверхностью, омагничивание флотационных пульп, кинетика флотации
1941 г.	О.С. Богданов	Изучение аэрации воздуха во флотационной пульпе, изучение механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов, монографии
1945 г.	И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия	Роль газов во флотационной системе, окисление сульфидов. Доказана необходимость окисления поверхности сульфидных минералов перед их взаимодействием с реагентами, влияние полупроводниковых свойств сульфидных минералов на их флотационные свойства, изучен механизм взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов
1945 г.	В.А. Глембоцкий	Изучение механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов, десорбция реагентов с поверхности минералов при повышенных температурах, десорбция ультразвуком
1948 г.	С.В. Бессонов	Роль окисления сульфидов, монографии
1950 г.	М.А. Эйгелес	Разработка основ флотации несульфидных минералов
1950 г.	И.А. Каковский	Изучение механизма взаимодействия флотационных реагентов с минеральной поверхностью

Приблизительная дата	Автор	Изобретения и научные труды
1953 г.	С.И. Полькин	Механизм взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов, разработка флотационной технологии обогащения руд редких металлов, учебники, монографии
1955 г.	И.Н. Масляницкий	Новая технология обогащения сульфидных медно-никелевых руд; флотация, плавка коллективных концентратов, измельчение и флотационное разделение файнштейна
1958 г.	А.С. Конев	Разработка новой технологии при обогащении полиметаллических руд с применением сернистого натрия для десорбции сульфгидридных собирателей
1959 г.	В.И. Мелик-Гайказян	Межфазовые взаимодействия
1959 г.	М.М. Сорокин	Влияние коррозионных токов на окисление сульфидных минералов при измельчении и кондиционировании руд, влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий, изучение механизма взаимодействия реагентов с поверхностью минералов
1960 г.	В.А. Чантурия, Р.Ш. Шафеев	Влияние полупроводниковых свойств сульфидных минералов и гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами, монографии
1960 г.	Н.Ф. Мещеряков	Флотационные аппараты
1968 г.	А.А. Абрамов	Исследование термодинамики при изучении флотационных реагентов с поверхностью минералов. Разработка технологических режимов флотационного обогащения, учебники, монографии

Таким образом, история развития (становление) процесса флотационного обогащения полезных ископаемых – это фактически история развития селективной гидрофибизации минералов руды и история развития транспортировки этих частиц в пенный продукт. Становление процесса флотации – одного из наиболее эффективных методов обогащения труднообогатимых руд – осуществлялось первоначально в двух странах – США и Австралии, где была особенно раз-

вита в это время горно-рудная промышленность по переработке сульфидных свинцово-цинковых руд. При этом следует отметить, что развитие технологии долго опережало развитие теории – научной базы этого процесса. Научные исследования на первом этапе развития технологии и теории процесса также в основном прошли в этих странах. Позднее в развитии теории флотационного процесса принимали участие и другие страны: Англия, Германия, Канада и Россия. В нашей стране выполнены фундаментальные исследования по физико-химическим основам флотационного процесса. Теоретические и технологические исследования в Советском Союзе выполнялись в Механобре (Ленинград), ИГД АН СССР (Москва), Гинццветмете и ВИМСе (Москва), в вузах Москвы, Ленинграда, Свердловска, Иркутска и др.

1.2. Фазы флотационной системы

Флотационная система состоит из трех фаз: жидкой – Ж (вода) – дисперсионная среда, в которой происходит разделение взвешенных рудных зерен по величине смачиваемости их водой; твердой – Т – объект разделения и газовой – Г (воздушные пузыри) – диспергированный воздух.

Твердая фаза представлена тонкоизмельченными частицами разных минералов руды крупностью около $-0,15 \text{ мм} + 0$; при флотации минеральных зерен плотностью меньше $2,7 \text{ г/см}^3$ максимальная крупность извлекаемых частиц может достигать $1 \dots 2 \text{ мм}$ (каменный уголь, графит, сера). Во флотационной системе твердая фаза представлена в основном нерудными минералами (силикаты, карбонаты, оксиды) и в меньшей степени – рудными минералами, которые подлежат переводу в пенный продукт. Все твердые вещества, в том числе и минералы, различаются между собой одним важным физико-химическим свойством – *способностью смачиваться водой*.

Поверхность минеральных частиц содержит большое количество нескомпенсированных связей (валентностей), образовавшихся вследствие разрушения кристаллической решетки при измельчении. Эти связи обуславливают взаимодействие поверхности с молекулами воды, обладающими постоянным диполем. Такое взаимодействие молекул жидкости с твердой поверхностью называется *смачиванием* (сольватацией); когда смачивателем является вода, то процесс называется *гидратацией*.

Способность твердой поверхности к смачиванию обусловлена природой минерала (типом химической связи кристаллической решетки, природой катионов и анионов, наличием атомов кислорода) и природой жидкости.

Минералы с *ионным типом* химической связи в кристаллической решетке, а также многие минералы, содержащие атомы кислорода, легко смачиваются водой. Минералы с *ковалентным типом* химической связи в кристаллической решетке, наоборот, не смачиваются водой (они смачиваются аполярными жидкостями). В зависимости от природы минерала краевой угол смачивания колеблется в диапазоне от 0 до 90...100°. Основная масса минералов с различной степенью смачиваемости водой (гидрофильности) входит в промежуточную группу.

Жидкая фаза – вода – во флотационной системе не просто дисперсионная среда, в которой протекает процесс разделения минеральных частиц твердой фазы по смачиваемости, но фактически основной флотационный реагент. Именно вода обеспечивает гидрофилизацию минеральных зерен. В воде протекают как химические процессы взаимодействия минералов с флотационными реагентами, так и физические процессы: 1) образование тонкодисперсных газовых пузырьков на более гидрофобных поверхностях минеральных частиц за счет растворенного в воде воздуха; 2) прилипание таких частиц к пузырькам; 3) вынос минерализованных пузырьков на поверхность флотационной пульпы.

В результате смачивания поверхности водой (или другой жидкостью) у твердой поверхности образуется слой из молекул смачивающей жидкости, отличающейся по ряду физических свойств (вязкости) от свойств жидкости в объеме. Когда смачивающая жидкость – вода, этот слой называется *гидратным слоем*. При смачиваемости кварца водой толщина гидратного слоя достигает 100 нм.

Система из жидкой и тонкодисперсной твердой фаз называется *суспензией*. По величине частиц дисперсной фазы суспензии делятся на грубые ($d > 1$ мкм) и коллоидные ($d < 0,1$ мкм).

Газовая фаза – третья фаза флотационной системы. Газовая фаза диспергирована в суспензии и равномерно распределена по ее объему. Крупность газовых (воздушных) пузырьков находится в диапазоне от 0 до 2 мм. Преобладают пузырьки воздуха крупностью 0,8...1,0 мм. Поверхность пузырьков огромна. Кроме воздуха во флотационную пульпу иногда вводятся газообразные реагенты (O_2 , SO_2 , CO_2 , NH_3).

Характерным признаком таких трехфазных дисперсных систем является наличие очень большой поверхности раздела на границе между дисперсными фазами, следовательно, для них характерна большая внутренняя энергия. Такая система неустойчива и стремится к уменьшению внутренней энергии путем уменьшения поверхности контакта фаз (Т–Ж, Г–Ж) за счет слипания и налипания твердых частиц, коалесценции пузырьков воздуха, налипания твердых слабогидратированных частиц на воздушных пузырьках.

Примером неустойчивости тонкодисперсных систем является налипание пылинок на оконном стекле, слипание пылинок, слипание капелек жидкости при соприкосновении, коалесценция пузырьков воздуха в жидкой фазе (или на поверхности жидкой фазы) при их соприкосновении.

Рассчитаем примерную площадь контакта фаз во флотационной пульпе. Исходные данные: объемное соотношение фаз Т:Г:Ж, %: 25:15:60. Допустим, что диаметр пузырьков воздуха 0,8 мм ($8 \cdot 10^{-4}$ м), а зерна твердой фазы 0,1 мм ($1 \cdot 10^{-4}$ м) имеют кубическую форму.

Газовая фаза:

$$1) \text{ объем пузырька: } \frac{4}{3} \pi R^3 \text{ или } \frac{1}{6} \pi D^3 = \frac{1}{6} \cdot 3,14 (8 \cdot 10^{-4})^3 = 4,18 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3;$$

$$2) \text{ количество пузырьков в 1 дм}^3 \text{ пульпы: } n = \frac{10^{-3} \cdot 0,25}{4,18 \cdot 10^{-12}} = 35,88 \cdot 10^6 \text{ шт.};$$

$$3) \text{ суммарная площадь пузырьков: } \sum S_1 = n S_1 \pi D^2 = 35,88 \cdot 10^6 \times 3,14 \cdot 64 \cdot 10^{-8} = 72,10 \text{ м}^2.$$

Твердая фаза:

$$1) \text{ площадь частицы твердой фазы: } 6S^2 = 6(1 \cdot 10^{-4})^2 = 6 \cdot 10^{-8}, \text{ где } S^2 - \text{ площадь грани частицы};$$

$$2) \text{ объем зерна твердой фазы: } V = d^3 = (1 \cdot 10^{-4})^3 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3;$$

$$3) \text{ количество зерен в 1 дм}^3 \text{ пульпы: } n = 1 \cdot 10^{-3} \frac{0,1}{1 \cdot 10^{-12}} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ шт.};$$

$$4) \text{ суммарная площадь зерен: } \sum S_2 = 6 \cdot 10^{-8} \cdot 1,5 \cdot 10^8 = 9 \text{ м}^2.$$

Суммарная площадь контакта трех фаз в 1 дм³ пульпы при заданных параметрах твердой и жидкой фаз огромна и составляет 81,1 м². В действительности она намного больше, так как большое количество пузырьков воздуха и частиц твердой фазы имеют размеры меньше заданных.

1.3. Физико-химические свойства фаз флотационной системы. Жидкая фаза

1.3.1. Строение молекул воды

Молекула воды H_2O состоит из атома кислорода и двух атомов водорода и имеет нелинейную структуру. Орбитали между H^+ и O_2^- гибридные – sp^3 . Расстояние между ядром кислорода и протоном водорода равно 0,09568 нм в молекуле водяного пара и 0,099 нм – во льду. Радиус молекулы воды (электронной сферы иона кислорода) равен 0,138...0,140 нм, а расстояние между протонами (H^+ и H^+) равно 0,154 нм. Валентный угол составляет 105° вместо 90° . Восемь электронов попарно вращаются по четырем орбиталиям, расположенным в трех плоскостях (углы 90°), вписывающихся в куб (рис. 1.5).

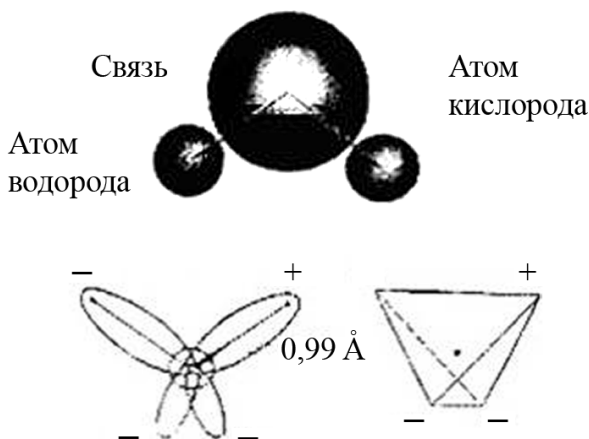


Рис. 1.5. Электронные модели молекулы воды

Согласно Л. Полингу в результате электростатического отталкивания протонов связь $\text{O}-\text{H}$ носит частично ковалентный и частично ионный характер, что приводит к возникновению у атомов водорода результирующих зарядов, а отталкивание их дает соответствующее увеличение валентного угла.

Заряды в молекуле воды пространственно разделены, поэтому молекула имеет постоянный дипольный момент. Результирующий дипольный момент равен 1,84...1,85 D . Наличие постоянного диполь-

ного момента в молекуле воды обуславливает полярность молекулы и все ее физические и химические свойства. Основные параметры и физические свойства воды приведены ниже:

Длина связи, мм.....	0,0965 (жидкость) 0,099 (лед)
Валентный угол γ , град.....	104,5
Сила постоянная в направлении связи, Н/м.....	$8,256 \cdot 10^2$
Дипольный момент μ , Кл·м.....	$6,13 \cdot 10^{-30}$
Поляризуемость $\alpha_{\text{в}}$, см ³	$1,48 \cdot 10^{-24}$
Потенциал ионизации U , эВ (Дж).....	12,56 ($20,11 \cdot 10^{-19}$)
Диаметр молекулы воды, нм.....	0,28

Среднее расстояние между молекулами в жидкостях гораздо меньше, чем в газах, для обычных жидкостей при комнатных условиях – примерно в 10 раз. В жидкостях отдельные молекулы или группы молекул сохраняют способность к свободному перемещению. В расположении атомов и молекул в жидкости гораздо больше порядка, чем в газах, но это так называемый ближний порядок в пределах 1...2 нм. Он выдерживается лишь на небольших расстояниях, не превышающих размера в несколько молекул. Расстояние между молекулами в жидкостях настолько малы, что свойства жидкости в значительной степени определяются собственным объемом молекул и взаимным притяжением между ними. В жидком состоянии средняя кинетическая энергия молекул примерно равна их средней потенциальной энергии.

В жидкостях наблюдается некоторая упорядоченность расположения молекул, т.е. в отдельных ультрамикроскопических участках объема жидкости образуются как бы ничтожно малые по размерам кластеры. Таким образом, в жидкостях имеется большое количество крупных и простых агрегатов. Внутреннее строение жидкостей ближе к строению кристаллов, чем газов. Поэтому жидкости во многих отношениях занимают промежуточное положение между твердыми и газообразными веществами.

1.3.2. Структура воды

Наличие дипольного момента в молекулах воды обуславливает их взаимодействие. Каждая молекула может взаимодействовать за счет водородной связи одновременно с четырьмя другими молекулами воды (рис. 1.6).

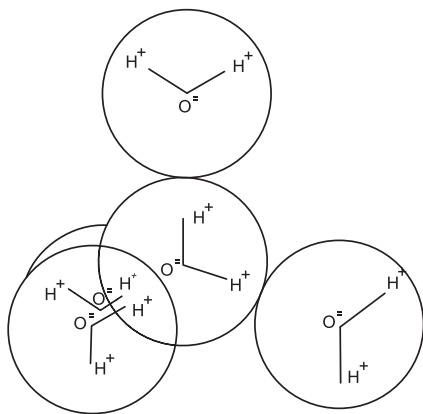


Рис. 1.6. Ближайшее окружение молекулы в структуре льда

В структуре льда молекулы воды располагаются слоями; каждая молекула связана с тремя молекулами, принадлежащими тому же слою, и с одной молекулой из соседнего. Расстояние между соседними молекулами не одинаково: при 25°C каждая молекула имеет в каркасе одного соседа на расстоянии $0,277$ и трех – на расстоянии $0,294$ нм (в среднем $0,290$ нм), т.е. водородные связи неравноценны.

Молекулы воды взаимодействуют между собой, образуя ажурную структуру с пустотами, превосходящими по размерам сами молекулы воды. Три молекулы воды из верхнего кольца и три – из нижнего образуют трехгранную призму высотой $0,276$ нм со стороной основания $0,46$ нм. В эту призму может быть вписан шар радиусом $0,146$ нм, касающийся всех шести молекул воды, находящихся в вершинах призмы. В результате межмолекулярного взаимодействия получается ажурная постройка молекул воды (рис. 1.7).

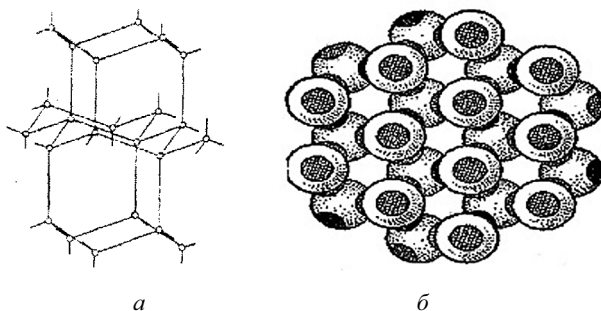


Рис. 1.7. Структура воды: *a* – расположение центров молекул в структуре льда; *б* – структура льда

При координационном числе 12, плотной упаковке шаров радиусом 0,146 нм и молекулярной массе 18 г плотность была бы $1,92 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, в то время как реальная плотность обычного льда всего $0,92 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Ажурность и наличие внутренних пустот – основное отличие свойств связей молекул воды. Такова, в частности, структура льда, построенная из взаимно сцепленных гофрированных шестерных колец.

Предложено много моделей структуры воды. Основными из них являются: 1) двухструктурные модели (В.В. Синюков, 1976), в которых присутствует вода в виде тетраэдрической (льдоподобной) форме, и вода с размытой структурой (Дж. Бернал); 2) модели с заполнением пустот (О.Я. Самойлов); 3) модели ассоциатов (H_2O) и 4) кластерные модели. Количество молекул в кластере зависит от температуры: чем выше температура, тем меньше число молекул в кристалле: при 20°C $n = 60 \dots 90$ (рис. 1.8).

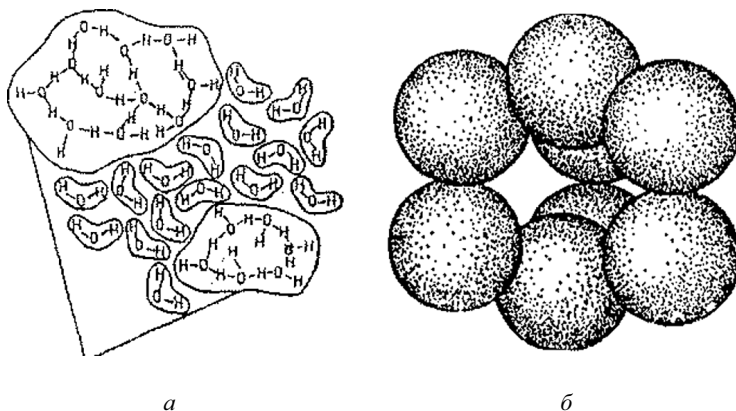


Рис. 1.8. Схематическое изображение структуры воды: *а* – кластерная модель; *б* – ассоциация из восьми молекул

Основное отличие структуры жидкой воды от льда – более размытое расположение атомов в решетке. Нарушение дальнего порядка в структуре воды обусловлено тепловыми колебаниями, которые приводят к изгибу и разрыву части водородных связей. Молекулы воды, сошедшие с равновесных положений, попадают в соседние пустоты структуры и на некоторое время задерживаются там, так как пустотам соответствуют относительные минимумы потенциальной энергии. В результате увеличивается координационное число молекул воды.

Все это обуславливает аномальные свойства воды: плотность воды больше плотности льда, координационное число больше четырех (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Изменение координационного числа (КЧ) и коэффициента самодиффузии D воды в зависимости от температуры (О.Я. Самойлов, В.А. Щербаков)

$T, ^\circ\text{C}$	0	1,5	5	10	13	20	30	40	50	60	62	70	80	83	90
КЧ	–	4,4	–	–	4,4	–	4,6	–	–	–	4,9	–	–	4,9	–

$T, ^\circ\text{C}$	0	3	10	20	30	40	50	60	70	88	90
$D \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{с}$	0,97	1,16	1,36	1,85	2,43	3,14	3,94	4,82	5,78	6,81	7,75

Структура воды изучалась с привлечением многочисленных физических методов исследования: рентгенографического (П. Дебай), рентгеноструктурного (Дж. Бернал), нейтронографии, изучения диэлектрических свойств воды, термодинамического, ИКС, рамановского спектра и т.п.

Согласно структурно-кинетической теории строения воды, разработанной академиком Я.И. Френкелем (1949), молекулы воды скачкообразно перемещаются из одного положения временного равновесия в другое (трансляционное движение). Период одного колебания молекулы воды около положения равновесия в нормальных условиях приблизительно равен $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ с. В положении равновесия молекула воды при 25°C совершает в среднем приблизительно 1000 колебаний, затем перескакивает в другое положение. Время существования молекулы воды в одном состоянии

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_0 e^{\frac{E}{RT}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ с},$$

где τ_0 – период собственного колебания молекулы воды около положения равновесия;

E – энергия активации самодиффузии;

$1/2$ – множитель, учитывающий, что молекула воды за полный период обращения дважды подходит к «стенке» потенциального барьера;

R – газовая постоянная;

T – температура.

Энергию, необходимую для преодоления потенциальных сил связи с соседними молекулами, молекула воды получает за счет флуктуации тепловой энергии в объеме жидкости.

Энергия подобного трансляционного скачка складывается из энергии, требующейся для образования «дырки» по соседству с перемещающейся молекулой, и энергии, необходимой для преодоления барьера потенциальных сил связи с ближайшими соседними молекулами воды (энергия «отрыва»). Эта энергия должна быть близка к энергии водородной связи, определяющей структурные свойства воды. По изменению энергии самодиффузии молекул воды экспериментально получены значения энергии водородной связи: Д. Ван – 19,5 кДж/моль, Л. Полинг – 18,42 кДж/моль.

Согласно модели Л. Холла (1948 г.) в воде можно обнаружить одновременно и льдоподобные, и плотноупакованные структуры, Таким образом, в жидкой воде помимо тетраэдрических ассоциатов, свойственных льду, присутствуют агрегаты (кластеры) молекул воды с различным значением координационного числа, водородная связь которых имеет не тетраэдрический характер, и мономерные молекулы воды, число которых увеличивается с повышением температуры. Эти молекулы воды заполняют пустоты ажурной упаковки тетраэдрической структуры.

Свойства воды определяются особенностью тетраэдрической структуры, в частности, ее ажурностью. Заполнение пустот соответствует проявлению второй, более плотной структуры. По данным Дэнфорда, при 25 °С заполнена половина всех пустот. По новейшим исследованиям Д. Стивенсона, при комнатной температуре в воде содержится всего 0,1...0,2 % «свободной» воды.

При таянии льда разрывается около 15 % его водородных связей, что позволяет рассматривать жидкую воду как слегка «растрескавшийся» лед.

Вода имеет как бы две точки плавления: при 0 °С, когда она превращается в жидкость, и между 30 и 40 °С, когда под влиянием интенсивного теплового возмущения кристаллическая структура исчезает полностью. При 100 °С водородные связи между молекулами воды еще существуют, они полностью разрушаются при нагревании водяного пара до 600 °С.

Д. Попл высказал предположение о том, что плавление льда сопровождается не разрывом какого-либо числа водородных связей, а «изгибанием» всех связей. Под «изгибом» водородных связей понимается образование конечного угла между линией, соединяющей

центры ближайших молекул, с направлением ковалентной связи О–Н одной из этих молекул.

1.3.3. Основные свойства жидкостей

Образование в жидкости ассоциатов из молекул обусловлено *межмолекулярными взаимодействиями*, природа которых различна; общее название межмолекулярных взаимодействий известно как силы Ван-Дер-Ваальса–Лондона.

Обычно различают следующие типы межмолекулярных взаимодействий: ориентационное, индукционное и дисперсионное.

1. Для молекул полярных жидкостей (в частности воды) с постоянным дипольным моментом характерно *ориентационное межмолекулярное взаимодействие*, обусловленное энергией взаимодействия диполей:

$$E_{\text{оп}} = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \right) \frac{1}{RT},$$

где R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

μ_1 и μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих диполей;

r – расстояние между диполями.

Из уравнения видно, что энергия ориентационного взаимодействия уменьшается с повышением температуры.

2. *Индукционное взаимодействие* возникает за счет взаимодействия индукционных (наведенных) диполей под действием соседних молекул или ионов:

$$E_{\text{инд}} = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6},$$

где α – коэффициент поляризации, 10^{-24} см³.

3. *Дисперсионное взаимодействие* между атомами и молекулами обусловлено явлением типа резонанса, возникающего при вращении электронов. Колебания атомов в молекуле и частые взаимные столкновения молекул вызывают их сближение между собой. Движение электронов в двух атомах начинает совершаться в такт, так как это отвечает меньшему запасу энергии системы и обуславливает притяжение молекул:

$$E_{\text{дис}} = \frac{3\alpha^2}{4r^6} J_0,$$

где $J_0 = h\nu$ величина, связанная с потенциалом ионизации;

h – постоянная Планка;

ν – частота колебания.

Вклад каждого типа взаимодействия зависит от природы взаимодействующих молекул (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Сравнительные значения составляющих энергии взаимного притяжения молекул (Я.К. Сыркин, 1946)

Молекула	Дипольный момент	Энергия, усл. ед.		
		$E_{\text{ор}}$	$E_{\text{инд}}$	$E_{\text{дис}}$
CH ₄	0	0	0	117
Cl ₂	0	0	0	461
CO	0,12	0,0034	0,57	67
NH ₄	1,46	84	10	93
H ₂ O	1,84	190(77 %)	10(4 %)	47(19 %)

4. *Водородная связь*. Образование водородной связи обусловлено раздельным существованием электрических зарядов в молекулах воды. Наличие у молекулы воды четырех зарядов (двух отрицательных и двух положительных) обеспечивает взаимодействие одновременно с четырьмя молекулами воды или молекулами других соединений. Эта связь возникает между свободными электронными парами атома кислорода и протонами другой молекулы воды. В молекуле воды у атома кислорода могут возникнуть две водородные связи за счет неподеленных пар; две другие осуществляются двумя атомами водорода. Связи носят в основном электростатический характер. Расстояние —O—H...O около 0,276 нм (между двумя атомами кислорода через атом водорода), а расстояние H—O в гидроксильной группе – 0,09568 нм. Значение водородной связи между различными группами иллюстрируется в табл. 1.4 и 1.5.

Значение водородных связей для некоторых соединений

Соединение	Водородная связь, кДж/моль	Расстояние –O–H...O, нм
Вода	4, 5 (лед)	0,276
Метилвый спирт	–	–
Этиловый спирт	6,2	0,270
Муравьиная кислота	7,05	0,273 ± 0,05
Уксусная кислота	8,2	0,276 ± 0,06

Таблица 1.5

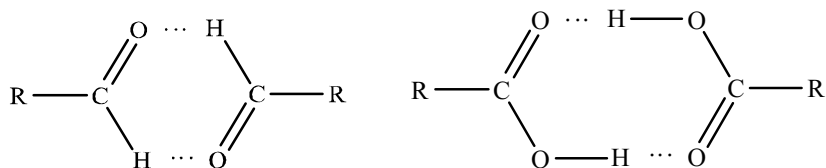
Энергия водородной связи между различными молекулами (Ч. Коулсон, 1956)

Вид связи	Энергия связи, кДж/моль
F–H...F	25,12...33,49
O–H...N	16,75...29,31
O–H...O	12,56...29,31
N–H...F	~20,93
N–H...O	12,56...16,75
N–H...N	12,56...20,93
C–H...N	12,56...20,93
C–H...O	~ 10,89

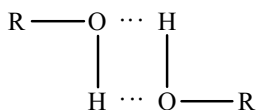
Природа, структура жидкостей и межмолекулярное взаимодействие оказывают очень большое влияние на свойства жидкостей, особенно полярных, обуславливая их различные физико-химические свойства (молярный объем V ; плотность ρ ; внутреннюю теплоту испарения L ; вязкость η ; растворимость и др.).

В теории дипольной сольватации принимается, что взаимодействие молекул сказывается на взаимном ограничении свободы движения. Одна молекула в большей или меньшей мере сковывается силовыми полями соседей, мешающих ее ориентации во внешнем поле. Как указывает Дебай, торможение ориентации каждой молекулы в жидкой воде таково, как если бы на нее действовало поле в $72 \cdot 10^6$ В/см. Такое поле дает диполь молекул H_2O (1,84 Д) на расстоянии 0,0025 нм.

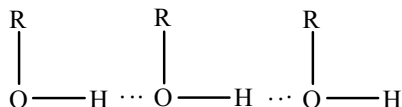
Донорная активность атома водорода способствует образованию водородной связи: атом водорода одной молекулы вступает в связь с атомом кислорода – другой молекулы:



В разбавленном растворе молекулы спирта ассоциированы таким образом, что момент уменьшен:



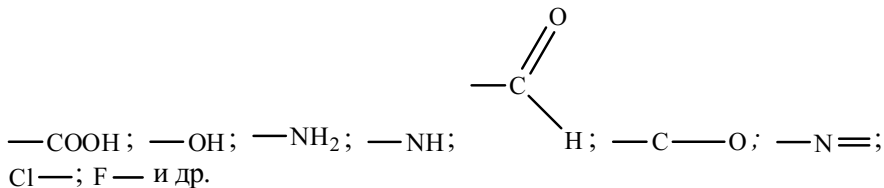
При росте концентрации спирта все большую роль играют комплексы с растущим моментом:



Силы, обуславливающие водородную связь, представляют собой обычные ван-дер-ваальсовы силы, на которые накладывается еще ряд дополнительных эффектов. Поэтому взаимодействие двух молекул вызвано не только притяжением двух диполей, но и сами диполи не остаются неизменными. Они усиливаются, так как ионное состояние в каждой связи делается более выгодным. Образование водородной связи происходит тем легче, чем более «протонизирован» атом водорода, т.е. чем выше константа диссоциации вещества.

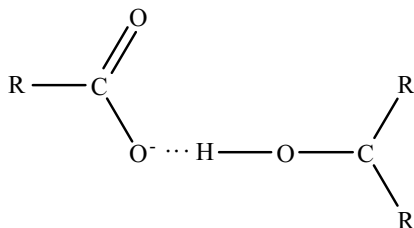
Водородная связь между молекулами разных соединений обычно прочнее, чем между одинаковыми молекулами. В изоэлектрическом ряду CH_4 , NH_3 , H_2O и HF самую низкую температуру кипения имеет метан (-112°C), в котором нет водородных связей. Водород связи C-H только в исключительных случаях может принимать участие в водородной связи. Аммиак кипит при -33°C , так как атом азота одной молекулы образует слабую водородную связь с атомом водорода соседней молекулы. В воде атом кислорода одной молекулы может образовывать две водородные связи с атомами водорода двух соседних молекул. К тому же водородные связи кислорода сильнее, чем азота. Группировка-

ми, способными к образованию водородной связи, являются:



Водородная связь для групп O—H...O проявляется на расстоянии (0,255...0,276 нм).

Ассоциация зависит от растворителя: в растворителях с группами —C=O , —OH , —NH_2 и т.п. растворяются полярные молекулы, способные образовывать связи с растворенными молекулами кислоты:



В растворителях типа $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ ассоциация уменьшается в ряду: X—CH_3 , Cl , Br , I , NO_2 , COOR , CHO , NH_2 , COOH , OH , а в ацетоне, уксусной кислоте, этиловом эфире, спирте и этилацетате фенол и сама бензойная кислота находятся в виде мономеров.

Жидкости подразделяются на полярные и неполярные. Молекулы полярных жидкостей состоят из атомов, сильно отличающихся по величине электроотрицательности, электрические заряды расположены между атомами неравномерно. Это приводит к образованию в молекулах постоянных дипольных моментов, которые оказывают решающее влияние на физико-химические свойства жидкостей. В неполярных жидкостях дипольные моменты отсутствуют (табл. П1.1).

Полярность молекул жидкости обуславливает ассоциацию молекул и, следовательно, высокое внутреннее давление K :

$$K = \frac{a}{v^2},$$

где $\frac{a}{v^2}$ из уравнения Клазиуса–Клайперона