

В. А. ГЛЕМБОЦКИЙ,
В. И. КЛАСSEN

ФЛОТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых»



МОСКВА «НЕДРА» 1981

Глембоцкий В. А., Классен В. И. Флотационные методы обогащения. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М., Недра, 1981. 304 с.

Изложены теоретические основы флотационного процесса обогащения полезных ископаемых на основе состояния физической химии, физики твердого тела и других научных дисциплин. Рассмотрены технология флотации, конструкции флотационных машин, применяемых в промышленности, и вспомогательное оборудование. Освещены наиболее существенные положения, характеризующие современную практику флотации основных видов минерального сырья.

Во втором издании (1-е изд.— 1973 г. вышло под названием «Флотация») учтены наиболее существенные изменения в теории, технологии и практике флотации, происшедшие после выхода первого издания.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых». Может быть полезен инженерно-техническим работникам обогатительных фабрик и научно-исследовательских институтов.

Табл. 13, ил. 100, список лит.— 50 назв.

Рецензенты:

кафедра Северо-Кавказского горно-металлургического института, проф. д-р техн. наук *И. А. Каковский* (Унипромедь).

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Флотационные методы обогащения» значительно переработан по сравнению с учебником, изданным в 1973 г. (1-е издание выпущено под названием «Флотация»).

В работе над книгой авторы учитывали, что перед изучением курса флотации студенты знакомятся с физической химией, а в общем курсе обогащения получают краткие сведения о флотации.

За последние 10—15 лет выпущено значительное число монографий по физике и физико-химии флотационных процессов, по флотации руд цветных, редких и черных металлов, горно-химического сырья и углей, а также справочников по обогащению полезных ископаемых с описанием технологических и экономических показателей основных обогатительных фабрик.

Все это позволило авторам сосредоточить внимание читателей на основных, принципиальных положениях флотации, отразить наиболее существенные достижения и направления развития отечественной и зарубежной науки и практики флотации, оттенив при этом приоритет советских ученых.

По сравнению с предыдущим учебником авторы существенно переработали и обновили содержание книги, стремясь всюду достигнуть ее соответствия современному состоянию науки и техники в области флотации и действующей учебной программе.

В настоящее время флотацию начинают применять во многих областях народного хозяйства (при очистке сточных вод, в металлургии и др.) Однако авторы в соответствии с программой ограничились рассмотрением флотации только как метода обогащения полезных ископаемых.

В. А. Глембоцким написаны разделы: первый, второй (главы I, II и III) и шестой (главы III, IV); В. И. Классеном — разделы второй (главы IV и V), третий, четвертый, пятый и шестой (главы I, II, V).

Раздел первый

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЛОТАЦИИ

Глава I

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФЛОТАЦИОННОМ ОБОГАЩЕНИИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Применение любого метода обогащения полезных ископаемых своей конечной целью имеет отделение одних минералов от других и основано на использовании различий в тех или иных свойствах у разделяемых минералов. Флотационные методы обогащения используют различия в физико-химических поверхностных свойствах минералов. Чем меньше линейный размер минеральных частиц, тем больше их удельная поверхность, измеряемая в $\text{см}^2/\text{г}$, и тем большее значение в поведении этих частиц имеют их поверхностные свойства. Этим объясняется то, что флотационные методы обогащения применимы и эффективны для разделения минеральных частиц малых размеров, редко превышающих десятые доли миллиметра.

Определяя совокупность веществ, участвующих во флотационном процессе, как флотационную систему, следует отметить, что все подобные системы характеризуются как гетерогенные, дисперсные, многофазные и многокомпонентные.

Для флотационных систем типичны твердые фазы (комплекс минералов, составляющий обогащаемое полезное ископаемое), вода, применяемые при флотации водорастворимые или труднорастворимые реагенты и газовая фаза (преимущественно воздушные пузырьки), а также газы, растворенные в жидкой фазе.

Флотацию в самом общем виде можно определить как метод разделения взвешенных в жидкости относительно мелких частиц разных твердых фаз друг от друга (или выделения твердых частиц из жидкости) по их способности прилипать к вводимым в суспензию газовым пузырькам с последующим всплыванием их на поверхность жидкости и образованием пены.

Что касается современного флотационного процесса обогащения полезных ископаемых, то он может быть определен как метод разделения минералов, представленных относительно мелкими частицами, взвешенными в воде, по их способности избирательно прилипать к вводимым в водную минеральную суспензию воздушным пузырькам и всплывать с ними на поверхность суспензии с образованием пены. Для обеспечения эффективной флотации необходимо вводить в суспензию раз-

личные флотационные реагенты, усиливающие избирательность и прочность прилипания минеральных частиц к пузырькам воздуха.

Механизм и природа явлений, лежащих в основе флотации, связаны прежде всего с проявлением энергии межмолекулярных сил притяжения. Здесь наиболее важным является понимание особой роли поверхностных слоев молекул каждой из фаз флотационной системы. Все молекулы любой фазы, расположенные в ее объеме (но не на поверхности!), будучи окруженными со всех сторон другими такими же молекулами — энергетически взаимно компенсированы. В отличие от них, молекулы крайнего (поверхностного) слоя, лишённые своих «соседей», расположенных над ними, обладают значительной некомпенсированной, свободной поверхностной энергией. Эта энергия, отнесенная к 1 см² поверхности фазы, называется удельной свободной поверхностной энергией σ , которая выражается в Дж/м².

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия каждой фазы является ее полярность, которая в свою очередь может характеризоваться величиной удельной поверхностной энергии σ , диэлектрической постоянной, дипольным моментом, скрытой теплотой испарения, молекулярным давлением и некоторыми другими молекулярными свойствами. Все эти свойства количественно возрастают с ростом полярности фазы.

Наиболее полярной из жидкостей является вода, затем — спирты, органические кислоты, сложные эфиры, амины.

Наименее полярными (аполярными) жидкостями являются насыщенные углеводороды (гептан, гексан и др.).

С увеличением полярности увеличивается склонность молекул к ассоциации, комплексообразованию и сольватации.

Среди твердых тел к числу наиболее полярных относятся ионные кристаллы (например, Na⁺Cl⁻, Ca⁺⁺SO₄⁻⁻ и др.), а к наименее полярным — кристаллы органических соединений (особенно парафины), а также воздушная фаза. Из минералов малой полярностью обладают графит, сера, уголь, ряд сульфидных минералов, тогда как окисленные минералы, карбонаты, сульфаты, силикаты, окислы, кварц отличаются высокой полярностью.

Различие в полярностях двух контактирующих фаз, образующих поверхность раздела (разность полярностей), характеризует избыток свободной поверхностной энергии одной фазы по сравнению с другой и определяется величиной σ для этой поверхности раздела (например, $\sigma_{\text{вода-воздух}}$, $\sigma_{\text{минерал-вода}}$, $\sigma_{\text{углеводород-вода}}$ и т. п.). Способность какой-либо жидкости смачивать поверхность твердого тела и растекаться по ней зависит от разности полярностей между ними; чем меньше разность полярностей, тем лучше смачиваемость. Так, например, вода свободно растекается по поверхности кварца ввиду малой раз-

ности полярностей между ними, но на поверхности парафина, угля, графита образует отдельные нерастекающиеся капли ввиду значительной разности полярности между водой и этими минералами. Напротив, углеводородное масло, обладающее малой полярностью, хорошо смачивает перечисленные минералы, но практически не растекается по поверхности кварца.

Разность полярностей между такой сильно полярной жидкостью, как вода, и столь мало полярной фазой, как воздух, весьма значительна и составляет $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (при 20 °С). В то же время разность полярностей между воздушной фазой и жидким углеводородом гексаном составляет всего $18,41 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², т. е. в 4 раза меньше. Следовательно, вода и углеводородные масла в отношении полярности являются своеобразными антиподами и поэтому поверхностная энергия на разделе фаз вода — углеводородное масло составляет (для парафинов) около $50 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², т. е. весьма значительна. Напротив, углеводородное масло и воздух близки по своей полярности друг к другу.

Высокая разность полярностей для поверхности раздела вода — воздух и вода — углеводород, с одной стороны, и незначительная — для раздела воздух — углеводород — с другой, имеют исключительно важное значение для флотации, как это будет показано дальше.

Для понимания механизма флотационных процессов существенное значение имеет также второй принцип термодинамики. Среди многочисленных формулировок этого принципа для флотации особенно важна та из них, где говорится о самопроизвольных процессах и изменении энергетического потенциала системы.

К самопроизвольным процессам относят те, которые протекают без затраты энергии извне. Что же касается энергетического потенциала, то его величина характеризует меру интенсивности того или иного вида энергии. Для тепловой энергии это температура, для электрической энергии — электрический потенциал и т. д.

В соответствии со вторым принципом термодинамики самопроизвольное протекание в системе тех или иных процессов имеет место при условии снижения ее энергетического потенциала.

Из второго принципа термодинамики вытекает и другой важный для флотации принцип минимума свободной энергии, согласно которому в результате самопроизвольно протекающих в системе процессов имеет место понижение ее свободной энергии. При достижении наименьшего при данных условиях уровня свободной энергии система приходит к состоянию устойчивого термодинамического равновесия.

Капля воды, помещенная на горизонтальную поверхность кварца, растекается по ней, при этом воздух, граничивший ра-

нее с кварцем, вытесняется водой и вместо поверхности раздела кварц—воздух образуется поверхность раздела кварц—вода. Этот самопроизвольный процесс имеет место потому, что разность полярностей для кварца и воды меньше, чем для кварца и воздуха. Следовательно, $\sigma_{\text{кварц-вода}} < \sigma_{\text{кварц-воздух}}$. В результате смачивания кварца водой произошло уменьшение свободной поверхности энергии на величину разности $\sigma_{\text{кварц-воздух}} - \sigma_{\text{кварц-вода}}$. С другой стороны, капля воды, помещенная на поверхность парафина, не растекается по ней, так как вытеснение воздуха с поверхности парафина водой привело бы не к уменьшению, а к увеличению свободной поверхностной энергии ввиду того, что разность полярности между парафином и воздухом меньше, чем между парафином и водой. Растекание воды на поверхности парафина в этом случае противоречило бы второму принципу термодинамики и принципу минимума свободной энергии. По тем же причинам даже кратковременный контакт частицы парафина с воздушным пузырьком в водной среде приведет к прилипанию парафиновой частицы и ее закреплению на пузырьке, в то время как в результате такого контакта в воде кварцевой частицы и пузырька прилипания не произойдет. Всплывание пузырьков воздуха с прилипшими к нему минеральными частицами на поверхность минеральной суспензии и будет означать флотацию этих частиц.

Процесс флотации осуществляется в перемешиваемой водной минеральной суспензии (флотационной пульпе), в которую тем или иным способом вводят пузырьки воздуха. Частицы плохо смачиваемого водой (гидрофобного) минерала в результате контакта с воздушным пузырьком прилипают к нему и всплывают на поверхность пульпы, образуя пенный слой, непрерывно снимаемый. Частицы хорошо смачиваемого водой (гидрофильного) минерала при столкновении с воздушными пузырьками не прилипают к ним и остаются в объеме пульпы. Обычно в пену переводят полезный минерал, образующий пенный продукт, который в этом случае называют концентратом. Образующийся в объеме пульпы камерный продукт, представленный породными минералами, называют хвостами (отходами) флотации. В некоторых случаях рациональнее переводить в пену минералы пустой породы, а полезные минералы концентрировать в камерном продукте (обратная флотация); тогда концентратом будет камерный продукт. Если при флотации получают несколько концентратов (например, свинцовый, цинковый и др.), то ее называют селективной. В этом случае необходимо не только отделение полезных минералов от пустой породы, но и выделение каждого из полезных минералов в отдельные концентраты.

Кроме применения флотации как наиболее известного метода обогащения полезных ископаемых ее используют в гидрометаллургии, пирометаллургии, химической промышленности, про-

мышленности строительных материалов, геологии, медицине, биологии, сельском хозяйстве и других областях. Именно по этой причине в начале книги дано два определения флотации, одно из которых охватывает все случаи ее применения, а другое относится к флотации как методу обогащения полезных ископаемых.

Известно применение флотации: при разделении хлористого аммония и бикарбоната натрия в производстве соды; отделении криолита от частиц угля и алюминия; очистке воды и воздуха от бактерий и твердых частиц; выделении каучука из растительных продуктов; разделении различных видов бактерий друг от друга (например, желудочных бактерий и палочек Коха); очистке виноградного сока и растворов свекловичного и тростникового сахара от твердых примесей; разделении друг от друга проросших и непроросших семян, а также семян одних растений от семян других растений. Большое значение флотация приобретает как эффективный метод очистки промышленных и бытовых стоков.

В последнее время возникли и развиваются новые разновидности флотации — флотация ионов и молекул, электрофлотация, пенная сепарация (характеристика последней приведена в разделах III и IV).

Флотация ионов и молекул также осуществляется с помощью газовых пузырьков, но предназначается она не для твердых частиц, а для извлечения компонентов из их истинных растворов. Этот метод основан на введении в раствор поверхностно-активных соединений, которые способны закрепляться на поверхности воздушных пузырьков и одновременно химически связывать ионы извлекаемого компонента, присутствующего в растворе. Всплывая на поверхность жидкости, пузырьки концентрируют в пенном слое ионы, извлекаемые из раствора, в форме их соединения с поверхностно-активным веществом. Ионную флотацию особенно выгодно использовать при низких концентрациях ионов в растворе (в гидрометаллургии, при очистке сточных вод, в аналитической химии) для извлечения ионов многих металлов (Mo, W, U, V, Pt, Ge, Re и др.).

Электрофлотация основана на использовании для флотации в качестве газовых пузырьков водорода и кислорода, образующихся при электролизе воды. Пузырьки этих газов могут использоваться как совместно, так и отдельно, с учетом специфических физико-химических особенностей каждого из газов. Возможно также использование газов электролиза совместно с воздушными пузырьками. Преимуществом электрофлотации является получение весьма малых газовых пузырьков, размер которых может легко регулироваться силой тока при электролизе. Все это имеет важное значение при флотации мелких или весьма мелких частиц.

Современный флотационный процесс, основанный на использовании физико-химических и физических явлений, регулируемый воздействием многих факторов, является одним из наиболее выдающихся научно-технических достижений нашего времени.

Успех флотации во многом зависит от того, насколько отличаются по своей смачиваемости (гидрофобности) минералы, подлежащие разделению. Практически во всех случаях природные различия в смачиваемости у разделяемых минералов оказываются недостаточными для эффективного разделения и их усиливают применением специальных флотационных реагентов.

Ни один из существующих методов обогащения полезных ископаемых не может конкурировать с флотацией, как наиболее универсальным и совершенным способом обогащения. В то время как плотность, магнитная проницаемость, электропроводность и другие свойства, лежащие соответственно в основе гравитационного, магнитного или электрического методов обогащения, практически не поддаются изменению без глубокого, объемного нарушения состава и природы минерала, различия в поверхностных свойствах могут быть усилены с помощью флотационных реагентов, которые воздействуют лишь на поверхность минерала, не затрагивая его объемных свойств. Действие самих реагентов поддается регулированию. Эти обстоятельства наряду с возможностью обогащения тонковкрапленных руд, требующих весьма тонкого помола, быстро выдвинули флотацию на передовые рубежи обогатительной техники и сделали ее ведущим методом обогащения, особенно важным для руд цветных и редких металлов.

В настоящее время список флотируемых минералов включает в себя практически все минералы, извлекаемые в промышленности при переработке минерального сырья; число их непрерывно возрастает.

Свинец, цинк, медь, олово, никель, кобальт, золото и алмазы; сера, мышьяк, сурьма и барит; литий и бериллий; вольфрам, молибден и германий; железо, хром и титан; уголь, графит, фосфориты и апатит; растворимые соли, слюда, полевые шпаты, флюорит; уран, тантал, ниобий и цирконий и многие другие, необходимые для современной техники полезные компоненты, извлекаются из минерального сырья методом флотации.

Формирование современного флотационного процесса

Современный флотационный процесс (пенная флотация), существующий в развитой форме около 50 лет, возник не сразу и прошел большой и сложный путь в своем развитии.

Многое из того, что относится к ранним этапам развития флотации, утратило практическое значение. Однако некоторые достижения, относящиеся к раннему периоду развития флота-

ции, представляют и в наше время практическую ценность и используются на новой технической основе.

Ознакомление с основными этапами развития флотации поэтому имеет не только познавательное значение, но и способствует правильному и глубокому пониманию сущности весьма многообразного и сложного современного флотационного процесса, объясняет некоторые новые тенденции в его настоящем развитии.

При рассмотрении становления флотационного процесса принято различать масляную, пленочную и пенную флотацию, каждая из которых является важным историческим этапом на пути создания флотации.

Раньше всего возникла масляная флотация, основанная на использовании избирательного смачивания флотируемых минералов (сульфидов) органическими жидкостями (минеральными маслами). При этом несulфидные минералы, подлежащие отделению от сульфидов, образующие главным образом пустую породу, плохо смачиваются минеральными маслами, но хорошо смачиваются водой. То, что масляная флотация возникла раньше других разновидностей флотационного процесса при обогащении руд цветных металлов, по-видимому, нельзя считать случайным. Хорошо смачиваемые маслами сульфидные минералы, являющиеся основным источником получения цветных металлов, резко отличаются своим внешним видом от сопутствующих породных минералов.

Возникновение масляной флотации стимулировалось быстрым развитием в XIX в. машиностроения и сильно возросшим в связи с этим спросом на цветные металлы. Начало юридического оформления масляной флотации, явившееся исходной точкой ее развития, связано с именем английского изобретателя Вильяма Хайнса, который в 1860 г. получил первый патент на масляную флотацию. Согласно патенту, раздробленная руда смешивалась с минеральным маслом, которое, смачивая сульфиды, вызывало агрегирование их частиц. Из агломерированной массы сульфидов хорошо смачиваемые водой минералы пустой породы удаляли путем промывки обрабатываемой массы руды водой. Смоченные маслом сульфиды всплывали на поверхность пульпы, образуя минерализованный слой сульфидного концентрата; частицы порообразующих минералов, смоченные водой, собирались на дне аппарата. Высокий расход масла и низкая производительность являлись основной причиной медленного внедрения в производство масляной флотации.

На протяжении всего существования масляной флотации ее прогресс постоянно стимулировался необходимостью всемерного снижения расхода масла. Это положение является ключевым для понимания развития масляной флотации, возникновения пленочной флотации и создания базы для формирования современной пенной флотации. С учетом этого становится по-

нытым появление в 1877 г. патента братьев Бессель (Германия), где с целью снижения расхода масла в процессе масляной флотации графитовых руд пульпа кипятилась. Впервые использованная при флотации газовая фаза (пузырьки воздуха и водяного пара) облегчали всплывание омасленных частиц графита.

Ф. Эльмор в 1898 г. (Англия) предложил вести масляную флотацию из разбавленных пульп на установке, устраняющей образование эмульсии масла в воде, что приводило к снижению расхода масла. Перемешанная с маслом пульпа подавалась в емкость для отстаивания и отделения собирающихся на поверхности пульпы сульфидов.

Метод Ф. Эльмора не нашел широкого применения, ибо расход масла по-прежнему оставался значительным. Для специалистов становилось все более ясным, что создание экономичного в промышленных условиях процесса возможно лишь при условии использования в той или иной форме газовой фазы. В связи с этим крупным достижением явилось создание в Австралии (рудник «Брокен-Хилл», 1902 г.) процесса «Поттера-Дельпрата», предназначенного для переработки хвостов гравитационного обогащения свинцово-цинковой руды со значительным количеством известняка, содержащих довольно много цинковой обманки. Способ был успешно применен на указанном предприятии. После измельчения руды пульпу обрабатывали горячим 2,5 %-ным раствором серной кислоты (позднее — более дешевым бисульфитом натрия), в результате чего образовывались пузырьки углекислого газа, прилипающие к частицам цинковой обманки и выносящие их на поверхность пульпы.

Таким образом, процесс Поттера-Дельпрата можно квалифицировать как процесс масляной флотации с активным участием газовой фазы. Значение его состоит в доказательстве возможности резкого снижения расхода масла при активном использовании газовых пузырьков. По некоторым данным масло здесь не применялось.

В 1904 г. Ф. Эльмор предложил способ масляной флотации, где над поверхностью пульпы создавался вакуум, благодаря которому из жидкой фазы пульпы выделялись пузырьки растворенного в ней воздуха, облегчавшие всплывание на поверхность пульпы омасленных сульфидов. Способ получил известное промышленное применение. Одновременно Ф. Эльмор разработал способ масляной флотации с использованием пузырьков газа, получаемых электролизом воды.

Несмотря на то, что использование в качестве газовой фазы атмосферного воздуха в виде пузырьков, явилось наиболее простым решением вопроса — осуществление этой идеи потребовало многих усилий и времени.

В дальнейшем флотаторы решили осуществить процесс флотации совсем без добавления масла. Это направление известно

как пленочная флотация. Принцип пленочной флотации состоит в использовании способности преимущественно тонких минеральных частиц, плохо смачиваемых водой (например, сульфидов), плавать на ее поверхности. Впервые процесс пленочной флотации был запатентован в 1892 г. А. В. Нибелиусом, но практического применения не получил.

Затем, в 1904 г., были выданы патенты А. П. Маквистену, А. И. Бевэю, Х. Е. Вуду. Процесс Маквистена, описанный в литературе, получил хотя и весьма ограниченное, но промышленное применение. Вскоре, однако, выяснилось, что без добавления масла пленочная флотация малоэффективна; кроме того, она отличается крайней нестабильностью и весьма низкой производительностью. Становилось все более очевидным, что успеха нужно искать на пути широкого использования газовой (и прежде всего воздушной) фазы, ведя процесс с применением некоторого количества реагентов.

Между тем развитие производительных сил общества требовало создания экономически доступного, стабильного и высокопроизводительного метода флотации. К началу XX в. многие запасы богатых и крупновкрапленных руд цветных металлов были выработаны. Большие запасы бедных и тонковкрапленных руд не могли обогащаться ни одним из существующих методов. Вместе с тем быстрое развитие машиностроения, электротехники и военной техники требовало больших количеств меди, свинца, цинка, никеля и других цветных металлов. Удовлетворить эти потребности можно было только за счет переработки бедных тонковкрапленных руд. Масляная флотация при ее дальнейшем совершенствовании не могла обеспечить обогащение таких руд и, кроме того, не могла решить проблему селективной флотации, обеспечивающей получение из одной полиметаллической руды нескольких мономинеральных концентратов (медного, свинцового, цинкового и др.).

Металлургическая плавка руд и концентратов проводилась на крупном материале в вертикальных шахтных печах, однако тонкоизмельченный флотационный концентрат не мог быть переработан этими методами.

Здесь, как и везде, диалектические противоречия между новыми требованиями производства и невозможностью их выполнения старыми техническими методами — могли быть решены революцией в технике путем создания принципиально новых технологических процессов. В металлургии вместо шахтной плавки возникла отражательная плавка, способная перерабатывать тонкозернистое сырье. Там же, где это было невозможно, возник новый процесс — агломерация тонкозернистых концентратов.

В обогащении появился новый метод — пенная флотация. Так произошли коренные изменения в обогащении, вызвавшие в свою очередь изменения в металлургии.

Анализ процесса формирования пенной флотации показал, что его возникновение не может быть приурочено к какой-либо одной дате или быть связано с каким-либо одним изобретением. Развитие пенной флотации продолжалось в течение первой четверти нашего столетия. За это время усилиями многих исследователей были созданы основные элементы современного флотационного процесса:

использование воздуха в виде пузырьков, вводимых тем или иным методом в пульпу из атмосферы, и создание аппаратуры, обеспечивающей это введение и экономичную генерацию воздушных пузырьков нужного размера;

создание ассортиментного минимума флотационных реагентов-собирателей (для избирательной гидрофобизации минералов) и пенообразователей (для обеспечения стабильной дисперсности и устойчивости воздушных пузырьков), характеризующихся определенным химическим составом и растворимостью в воде для обеспечения точного дозирования в процессе и регулирования его хода;

создание методов селективной флотации для получения мономинеральных концентратов из полиметаллических руд на основе использования нового класса реагентов-регуляторов.

На формирование пенной флотации оказала большое влияние фирма «Минералс Сепарейшен», созданная в 1903 г., получившая в 1905 г. так называемый «базисный патент». Все пункты патента были рассчитаны на монополизацию этой компанией всех направлений прогресса в области флотации. Лейтмотивом этого патента явилось применение воздуха путем его засасывания из атмосферы, использование малых расходов масел и олеиновой кислоты и устройство для осуществления непрерывного процесса. После изобретения Т. И. Гувером в 1910 г. нового флотационного аппарата, патент которого был по существу дополнением к базисному патенту, можно было считать первый основной элемент пенной флотации созданным. Однако монополизация технического прогресса в виде базисного патента стала сильно тормозить развитие флотации, что вызвало в 1916 г. отмену базисного патента.

В создание второго элемента современной флотации основной вклад был сделан С. М. Келлером (1924 г.) и С. Л. Перкинсом, предложившими в качестве реагента-собирателя ксантогенат, хорошо растворимый в воде. В 1926 г. был выдан П. Витворту патент на другой собиратель для сульфидов — аэрофлот. Х. Л. Салмэну и Эдсеру в 1924 г. был выдан патент на применение растворимых мыл жирных кислот для флотации несulfидных минералов. К этому перечню следует добавить патент 1909 г., выданный Гринвею, Х. Л. Салмэну и А. Хиггинсу, на водорастворимые пенообразователи. Третий элемент пенной флотации, позволивший осуществлять селективную флотацию, также связан с несколькими патентами и

прежде всего с патентом, выданным Г. Е. Шеридану и Г. Г. Гризволду в 1922 г. на применение цианидов совместно с цинковым купоросом, что позволило осуществить селективную флотацию свинцово-цинковых и других полиметаллических руд.

Так, на протяжении первой четверти нашего столетия был создан современный пенно-флотационный процесс.

В дореволюционной России обогащение полезных ископаемых было развито слабо, а флотация на обогатительных фабриках делала лишь первые шаги. Каких-либо специальных исследований по флотации в этот период практически не проводилось. Исследовательские работы начали проводить лишь после Великой Октябрьской социалистической революции. В 1920 г. начал работу Ленинградский научно-исследовательский институт по обогащению Механобр. Позднее работы в области обогащения развернулись в Московском институте Гинцветмет. Создавались лаборатории обогащения в высших учебных заведениях Москвы, Ленинграда, Свердловска, Томска, Иркутска, Днепропетровска, Орджоникидзе и др. В настоящее время СССР располагает мощной сетью научных учреждений, работающих в области флотации. Вместо нескольких фабрик с общей производительностью около 500 т/сут, работавших вначале, уже к концу первой пятилетки функционировали десятки флотационных фабрик, обогащавших руды, свинца, цинка, меди.

Особенно бурный рост флотации наступил после Великой Отечественной войны. В настоящее время Советский Союз располагает флотационными фабриками, обогащающими руды цветных, редких и черных металлов, неметаллического минерального сырья, каменных углей, растворимых солей и других полезных ископаемых.

Современные обогатительные фабрики оснащены новым технически совершенным оборудованием, имеют большую производительность, многие процессы на них автоматизированы. Достаточно назвать такие фабрики, как Алмалыкские (медная и свинцово-цинковая), Лениногорская и Зырянская полиметаллические, Балхашская и Джезказганская медные, Норильская медно-никелевая, Кировские апатито-нефелиновые и многие другие.

Своеобразные и часто сложные для флотации состав и текстура обогащаемых руд, а также большие работы по интенсификации флотационного процесса привели к созданию в СССР оригинальной технологии. В качестве примеров можно указать на создание в СССР нового метода пенной сепарации (В. А. Малиновский), оригинальных методов селекции: коллективных свинцово-цинковых концентратов с десорбцией собирателя действием сернистого натрия (А. С. Конев и Л. Б. Дебрина); коллективных медно-молибденовых концентратов с применением сульфида натрия (К. Т. Вартамян и Н. Г. Гомелаури), а также разделения флотацией медно-никелевого фанштейна (И. Н. Мас-

леницкий и Л. А. Кричевский); создание новых эффективных реагентов и др.

Быстрое внедрение флотации в практику обогащения полезных ископаемых в нашей стране и за рубежом создавало благоприятные условия для быстрого развития теории флотации. Однако развитие теоретических представлений явно не успевало за развитием техники. Это в значительной степени объяснялось, по-видимому, тем, что физическая химия поверхностных явлений в первой четверти нашего столетия была еще мало развита, а сами флотаторы проявляли известную нерешительность в деле творческого использования соответствующих представлений физической химии и других естественных наук для развития теории флотации. Сейчас теория флотации оказывает во многом определяющее влияние на практику. Большое влияние на становление теории флотации, особенно в части взаимодействия минералов с флотационными реагентами, на первых порах имели классические работы И. Лэнгмюра и В. Д. Гаркинса по молекулярной ориентации и строению адсорбционных слоев. В развитии теории флотации на первом этапе важную роль сыграли также работы русского ученого И. С. Громека, впервые сформулировавшего в конце XIX в. основные положения о смачивании и гистерезисе смачивания, а также Л. П. Гурвича, разработавшего в начале XX в. понятия о гидрофильности и гидрофобности.

Существенное влияние на формирование современной теории флотации оказали труды американских ученых А. Ф. Таггарта, А. М. Годэна, австралийского исследователя И. В. Уорка, английского ученого М. Флеминга, французского исследователя М. Рея и др.

В создании физико-химических основ флотационного процесса большое значение имели работы советских ученых П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина и А. Н. Фрумкина.

Выдающуюся роль в развитии теории флотации сыграл организованный и руководимый И. Н. Плаксиным Отдел обогащения полезных ископаемых ИГД АН СССР.

На основе оригинальных научных исследований многих советских обогатителей созданы новые реагенты, аппараты и методы интенсификации флотационного процесса, нашедшие практическое применение.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИНЕРАЛОВ С ВОДОЙ И РАСТВОРЕННЫМИ В НЕЙ ВЕЩЕСТВАМИ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Действие воды на минералы при флотации многообразно и имеет исключительно важное значение, так как современная флотация всегда осуществляется в водной среде, при постоянном контакте минеральных частиц с водой.

Взаимодействие с водой приводит к гидратации поверхности минерала, в результате которой она покрывается гидратной оболочкой. Толщина этой оболочки и ее структура зависят от физико-химических свойств минеральной поверхности, проявляющихся в ее смачиваемости. Гидратируемость поверхности минерала влияет на прилипание к нему воздушных пузырьков и чем она значительнее, тем в меньшей степени возможно прилипание (а следовательно и флотация).

Действие воды на минералы вызывает их частичное растворение. Продукты растворения одних минералов могут воздействовать на поверхностные слои других минералов, а также могут взаимодействовать с применяющимися при флотации реагентами и друг с другом. Все это так или иначе будет влиять на ход и результаты флотационного процесса.

Для правильного понимания взаимодействия воды с минералами необходимо знать те основные свойства воды и минералов, от которых зависит это взаимодействие. Физические и физико-химические свойства воды изучают давно, но многие из них еще не вполне разъяснены.

Важнейшей особенностью жидкостей, резко отличающей их от газов, является наличие в них сильного межмолекулярного взаимодействия. Эта особенность проявляется наиболее заметно у ассоциированных жидкостей (к числу которых относится и вода). Для молекул подобных жидкостей характерно наличие значительных дипольных моментов, которые усиливают взаимодействие молекул и вызывают образование комплексов, состоящих из нескольких молекул, представляющих своеобразные агрегаты диполей.

Межмолекулярное притяжение у воды усиливается наличием водородной связи между ее молекулами, энергия которой составляет 4,5 ккал/моль. Некоторая часть молекул воды, в каждый данный момент времени группируясь в комплексы определенной величины и пространственной конфигурации, на весьма короткое время по своему расположению в пространстве воспроизводит кристаллическую структуру льда. Эти структурные образования в объеме воды постоянно возникают и разрушаются под влиянием беспорядочного теплового движения молекул.

Структурные изменения воды связаны с воздействием многих физических факторов (температура, давление, воздействие магнитного и ультразвукового поля и др.), и, как считают в настоящее время, в значительной степени определяются не только разрывом водородных связей, но и возможностью их изгиба, который наступает при энергетических затратах, значительно меньших, чем энергия разрыва водородной связи.

Существенное влияние на структуру воды могут оказывать присутствующие в ней примеси — ионы (особенно ионы Ca, Mg, Li и Na) и молекулы. Значительна роль и гидратации ионов (особенно ближней гидратации). Растворенные газы сильно влияют на структуру воды. Как показано В. И. Классеном, структурирование воды под действием магнитного поля влияет на многие важные для флотации процессы — смачивание, адсорбцию, коагуляцию и др.

У поверхности минеральных частиц ввиду воздействия на комплексы молекул воды силового поля, образуемого кристаллической решеткой минерала, несмотря на наличие теплового движения, образуются в отдельных случаях устойчивые гидратные слои (оболочки), на значение которых при флотации мы уже указывали.

Активность поверхности минералов по отношению к воде и флотационным реагентам определяется энергетическим состоянием этой поверхности. Рассмотрение кристаллической решетки минерала (рис. 1) свидетельствует о том, что энергетическое состояние атомов (ионов), входящих в ее состав, зависит от их расположения на поверхности и в объеме решетки.

Атомы, расположенные в объеме решетки минерала, всю свою энергию расходуют на взаимодействие с соседними атомами, окружающими их со всех сторон. В то же время энергия взаимодействия, присущая атомам, расположенным в крайнем наружном слое, проявляется лишь по отношению к нижележащим слоям атомов и соседним атомам данного поверхностного слоя. По этой причине часть энергии, которой обладают атомы

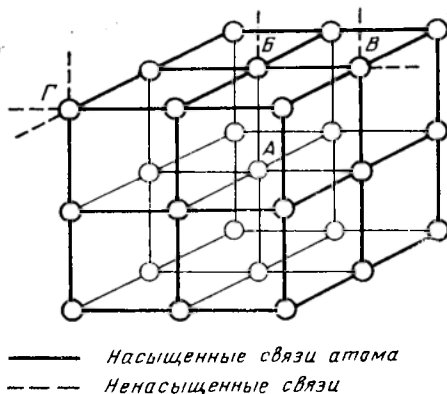


Рис. 1. Степень насыщенности связей атомов кристаллической решетки минерала в зависимости от их положения: А — атом внутри решетки (все его связи насыщены). В — атом на поверхности, отличающийся некоторой ненасыщенностью и способностью к адсорбции. В — атом, расположенный на ребре кристалла, обладающий повышенной адсорбционной способностью. Г — атом в углу, обладающий наибольшим числом свободных (ненасыщенных) связей и поэтому наиболее активный в адсорбционном отношении

поверхностного слоя, остается свободной. Эту энергию называют свободной поверхностной энергией или просто поверхностной энергией.

Для двух каких-либо соприкасающихся фаз поверхностную энергию измеряют на поверхности их раздела (например, на поверхности раздела жидкость—газ); она имеет обозначение ($\sigma_{ж-г}$).

Величина свободной поверхности энергии характеризует природу и особенности поверхности того или иного минерала и способность его к взаимодействию с водой и присутствующими в ней реагентами.

Наиболее важным проявлением взаимодействия минералов с водой является смачивание их поверхности, которое является результатом гидратации поверхности минерала. Конечные результаты взаимодействия минерала с водой зависят не только от величины свободной поверхностной энергии минерала, но и от энергии взаимодействия молекул воды между собой.

Взаимное притяжение молекул одного и того же вещества (например, жидкости), называемое когезией, характеризуется величиной работы когезии (в Дж/м²), которую необходимо произвести для разрыва столба жидкости сечением 1 м² на два столба того же сечения.

Взаимное притяжение молекул двух фаз (например, воды и минерала), проявляющееся на поверхности их раздела, называется адгезией. Притяжение, оказываемое одной фазой на другую через поверхность их раздела, требует затраты энергии на разделение этих фаз. Эту работу, отнесенную к единице площади поверхности раздела, называют работой адгезии. Она выражается в Дж/м² и равна сумме поверхностных энергий обеих фаз минус межфазная поверхностная энергия на поверхности их раздела. Так, например, если речь идет об адгезии в среде газа между водой и поверхностью минерала, то работа адгезии W может быть выражена следующим образом:

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

где $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{ж-т}$ — поверхностная энергия соответственно на разделе фаз жидкость—газ, твердое—газ и жидкость—твердое.

Необходимым условием растекания воды на поверхности минерала является превышение работы адгезии между водой и минералом над работой когезии для воды.

Первой стадией молекулярного взаимодействия воды с поверхностью минерала является гидратация поверхности, обуславливающая смачивание ее водой. Смачивание обычно наблюдается на границе соприкосновения трех фаз, одна из которых является твердым телом, а две другие представлены жидкостью и газом или двумя несмешивающимися жидкостями. При смачивании капля жидкости полностью или частично рас-

текается по твердой поверхности в зависимости от степени смачивания этой поверхности жидкостью.

Степень смачивания твердой поверхности жидкостью (при неполном смачивании) количественно выражается величиной краевого угла смачивания θ , который принято отсчитывать в сторону жидкой фазы или, если контактируют вода и жидкий углеводород, в сторону воды (т. е. в сторону более полярной жидкости) (рис. 2). Теоретически величина краевого угла может изменяться в широких пределах — от нулевого значения (что соответствует для воды и минерала случаю его полной гидрофильности, или полного смачивания водой) до 180° , когда капля воды совершенно не растекается по минералу —

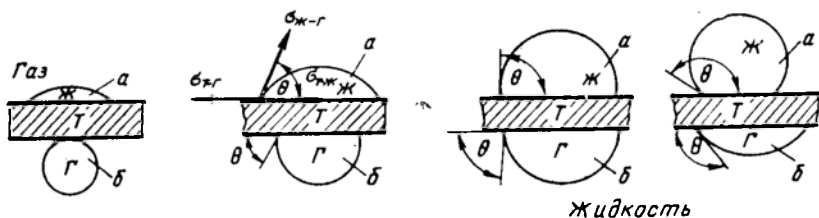


Рис. 2. Различные случаи смачиваемости:

a — капля воды, наносимая на сухую поверхность (случай с постепенно уменьшающейся смачиваемостью); b — пузырек воздуха, подведенный под поверхность минерала (в водной среде)

при его полном несмачивании, или предельной гидрофобности. Однако если полное растекание практически может иметь место в отдельных случаях, то полная несмачиваемость никогда не наблюдается. Причиной этого является то, что некоторая адгезия между двумя любыми контактирующими фазами всегда имеет место. При флотации, когда взаимодействуют три фазы: воздух, вода и минерал, краевые углы могут измеряться как при нанесении на поверхность минерала капли воды в окружении воздуха, так и при подведении под минерал воздушного пузырька в окружении воды. Равновесное значение краевого угла определяется уравнением Юнга, согласно которому

$$\sigma_{ж-г} \cos \theta = \sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж},$$

где σ — поверхностные энергии на границе раздела фаз или численно равные им силы поверхностного натяжения, Дж/м² или Н/м.

Это уравнение выводится из условий равновесия трех сил поверхностного натяжения, приложенных к 1 м периметра капли, касательных к соответствующим поверхностям раздела

фаз, спроектированных на плоскость, в которой лежит периметр капли.

При неполном смачивании водой поверхности минерала указанный периметр капли (или воздушного пузырька в водной среде) является линией соприкосновения всех трех взаимодействующих фаз — твердой, жидкой и газообразной (например, минерала, воды и воздуха). Такой периметр называют трехфазным периметром смачивания (см. рис. 49).

При рассмотрении важного для теории и практики случая взаимодействия капли углеводородной жидкости (аполярного реагента) с поверхностью минерала в окружении водной фазы существенной характеристикой этого взаимодействия, указывающей на прочность закрепления реагента на минерале, является работа адгезии минерала и аполярного реагента, которая может быть легко подсчитана. Если принять обозначения водной, аполярной и твердой фаз соответственно 1, 2 и 3, то получим

$$W_{2,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}.$$

Однако практически пользоваться этим уравнением трудно вследствие того, что величины $\sigma_{1,2}$ и $\sigma_{2,3}$ определять экспериментально очень сложно. Решая совместно это уравнение с уравнением Юнга, записанным применительно к рассматриваемому нами случаю,

$$\sigma_{1,2} \cos \theta = \sigma_{2,3} - \sigma_{1,3},$$

получим

$$W_{2,3} = \sigma_{1,2} (1 - \cos \theta).$$

При подсчете работы адгезии для капли воды и твердой поверхности уравнение в соответствии с Н. К. Адамом примет другой вид:

$$W_{1,3} = \sigma_{1,2} (1 + \cos \theta).$$

Степень смачиваемости минерала количественно выражается величиной краевого угла лишь в области его конечных значений, т. е. в пределах $0-180^\circ$ (так, если два минерала характеризуются одинаковым и притом нулевым значением краевого угла смачивания, то это не указывает на их одинаковую смачиваемость, ибо последняя, достигнув определенной величины, соответствующей нулевому значению, при дальнейшем своем возрастании не может характеризоваться величиной краевого угла).

Чем хуже минерал смачивается водой, (т. е. чем он более гидрофобен), тем легче пузырек воздуха, вытесняя с поверхности минерала воду, закрепляется на минерале. Уменьшение смачиваемости минерала в интересах осуществления флотации, называемое гидрофобизацией, характеризуется увеличением краевого угла. Для осуществления гидрофобизации в пульпу вводят специальные флотационные реагенты.

Существенным для флотации является представление о гистерезисе смачивания. Явление гистерезиса проявляется в том, что краевой угол смачивания обычно не принимает своего равновесного значения вследствие задержки в его достижении. Гистерезис смачивания возрастает при увеличении микрошероховатости поверхности, проявляющейся особенно заметно при плохо смачивающихся поверхностях и, в частности, для твердых поверхностей, покрытых ориентированными нормально к твердой поверхности углеводородными цепями гетерополярных соединений, адсорбированных химически. На жидких поверхностях гистерезис смачивания не наблюдается.

Основной причиной гистерезиса смачивания, по П. А. Ребиндеру, является проявление силы трения, действующей вдоль периметра смачивания. Гистерезис смачивания наблюдается при растекании капли жидкости или при ее перемещении по твердой поверхности, или при перемещении твердого тела, частью погруженного в жидкость, вообще при передвижении периметра смачивания под действием какой-либо силы, например силы тяжести, при наклоне поверхности, на которой помещена капля. Все подобные явления П. А. Ребиндер объединяет под общим названием кинетического гистерезиса смачивания.

Кинетический гистерезис проявляется при вытеснении водой с сухой поверхности твердой частицы ранее адсорбированного на ее поверхности воздуха и чем медленнее будет происходить это вытеснение, задерживающееся шероховатостью поверхности, тем выше вероятность закрепления такой частицы на воздушном пузырьке, т. е. тем выше вероятность ее флотации. Чем менее смачиваема поверхность минеральной частицы, т. е. чем она гидрофобнее, тем сильнее выражен кинетический гистерезис смачивания.

Ниже показано жесткое закрепление трехфазного периметра смачивания в результате тормозящего влияния адсорбционных слоев флотационного реагента, закрепившихся на поверхности минерала (см. рис. 21), что повышает устойчивость закрепления пузырька на минеральной частице и способствует флотации. Во флотационном процессе сказывается положительная роль кинетического гистерезиса.

В отличие от кинетического гистерезиса, существует понятие о статическом (или о порядковом) гистерезисе смачивания, сущность которого состоит в том, что измеряемое значение краевого угла смачивания (или его косинуса) зависит от порядка смачивания (например, угол, измеряемый при нанесении капли воды на сухую поверхность минерала в окружении воздушной фазы, или угол при помещении воздушного пузырька на твердую поверхность в окружении водной фазы — будут отличаться друг от друга по своей величине, что и будет иметь место ввиду статического гистерезиса).

§ 2. ХАРАКТЕР НЕНАСЫЩЕННЫХ СВЯЗЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ. ЕСТЕСТВЕННАЯ ГИДРОФИЛЬНОСТЬ И ГИДРОФОБНОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Взаимодействие поверхности минерала с водой во многом зависит от характера свободных (ненасыщенных) связей, которые имеются на поверхности минерала.

Атомы, молекулы, ионы или группы ионов, образующие кристаллическую решетку минерала, связаны друг с другом различными видами связей. Для полярной поверхности минералов характерны ионная и ковалентная (атомная) связи, а также наиболее распространенная полярная (гибридная) связь, занимающая промежуточное положение между ионной и ковалентной.

Ионная связь характеризуется электростатическим взаимодействием между узлами кристаллической решетки, занятыми ионами (например, натрия и хлора в решетке поваренной соли) противоположного знака, образованными в результате практически полного перехода электронов от атома одного элемента к атому другого (например, от атома натрия к атому хлора). При переходе электронов в совместное владение атомами одного и того же элемента образуется ковалентная (атомная) связь, осуществляемая в простейшем случае парой электронов, причем эти электроны как бы располагаются по отношению к указанным атомам точно посередине. Описанный случай характеризует ковалентную связь в чистом виде. Во многих случаях, однако, при осуществлении такого вида связи электроны, находящиеся в совместном владении взаимодействующих атомов, смещаются к одному из атомов. Эту связь между ними принято называть полярной (гибридной). Все эти виды связей отличаются большой прочностью (энергией), что обуславливает значительную величину свободной поверхностной энергии минерала.

В противоположность полярной поверхности аполлярная поверхность минерала характеризуется молекулярными силами связи (силы Ван-дер-Ваальса)¹, которые слабее ионных и ковалентных в десятки раз.

При разрушении кристалла образуется поверхность раскола с ненасыщенными связями, которые характерны для решетки данного минерала.

В случае ионных и полярных связей, существующих вокруг ионов или атомов минерала и обнажающихся при его разрушении, образуется сильное электрическое поле, в то время как

¹ Силы притяжения между молекулами относительно малы по сравнению с химическими.

в случае молекулярных связей поверхностные атомы (молекулы) образуют сравнительно слабые силовые поля.

Оценивая активность взаимодействия с водой поверхности минералов с преобладанием ионных и атомных связей (сильное поле) или молекулярных связей (слабое поле), необходимо учитывать, что вода является полярной жидкостью, молекулы которой имеют значительный дипольный момент и атомы водорода, способные к образованию водородной связи. Как известно, водородная связь обязана своим возникновением той особенностью атома водорода, что, отдавая свой единственный электрон на образование химической связи, он остается в виде положительно заряженного ядра (протона), которое, притягиваясь к электронным оболочкам атомов других элементов, и образует водородную связь. Водородная связь может быть довольно прочной и является как бы второй (побочной) валентностью водородного атома.

Гидрофильная поверхность минерала характеризуется преобладанием на ней ненасыщенных ионных, атомных или полярных связей, благодаря которым она активно взаимодействует с молекулами воды (или их комплексами), присоединяя их. Напротив, гидрофобная поверхность минерала отличается преобладанием на ней ненасыщенных молекулярных связей, слабо взаимодействующих с водой.

В графите (рис. 3) атомы углерода расположены слоями, образуя гексагональную сетку. В плоскости этих слоев (заштрихованных) между атомами углерода имеются сильные атомные связи, однако связь между слоями осуществляется слабыми молекулярными силами. Этим объясняется легкая раскалываемость графита по плоскости спайности, проходящей между слоями, и гидрофобность его поверхности, совпадающей с плоскостью спайности.

В противоположность этому плоскость, перпендикулярная плоскости спайности (торец чешуйки графита), имеющая ненасыщенные атомные силы связи, активно взаимодействует с водой и является относительно гидрофильной. В связи с этим на поверхности торца чешуйки графита пузырек воздуха будет закрепляться с трудом, тогда как на поверхности, являющейся плоскостью спайности, пузырек будет закрепляться легко и прочно.

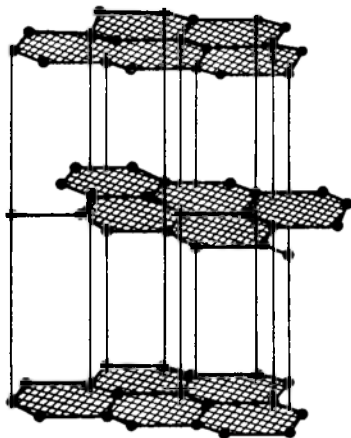


Рис. 3. Кристаллическая решетка графита (заштрихованы плоскости слоев, образованные атомами углерода)

Аналогичная картина будет наблюдаться и для кристаллов серы: ее гидрофобность может быть объяснена тем, что при разрушении кристалла серы в первую очередь обнажаются слабые межмолекулярные силы, которые связывают между собой кольца из атомов серы, в то время как сильные атомные связи, действующие внутри колец, при этом не нарушаются (рис. 4).

Поверхность минералов способна взаимодействовать не только с водой, но и с газами, особенно с кислородом, наиболее активным из них. Так, например, при разрушении кристаллов сульфидных минералов (например, галенита) обнажаются сильные полярные связи, что хорошо объясняет нам относительную гидрофильность поверхности галенита в момент ее обнажения в течение короткого времени после этого. Однако спустя некоторое время на поверхности галенита начинает сорбироваться кислород, всегда присутствующий в воде в растворенном виде. Первичное воздействие кислорода на поверхность сульфида вызывает его некоторую гидрофобизацию [36]. Дальнейшее воздействие кислорода (в случае сульфидов) приводит к их окислению и сопровождается гидрофилизацией.

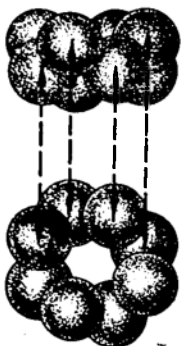


Рис. 4. Кольца из атомов серы (показаны в двух проекциях)

Таким образом, естественная гидрофобность минералов, облегчающая их флотацию, или естественная гидрофильность, препятствующая последней, являются мерой активности поверхности минерала к взаимодействию с водой и газами, в особенности с кислородом. Результатом этого взаимодействия в большинстве случаев является образование на поверхности минерала гидратной оболочки, толщина которой соответствует по размеру многим тысячам молекул воды и достигает 0,1 мкм. Гидратные оболочки (о которых подробнее говорится дальше) образуются в тех случаях, когда энергия связи между диполями воды и поверхностью минерала больше, чем между диполями воды.

§ 3. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ

Благодаря исследованиям Б. В. Дерягина с сотрудниками можно считать установленным, что вследствие взаимодействия кристаллической решетки минерала с водой в непосредственной близости к твердой поверхности образуются упорядоченные гидратные слои, толщина которых зависит от многих факторов и может достигать величин порядка 0,1 мкм. Упорядоченность диполей воды и их комплексов в гидратных слоях,

степень которой определяет свойства этих гидратных слоев, отличных от свойств воды в объеме, зависит прежде всего от расстояния, отделяющего их от поверхности минерала. По мере удаления от твердой поверхности упорядоченность и устойчивость гидратных слоев снижается и тем быстрее, чем меньше поверхностная энергия минерала и чем ниже доля ионных связей в этой энергии (рис. 5). Первые слои гидратной оболочки на поверхности минерала образуются в результате адсорбции воды, тогда как в последующих слоях принимают участие главным образом силы водородной связи. Диполи воды ближайших к поверхности минерала гидратных слоев правильно ориентированы, но по мере удаления от поверхности минерала прочность связей, удерживающих диполи в ориентированном состоянии, падает, правильность ориентации уменьшается, и периферическая часть гидратной оболочки уже не отличается от окружающей среды.

Гидратные слои представляют собой как бы особую фазу и имеют ряд особенностей, отличающих их от воды, находящейся в объеме. В частности, гидратные слои имеют повышенную вязкость, пониженную растворяющую способность и отличаются более медленной диффузией в них различных растворенных веществ по сравнению с диффузией в объеме.

Указанные особенности гидратных слоев воды, отличные от объемных свойств, связаны со значительной прочностью сцепления ориентированных диполей воды между собой и с поверхностью минерала. Общая гидратированность поверхности минерала определяется не столько толщиной гидратного слоя, сколько его устойчивостью. Весьма важным для флотации явилось установление А. Н. Фрумкиным наличия под прилипшим к твердой поверхности газовым пузырьком тончайшего остаточного гидратного слоя, расположенного на всей площади основания пузырька, толщина которого может колебаться в пределах 0,3—40 нм. Существенным является то, что наличие этого слоя не препятствует прилипанию пузырька, что может быть объяснено своеобразным состоянием молекул воды в этом слое, представляющем как бы «новую пленочную фазу», качественно отличную от жидкости в объеме.

Толщина остаточного слоя тем меньше, чем более гидрофобна поверхность минерала. Установлена зависимость крае-

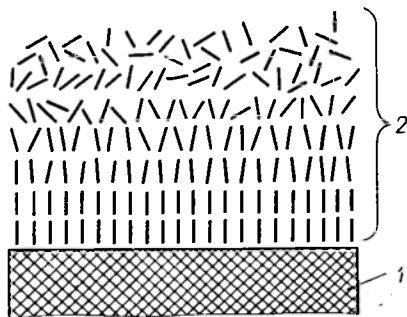


Рис. 5. Схематизированная картина адсорбционных гидратных слоев у поверхности минерала, находящегося в водной среде
1 — минерал; 2 — гидратные слои

вого угла смачивания от толщины остаточного гидратного слоя (рис. 6).

В работах П. А. Ребиндера, В. Д. Кузнецова и др. показано, что различные грани одного и того же минерала могут обладать различной свободной поверхностной энергией и, следовательно, неодинаковой смачиваемостью. На различную смачиваемость водой граней одного и того же минерала на примере графита и серы мы уже указывали. В соответствии с этим толщина гидратного остаточного слоя и его устойчивость в этих случаях также могут быть различными.

Как и любой адсорбционный процесс, образование гидратной оболочки происходит с выделением тепла, количество кото-

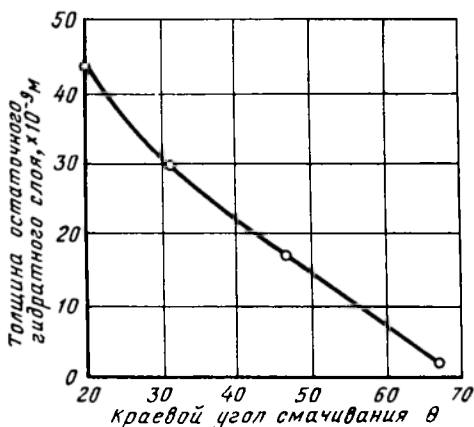


Рис. 6. Изменение краевого угла смачивания в зависимости от толщины остаточного гидратного слоя

рого характеризует работу смачивания и прочность присоединения воды к поверхности минерала. При одном и том же анионе минерала работа смачивания тем больше, чем меньше радиус катиона. Так, например, работа смачивания увеличивается в ряду сульфатов бария, стронция и кальция соответственно уменьшению ионных радиусов указанных катионов.

Минералы, поверхность которых характеризуется полярными связями, активно взаимодействуют с водой и поэтому обладают слабо выраженными природно-флотационными свой-

ствами. Однако способность минералов смачиваться водой является их относительным свойством и должна оцениваться при сопоставлении одних минералов с другими.

С этой точки зрения важное значение имеет доля ионной и ковалентной связи (степень ионности или степень ковалентности) в полярной ненасыщенной связи на поверхности каждого из сравниваемых минералов. Показано, что с увеличением доли (степени) ионной связи в полярной связи повышается активность минерала к воде и, следовательно, снижается при прочих равных условиях естественная флотируемость минерала. Наоборот, уменьшение степени ионности в полярной связи (возрастание степени ковалентности в этой связи) приводит к ухудшению смачиваемости минерала водой, т. е. к повышению его флотируемости. Так, по расчетам Р. Ш. Шафеева, использовавшего формулу Полинга, доля ионной связи для некоторых суль-

фидов составляет: BaS — 47,3 %; ZnS — 22,1 %; PbS — 19,7 %; FeS — 14,8 %; CuS — 6,8 %. Известно, что сернистый барий настолько активно взаимодействует с водой и, гидрофилизуясь, переходит в растворенное состояние, образуя ионы, что его применяют в качестве реагента-сульфидизатора при флотации окисленных минералов цветных металлов. Учитывая высокий процент ионной связи в сульфиде бария, эти его свойства становятся понятными. Известна также слабая флотируемость неактивированного сульфида цинка по сравнению с галенитом и тем более с малоокисленным пиритом или с CuS. Достаточно заметное окисление сульфидов, ведущее к образованию в их поверхностных слоях кислородсодержащих анионов (или окислов) приводит к повышению удельного веса в них ионной связи и снижает их флотируемость.

Известно, что ионная связь (в противоположность ковалентной) не обладает направленностью в пространстве и является в то же время ненасыщаемой (так, например, в кристалле хлористого натрия NaCl каждый ион натрия связан не с одним, а с шестью ионами хлора). Указанные специфические особенности ионных связей по сравнению с ковалентными, обеспечивая наиболее благоприятные условия взаимодействия минерала с водой как раз и могут служить объяснением увеличения смачиваемости минералов при увеличении в их решетке доли ионной связи.

С точки зрения природы и характера процесса взаимодействия воды с минералами становится вполне понятной более легкая флотируемость сульфидных минералов по сравнению с минералами-окислами или минералами, имеющими в своем составе кислородсодержащие анионы.

В минералах с кислородсодержащими анионами ионная связь выражена значительно сильнее, чем в сульфидах. По этой причине диполи воды на поверхности сульфидов будут закрепляться менее прочно, и дегидратация поверхности такого сульфида, как например галенит PbS, при взаимодействии его с гидрофобизирующим реагентом будет происходить значительно легче, чем у церуссита $PbCO_3$ ¹, который, как известно, флотируется значительно труднее, чем галенит, требуя в большинстве случаев предварительной сульфидизации.

Структура и устойчивость гидратных слоев воды, влияющая на смачиваемость минерала, определяется не только природой и энергетическим состоянием поверхности минерала, но не в меньшей степени зависит и от состояния воды. Наши совместно с Ю. П. Ереминым исследования показали, что в об-

¹ Энергия связи диполей воды с поверхностью минералов, имеющих в своем составе кислородсодержащие анионы, велика ввиду преобладания ионных связей у таких минералов.

ласти температур, близких к нулю (например, при 4—10 °С), способность воды смачивать отдельные минералы резко снижается. Особенно заметно это снижение для тех минералов, которые в обычных условиях хорошо смачиваются водой. Так, например, кварц, являющийся классическим гидрофильным минералом, полностью смачивающийся водой в обычных условиях (краевой угол равен нулю), образует при использовании свежетапой воды краевой угол, величина которого доходит до 60°. Аномальные значения краевых углов талая вода показала и на других минералах. Поскольку вода в твердом состоянии (лед) обладает максимально возможной упорядоченностью молекул по сравнению с водой, взятой при обычной температуре, можно считать, что при температурах, близких к нулю, в течение определенного времени талая вода сохраняет еще достаточно высокую упорядоченность своих молекул. При этом большая часть энергии этих молекул израсходована на их взаимодействие друг с другом, что, естественно, ослабляет их взаимодействие с минералом.

Эти необычные свойства свежетапой воды сохраняются ею в течение определенного времени и могут иметь важное практическое значение при флотации в производственных условиях. Возможно, что именно с этими свойствами талой воды, которые повышают флотационную активность минералов пустой породы, связаны хорошо знакомые, но еще не объяснимые затруднения, возникающие на ряде обогатительных фабрик, использующих в весенний период года талую воду для флотации, и приводящие к расстройству селекции. Кратковременное воздействие ультразвука на талую воду снижает ее структурную упорядоченность, после чего она становится подобной обычной воде.

В последнее время установлена возможность заметного улучшения селективности флотации, повышения ее скорости и флотационного извлечения минералов при предварительном воздействии на воду, используемую при флотации, магнитного поля. Магнитная обработка воды осуществляется при пропускании ее через магнитное поле, после чего вода приобретает аномальные свойства, сохраняемые в течение нескольких часов и даже суток [23]. Интересные результаты получены в некоторых случаях при применении магнитной обработки водных растворов некоторых флотационных реагентов (молекулы которых способны к мицеллообразованию), причем констатируется возможность подобным образом улучшить взаимодействие этих реагентов с минералами при флотации.

Гипотезы, предложенные для объяснения явлений, происходящих при магнитной обработке воды, сведены их авторами к изменению структуры воды под влиянием магнитного поля, но в последнее время важная роль в этом отводится присутствующим всегда в воде примесям.

§ 4. РАСТВОРИМОСТЬ МИНЕРАЛОВ И ГАЗОВ В ВОДЕ

Взаимодействие воды с минералами, проявляющееся, в частности, в смачивании последних и образовании на их поверхности гидратной оболочки, может приводить также и к частичному растворению минералов. Вследствие того что в состав полезного ископаемого всегда входит несколько минералов, в воде обычно всегда присутствуют определенные количества молекул и ионов, входящих в состав этих минералов.

Ионный состав жидкой фазы пульпы может быть сложным и разнообразным.

В результате непосредственного взаимодействия молекул воды с минералами пульпы кристаллическая решетка их может разрушаться с возникновением разобщенных гидратированных ионов, образующих ионный или молекулярно-дисперсный раствор (рис. 7).

Ионы (или молекулы) минерала, переходящие в раствор, активно воздействуют на флотационный процесс. Они могут вступать во взаимодействие с поверхностью частиц других минералов и с введенными в пульпу флотационными реагентами. Эти ионы иногда называют неизбежными ионами [49], поскольку они всегда присутствуют в том или ином количестве в жидкой фазе флотационной пульпы. Несмотря на то что подавляющее большинство флотируемых минералов весьма труднорастворимо в воде, концентрация ионов в пульпе достигает таких величин, которые вполне сопоставимы с концентрацией вводимых в пульпу флотационных реагентов. Все это необходимо учитывать при осуществлении флотации.

Растворение минералов в воде происходит в том случае, если энергия гидратации H превышает энергию кристаллической решетки U_0 . Энергия гидратации иона увеличивается с ростом его валентности и уменьшением ионного радиуса, при этом одновременно возрастает и энергия кристаллической решетки.

При одном и том же катионе растворимость соединения будет тем меньше, чем больше радиус аниона. Это хорошо видно, например, при сопоставлении данных о радиусах анионов и растворимости для галлоидных соединений серебра.

Весьма важным является химическое взаимодействие сульфидных минералов с кислородом. Ранее говорилось о влиянии кислорода на состояние поверхности сульфида, которая, будучи

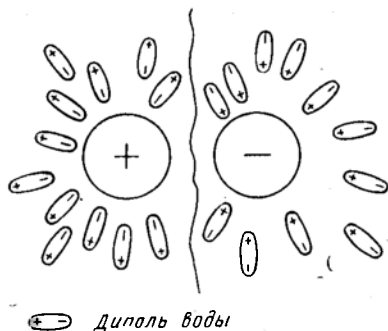


Рис. 7. Образование разобщенных ионов при разрушении кристаллической решетки в результате гидратации

Растворимость галогидных соединений серебра

Соединение	Ионные радиусы, $\times 10^{-10}$ м		Растворимость, г/л
	катион	анион	
AgF	1,13	1,33	1818
AgCl	1,13	1,81	$1,4 \cdot 10^{-3}$
AgBr	1,13	1,96	$1,1 \cdot 10^{-4}$
AgI	1,13	2,20	$3,5 \cdot 10^{-6}$

свежеобнаженной, является относительно гидрофильной, а затем в результате кратковременного воздействия кислорода становится гидрофобной. При дальнейшем действии кислорода сульфид окисляется и становится более гидрофильным. Однако, действуя химически, кислород способен резко изменять химический состав поверхностного слоя сульфидов. В результате воздействия кислорода на сульфиды, особенно в присутствии воды, сульфиды окисляются и, пройдя промежуточные стадии окисления, превращаются в сульфаты или другие соединения. Так, например, при окислении пирита образуются кислородсодержащие соединения H_2SO_4 , FeSO_4 (переходящие часто в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), при окислении галенита и сфалерита — соответственно сульфаты свинца и цинка, а в результате окисления халькопирита — сульфаты меди и закиси железа. Особенно активно с кислородом будут взаимодействовать мелкие и мельчайшие частицы минералов и продукты их окисления, перешедшие в раствор.

В табл. 2 приведена растворимость сульфидных минералов и соответствующих им сульфатов. Из сопоставления данных видно, что растворимость и соответственно концентрация ионов тяжелых металлов повышаются в жидкой фазе флотационной пульпы в результате окисления сульфидов и превращения их в сульфаты. Одновременно пульпа обогащается и сульфат-ионами и другими ионами, которые совместно с ионами тяжелых металлов могут активно взаимодействовать как с присутствующими в растворимой форме флотационными реагентами, так и с поверхностью ряда минералов.

Присутствие в воде растворенной углекислоты также оказывает влияние на состав поверхности отдельных минералов и ионный состав пульпы: из сульфатов могут образовываться менее растворимые карбонаты. Возникновение в результате всех этих взаимодействий новых соединений в пульпе, особенно сульфатов при окислении сульфидов, понижает pH пульпы.

Вода, поступающая на флотацию, всегда обладает какой-то жесткостью, связанной с присутствием в ней солей щелочноземельных металлов (кальция и магния), а также солей щелочных металлов. Некоторые из этих солей (особенно кальция и маг-

**Растворимость сульфидных минералов * и соответствующих
им сульфатов**

Сульфидные минералы	Растворимость сульфида, моль/л	Сульфат	Растворимость сульфата (по безводной соли), моль/л	Во сколько раз растворимость сульфата больше, чем сульфида
Пирротин	$53,60 \cdot 10^{-6}$	FeSO_4	1,03 (при 0 °C)	20 000
Пирит	$48,89 \cdot 10^{-6}$			
Сфалерит	$6,55 \cdot 10^{-3}$	ZnSO_4	3,3 (при 18 °C)	500 000
Халькозин	$3,10 \cdot 10^{-6}$	CuSO_4	1,08 (при 20 °C)	350 000
Галенит	$1,21 \cdot 10^{-6}$	PbSO_4	$1,3 \cdot 10^{-4}$ (18 °C)	107
Аргентит	$0,552 \cdot 10^{-6}$	Ag_2SO_4	$2,5 \cdot 10^{-2}$ (17 °C)	45 400

* Ввиду весьма низкой растворимости многих сульфидных минералов и экспериментальных трудностей ее определения данные различных авторов сильно расходятся.

ния) вступают во взаимодействие с реагентами (например, мылами и жирными кислотами), образуя нерастворимые осадки, которые отрицательно влияют на флотацию минералов. Кроме того, ионы кальция и магния могут оказывать непосредственное воздействие на флотационные свойства некоторых минералов, повышая их (например, кварца) и тем нарушая селективность процесса. Вода, используемая при флотации на обогатительных фабриках, может нередко иметь высокую жесткость (в пересчете на окись кальция — 400 мг/л и более). Кроме ионов кальция, магния, калия и натрия в воде могут присутствовать ионы хлора, сульфат-ионы, силикат- и карбонат-ионы. В отдельных случаях влияние солей жесткости и других ионов на флотацию столь значительно, что перед флотацией воду приходится умягчать тем или иным способом. Нельзя не учитывать и попадание в пульпу продуктов износа металлических деталей измельчительной и другой аппаратуры и благоприятные условия для окисления этих продуктов с последующим переходом в раствор ионов железа. Присутствие ионов железа иногда оказывает весьма нежелательное влияние на ход флотационного процесса. Вместе с рудой на обогатительную фабрику могут поступать также продукты разложения органических остатков, имеющих в почве, их влияние на процесс флотации почти всегда является отрицательным.

В воде, хотя и в разной степени, всегда присутствуют растворенные в ней газы, являющиеся составными компонентами воздуха (азот, кислород, уголекислота и др.). Особенно сильное влияние на физико-химические свойства воды оказывают кислород и уголекислота. О действии кислорода на флотационные свойства минералов и увеличении растворения сульфидов при

их окислении мы уже упоминали. Следует также иметь в виду, что кислород, растворенный в воде, химически более активен, чем газообразный кислород воздуха.

Вода — слабодиссоциированная жидкость, поэтому она характеризуется весьма малой электропроводностью. Для воды, находящейся в равновесии с воздухом (дистиллированной) и тщательно очищенной, она составляет при 18 °С около 10^{-8} Ом⁻¹·см⁻¹. Обычно же дистиллированная вода имеет более высокую электропроводность. Ионное произведение воды, равное при 22 °С $1,0 \cdot 10^{-14}$, заметно увеличивается с повышением температуры.

Растворимость кислорода (при 15 °С) в воде при нормальном атмосферном давлении составляет 10,4 мг/л, а углекислоты при обычном для нее парциальном давлении в воздухе — соответственно 0,8 мг/л. В этих условиях благодаря растворению в воде углекислоты она приобретает кислую реакцию и величина рН снижается с 7 до 5,56. Химическая активность дождевой воды заметно повышена по сравнению с водой обычной, что вызвано более высоким содержанием в ней кислорода и углекислоты: в 1 л дождевой воды в среднем содержится 25—30 см³ воздуха, состоящего из 30 % кислорода, 10 % углекислоты и 60 % азота.

Природные воды, в отличие от дистиллированной, имеют сложный состав, который может варьировать в широких пределах в зависимости от местных условий. Жесткость воды в большинстве случаев вызывается бикарбонатами кальция и магния. В отдельных случаях при флотации используют морскую воду, а озерная вода (например, вода из оз. Балхаш, используемая при флотации медных руд) иногда по своему солевому составу приближается к морской. Все это приходится учитывать при оценке влияния солевого состава воды на флотацию.

§ 5. ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИНЕРАЛОВ С ЖИДКОЙ ФАЗОЙ ПУЛЬПЫ

Взаимодействие воды и присутствующих в ней ионов с минералами может изменить не только их состав, но и электрическое состояние поверхности. Наиболее важным результатом этого взаимодействия является образование на поверхности раздела минерал — жидкая фаза пульпы двойного электрического слоя. Энергия взаимодействия воды с различными ионами минерала неодинакова. Ввиду этого ионы одного знака переходят в раствор в большем количестве, чем ионы другого знака, и электронейтральность поверхности нарушается. В результате поверхность минерала приобретает заряд, противоположный по знаку тем ионам, которые преимущественно переходят в ра-

створ. Возникновение заряда на поверхности минерала и образование двойного электрического слоя может происходить и в результате преимущественной адсорбции минералом из раствора ионов одного знака по сравнению с ионами другого знака.

Увеличение электрического заряда поверхности затрудняет переход ионов противоположного знака в раствор из кристаллической решетки минерала. В конце концов устанавливается состояние равновесия между раствором и твердой поверхностью, которая будет окружена двойным электрическим слоем. Структура двойного электрического слоя показана на рис. 8.

Допустим, что в раствор с внешнего слоя *A* кристаллической решетки минерала *M* (расположенного между линиями 1—1 и 2—2) переходят преимущественно катионы. Тогда поверхность минерала приобретает отрицательный заряд. После того как установится равновесие между раствором и твердой фазой, вправо за линией 1—1 (которая представляет границу измененного и неизменного слоев решетки данного минерала) будут преимущественно находиться анионы минерала, а сам этот слой будет заряжен отрицательно (в предельном случае, показанном на рис. 8, в этом слое будут только анионы).

Указанная часть двойного слоя называется его внутренней обкладкой и обозначена *A*, так как этот слой состоит в основном из анионов минерала.

Ионы внутренней обкладки *A* двойного слоя прочно связаны с кристаллической решеткой минерала, расположены упорядоченно и при передвижении минеральной частицы относительно окружающей ее среды движутся вместе с ней. Линия 2—2 является физической границей минерала и водного раствора. Непосредственно за этой границей расположен следующий, также упорядоченный слой ионов, заряженных положительно, т. е. катионов (слой *K*—*K* — слой Штерна). Эти ионы вместе с окружающими их молекулами воды представляют часть внешней обкладки двойного электрического слоя.

Число катионов в этой части внешней обкладки двойного слоя составляет только часть всех катионов, перешедших в раствор из кристаллической решетки. Остальные ионы располагаются за линией 3—3 и их расположение не носит упорядоченного характера. Они образуют так называемый диффузный слой

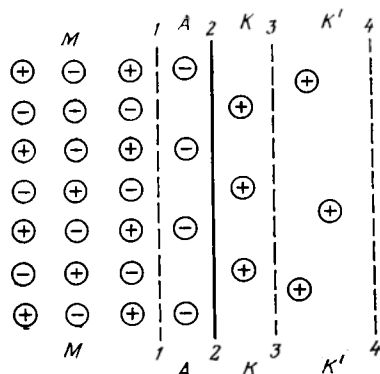


Рис. 8. Структура двойного электрического слоя

K' (слой Гюн) с постепенно убывающей концентрацией ионов по мере удаления от линии $3-3$. Вместе со слоем K он образует внешнюю обкладку двойного слоя.

Линия $4-4$ (см. рис. 8) является границей между диффузным слоем и жидкостью, практически не содержащей катионов. Ионы, расположенные между линиями $2-2$ и $4-4$, имеют знак заряда, противоположный ионам внутренней обкладки двойного слоя, и называются противоионами. Следует отличать противоионы, расположенные в слое K упорядоченно, от противоионов диффузного слоя K' . При движении минеральных частиц в жидкости (или жидкости относительно минерала) противоионы слоя K будут перемещаться вместе с минеральными частицами, в то время как противоионы диффузного слоя K' будут отставать от них. По этой причине общая электронейтральность системы будет нарушаться и между частицей минерала, окруженной слоями ионов A и K , и остальной частью раствора возникает разность потенциалов. Указанная разность потенциалов возникает и обнаруживается лишь при относительном перемещении минерала со слоями ионов A и K в жидкости и ввиду этого ее принято называть электрокинетическим потенциалом (или дзета-потенциалом).

В соответствии с общепринятыми представлениями и вытекающей из них терминологии противоионы слоя K называют связанными, а противоионы слоя K' — свободными. Поверхность $3-3$ называют поверхностью скольжения, так как она является с одной стороны границей минерала и перемещающихся вместе с ним ионов и с другой стороны — остальных ионов, отстающих от них в своем движении.

В литературе по физико-химии и обогащению наряду с приведенной терминологией и наименованиями отдельных частей двойного электрического слоя можно встретить и другие наименования, связанные с именами ученых, разрабатывавших теорию двойного слоя, — Гельмгольца, Штерна, Гюн и Перрена. Используя принятые нами обозначения, совокупность слоев A и K иногда называют слоем Гельмгольца (или слоем Перрена); слой K — слоем Штерна, слой K' — слоем Гюн.

Суммарный заряд противоионов естественно равен заряду противоположных по значению ионов внутренней обкладки двойного слоя. Ввиду этого величина дзета-потенциала с одной стороны характеризуется как разность потенциалов между ионами диффузного слоя, взятыми в их совокупности, и с другой стороны — всеми ионами слева от линии скольжения $3-3$ (с учетом их знаков).

Кроме понятия о дзета-потенциале существует представление о термодинамическом (или полном) потенциале E , который характеризуется как разность потенциалов между ионами внешней обкладки (суммарно) с одной стороны и ионами внутренней обкладки (слева от линии $2-2$) с другой стороны. Из опреде-

ления электрокинетического и термодинамического потенциалов и общей картины распределения ионов, представленной на рис. 8, следует, что электрокинетический потенциал всегда составляет часть термодинамического. Существенным различием между ними является то, что они возникают в разных местах рассматриваемой нами системы: термодинамический потенциал возникает на границе поверхность минерала — жидкость, в то время как электрокинетический — на поверхности скольжения 3—3'. Величина зета-потенциала в значительной степени зависит от концентрации электролитов в растворе, чего нельзя сказать о термодинамическом потенциале. Знак и величина зета-потенциала устанавливается различными методами. Его величина составляет несколько десятков милливольт (или менее), знак положительный или отрицательный.

На рис. 9. показано изменение электрического потенциала в двойном электрическом слое и его падение по мере удаления от поверхности минерала в соответствии с ранее принятыми обозначениями.

Необходимо иметь в виду, что электрическое состояние внутренней обкладки двойного электрического слоя в значительной степени предопределяет и состояние его внешней обкладки и всего двойного слоя в целом, поскольку образование внешней обкладки происходит под влиянием электрического заряда, возникающего во внутренней обкладке.

В условиях флотационной пульпы образование двойного электрического слоя осложняется тем, что в жидкой фазе пульпы присутствует много различных ионов, природа, заряд, знак заряда и размеры которых определяются сложным минеральным составом большинства руд, дополняемым ионами солей, входящих в состав поступающей на флотацию воды, а также ионами введенных в процесс флотационных реагентов. Взаимодействие поверхности минерала с этими разнообразными по своим особенностям ионами, адсорбция их на поверхности минерала могут значительно изменить величину и даже знак зета-потенциала.

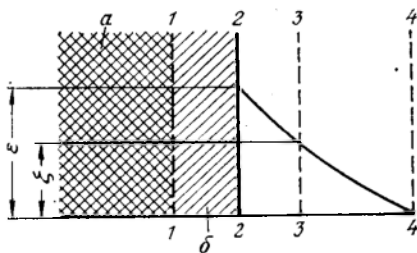


Рис. 9. Изменение электрического потенциала в двойном электрическом слое:

a — неизменный слой кристаллической решетки; *б* — измененный слой (внутренняя обкладка) двойного слоя)

СТРУКТУРНЫЕ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ФЛОТАЦИИ

§ 1. НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ

Характерной особенностью минералов, связанной с их генезисом (происхождением), структурой и во многом определяющих результаты взаимодействия минералов с водой и флотационными реагентами, является неоднородность минеральной поверхности. Впервые важная роль неоднородности поверхности минералов во флотационном процессе была обоснована исследованиями [5], а также в работах М. А. Эйгелеса [49]. Исследование влияния неоднородности поверхности минералов на их флотационные свойства с применением микроавторадиграфии и других методов, главным образом на основе теории полупроводников, получило большое развитие в работах И. Н. Плаксына и Р. Ш. Шафеева [47].

Основой неоднородности поверхности минералов являются уже указанные ранее различия в уровнях свободной поверхностной энергии у различных граней одного и того же кристалла, которые по этой причине могут обладать и различной способностью адсорбировать различные соединения из раствора. Адсорбционная активность поверхностных атомов (ионов) минерала также различна и зависит от их положения на поверхности. Так, в случае кубической кристаллической решетки (см. рис. 1) атом или ион в положении *A* (внутри кристалла) затрачивает все свои связи на взаимодействие с соседними атомами. Атом в положении *B* имеет одну ненасыщенную связь, которая может быть использована им для закрепления реагента; атом в положении *B* характеризуется двумя, а атом в положении *Г* — тремя свободными связями, которые могут быть затрачены на взаимодействие с реагентами. Таким образом, атомы (ионы), расположенные в различных участках поверхности, обладают разной способностью взаимодействовать с реагентами. В соответствии с этими представлениями установлено, что при взаимодействии кристаллических тел с растворами реакция началась на наиболее активных участках поверхности, а затем уже распространялась на другие, менее активные участки.

Минералообразование является комплексом многочисленных и малоизученных сложных физических и физико-химических процессов, последовательность, природа и длительность которых в конечном счете определяют все наиболее существенные как объемные, так и поверхностные свойства минерала. Развитие в последние годы физики и химии твердого тела и в особенности физики полупроводников показало, что распределение

структурных элементов в кристаллических решетках минералов далеко не отвечает той классической картине, которая характеризуется строго последовательным расположением в решетке кристалла атомов или ионов. Подобная картина соответствует так называемым идеальным кристаллам. В противоположность идеальным кристаллам, для которых характерно строго правильное размещение и периодичность атомов или ионов, реальные кристаллы отличаются от идеальных рядом отклонений. Эти отклонения принято называть дефектами кристаллической решетки. В решетке реального кристалла можно обнаружить незанятые места атомов, атомы, расположенные между узлами кристаллической решетки, и другие дефекты.

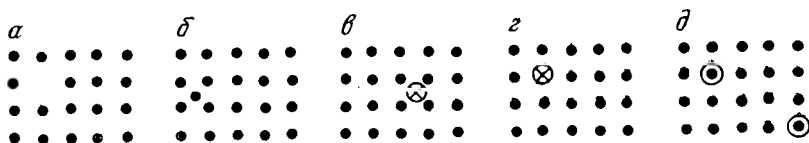


Рис. 10. Дефекты кристаллической решетки:

a — пустой узел; *б* — собственный атом между узлами; *в* — чужеродный атом между узлами; *г* — чужеродный атом в узле; *д* — ион с аномальным зарядом

Согласно общепринятой классификации, можно отметить следующие основные типы дефектов кристаллической решетки минералов (рис. 10):

пустой узел, образованный вследствие выпадения из идеальной решетки атома или иона;

собственный атом или ион решетки, расположенный между ее узлами;

чужеродный атом, расположенный между узлами решетки;

чужеродный атом, замещающий собственный атом решетки;

ион в решетке, находящийся в нормальном положении, но несущий в себе аномальный заряд.

Важен тот факт, что практически в кристаллической решетке всегда имеются нарушения стехиометрического состава элементов, характеризуемого формулой минерала. На отдельных участках поверхности кристалла могут наблюдаться стехиометрические избытки как металла, так и металлоида.

Междуузельные ионы металла и пустые металлоидные узлы являются электроположительными дефектами и местами наиболее благоприятными для химического закрепления анионов реагента, в то время как междуузельные металлоидные ионы и пустые металлические узлы представляют электроотрицательные дефекты, обладающие противоположными свойствами. Стехиометрический избыток металлоидов означает преобладание электроотрицательных дефектов, препятствующих химическому закреплению анионов реагента, а при избытке металла имеет

место преобладание электроположительных дефектов, благоприятное для закрепления минералом анионов реагента. Электроположительные дефекты являются центрами притяжения электронов: электроотрицательные — центрами отталкивания электронов.

В процессе взаимодействия минералов с реагентами и другими компонентами жидкой фазы пульпы большую роль играют примеси, присутствующие в минерале и изменяющие в той или иной степени электронное состояние его кристаллической решетки.

Значительная часть минералов обладает полупроводниковыми свойствами, и электронные переходы различного рода в них совершаются относительно легко.

Полупроводниковыми свойствами будут обладать такие соединения, в состав которых входит хотя бы один элемент из IV—VII групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Почти все сульфиды и окислы, очень многие соединения III и IV групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева являются полупроводниками.

Все эти весьма важные для понимания флотации факты, представляющие интерес с точки зрения теории взаимодействия минералов с реагентами, вызывают необходимость более детального ознакомления обогатителей с физикой полупроводников. Полупроводники занимают промежуточное положение между проводниками и изоляторами (диэлектриками). Хорошими проводниками электрического тока являются металлы, электропроводность которых весьма высока и, следовательно, электросопротивление весьма незначительно (их удельное сопротивление составляет 10^{-6} Ом·см). Удельное сопротивление диэлектриков варьирует в пределах 10^{10} — 10^{22} Ом·см. Полупроводники, занимающая промежуточное положение, имеют удельное сопротивление порядка 10^{-3} — 10^6 Ом·см.

Важным отличием большинства полупроводников от металлов является то, что полупроводники характеризуются положительным температурным коэффициентом электропроводности (т. е. их электропроводность быстро увеличивается с повышением температуры), в то время как металлы при нагревании становятся менее электропроводными.

Введение примесей в металлы уменьшает их электропроводность, тогда как полупроводники резко увеличивают свою электропроводность при введении примесей, от рода которых в значительной степени могут зависеть те свойства полупроводникового минерала, которыми определяется его взаимодействие с флотационными реагентами.

Характерным для полупроводников является преимущественно ковалентная связь между атомами в кристаллической решетке. Каждая связь между атомами осуществляется парой обобществленных (спаренных) электронов. Важным, однако, яв-

ляется то, что под влиянием тех или иных физических воздействий их энергия передается полупроводнику (влияние света, тепла, ядерных излучений и т. п.) и в результате часть связанных в полупроводнике электронов освобождается и становится носителями тока.

Более строгие различия металлов и полупроводников объясняются на основе квантовой теории твердого тела, где введено понятие об энергетических зонах (рис. 11). Согласно этим представлениям, в полупроводниках и диэлектриках все разрешенные энергетические уровни, на которых могут находиться электроны, заняты. Эти уровни в совокупности составляют валентную зону. Однако если полупроводнику сообщить извне энергию (нагреть его), часть электронов может быть освобождена (переведена в зону проводимости).

У полупроводников между зоной проводимости (где электроны свободны) и валентной зоной (где все энергетические уровни электронов заняты) имеется зона, в которой нет вообще разрешенных энергетических уровней. Эта зона называется запрещенной. Ширина запрещенной зоны равна энергии, которую надо сообщить электрону, чтобы перевести его из связанного состояния в зону проводимости, и выражается в электрон-вольтах (эВ). Для полупроводников ширина запрещенной зоны составляет обычно 0,1—3 эВ, в то время как у диэлектриков она превышает 3—4 эВ. Электронам металла не требуется какой-либо дополнительной энергии для перехода в зону проводимости, так как в металлах запрещенная зона отсутствует.

В переносе электричества в полупроводниках участвуют не только электроны атомов самого проводника, но и примесей. Если атомы примесей имеют большую валентность, чем атомы полупроводника, то примесные атомы могут отдавать свои «лишние» электроны и последние также будут носителями электрического тока. Примеси такого типа называют донорными и их присутствие в полупроводнике превращает его в полупроводник электронного типа (с электронной проводимостью), или *n*-полупроводник (от слова *negative* — отрицательный). В случае, если примесный элемент имеет пониженную валентность по

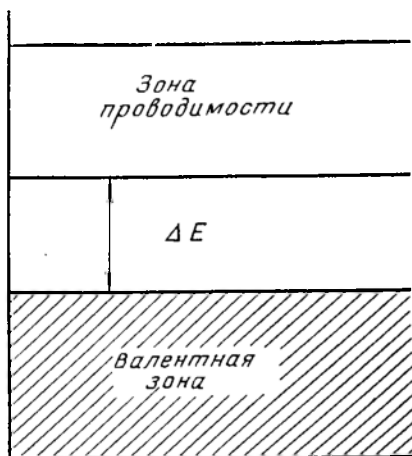


Рис. 11. Энергетические уровни и зоны в полупроводниках

сравнению с полупроводником химическая связь между атомами последнего и атомами примеси становится незавершенной вследствие отсутствия одного электрона, необходимого для осуществления ковалентной связи через спаренные электроны. На месте недостающего электрона возникает электронная вакансия или «дырка». При заполнении дырок электронами из соседних связей в полупроводнике возникает электрический ток. Полупроводники такого типа называют *p*-полупроводниками (*positive* — положительный), или полупроводниками с дырочной проводимостью. Разумеется, в *p*-полупроводнике электрический ток (перенос электричества) осуществляется, как и в *n*-полупроводнике, электронами, но сам перенос происходит вследствие изменения положения электронных вакансий (дырок), которые как бы передвигаются в полупроводнике (дырки при этом движутся в направлении, противоположном движению электронов). Примесь, сообщающая полупроводнику дырочную проводимость, называют акцепторной (принимающей электроны). Таким образом, в полупроводниках с акцепторной примесью основными носителями электрического тока являются дырки, а неосновными — электроны. Противоположная картина наблюдается при проводниках с донорной примесью¹. Полупроводник обладает собственной проводимостью, характеризующейся тем, что в ней участвуют одинаковые количества электронов и дырок, причем оба эти типа носителей образуются вследствие перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Собственной электропроводностью могут обладать идеальные кристаллы, в которых не содержится никаких чужеродных атомов и нарушений кристаллической решетки. Кроме акцепторных и донорных примесей могут быть и такие элементы, атомы которых при введении их в кристаллическую решетку полупроводника ведут себя одновременно и как акцепторы, и как доноры. К числу таких элементов, например, по отношению к германию можно отнести медь, золото, никель, кобальт, железо, марганец, а по отношению к кремнию — медь, золото и др.

Примесями могут быть не только атомы постороннего вещества, но и атомы, слагающие полупроводник, входящие в его кристаллическую решетку сверх стехиометрического соотношения. Так, например, галенит PbS , содержащий избыток серы в количестве 0,05 атомных процента, является полупроводником с электронной проводимостью (*n*-полупроводником).

Примеси и дефекты кристаллической решетки минерала в значительной степени определяют его электрические и адсорбционные свойства.

Для понимания электронных процессов в полупроводниках, разъясняющих многие стороны адсорбционного взаимодействия

¹ Состояние полупроводника характеризуется концентрациями в нем свободных электронов n_e и дырок n_p , а также их отношением n_e/n_p .

некоторых флотационных реагентов с минералами, необходимо иметь представление об уровне Ферми.

В соответствии со вторым принципом термодинамики всякая система самопроизвольно перестраивается, стремясь к наиболее низкому энергетическому состоянию. В соответствии с этим электроны и дырки стремятся занять самые низкие энергетические уровни. Свободные электроны поэтому стремятся занять уровни вблизи дна зоны проводимости, а дырки — вблизи верхнего края валентной зоны. Уровень Ферми (уровень химического потенциала) представляет среднее значение энергии всех возбужденных электронов и дырок в кристалле и в соответствии с этим определяет уровень Ферми соответствует средней энергии электронов и дырок, если они соответственно находятся на уровнях вблизи дна зон проводимости и верхнего края валентной зоны. При температуре абсолютного нуля уровень Ферми определяет максимально возможную энергию электронов собственного полупроводника (или чистого вещества).

Таким образом, уровень Ферми в собственном полупроводнике лежит в середине запрещенной зоны. Наличие примесей в полупроводнике существенно меняет положение уровня Ферми. Для примесного полупроводника донорного типа уровень Ферми располагается посередине расстояния между донорным уровнем примеси и дном зоны проводимости. Для акцепторной примеси уровень Ферми находится посередине между примесным уровнем и верхним краем валентной (заполненной) зоны.

Как указывалось, проводники отличаются от диэлектриков и металлов величиной электропроводности. Другим важным свойством полупроводников является величина термоэлектродвижущей силы (термоэ.д.с.). Коэффициентом термоэлектродвижущей силы называют э.д.с., создаваемую полупроводником при нагревании его на 1°C (В/градус).

Измерение термоэлектродвижущей силы и электропроводности образцов минерала позволяет определять концентрации электронов и дырок и отношение этих концентраций в них, что



Рис. 12. Микрофотография радиограммы шлифа актинолита, обработанного раствором хлористого кальция (340 мг/л) $\times 30$. Белые пятна — реагент (по С. И. Полькину, С. Ф. Кузькину, В. М. Голову)

позволяет получить данные, характеризующие адсорбционные свойства минералов к ряду флотационных реагентов. Привлечение и творческое использование положений физики полупроводников для развития теории и технологии флотации является

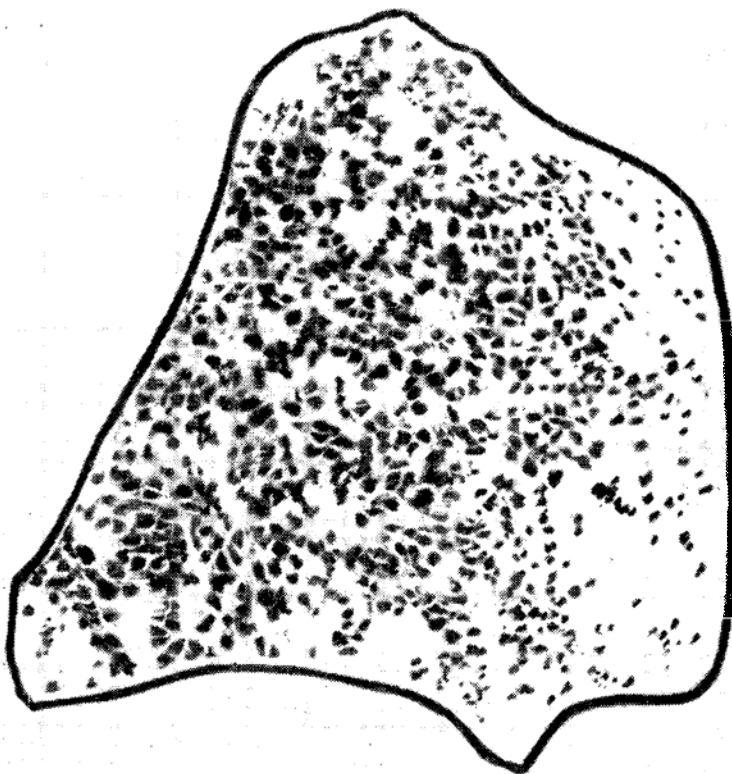


Рис. 13. Микроавторадиография кристалла галенита, обработанного 200 г/т меченого этилксантогената (темные точки — ксантогенат). Крупность — 74+54 мкм. Продолжительность воздействия реагента 5 мин (по И. Н. Плаксину и В. И. Тюрниковой)

заслугой советских ученых (И. Н. Плаксына, Р. Ш. Шафеева, В. А. Чантурия и др.) [45], [47], [46].

Наряду с рассмотренными видами неоднородности поверхности минералов следует иметь в виду еще и неоднородность, связанную с микрорельефом (выступы, впадины и т. п.) минеральной поверхности, который оказывает также большое влияние на процесс взаимодействия минералов с реагентами.

Неоднородность микрорельефа поверхности минерала усугубляется наличием микротрещин, границ между отдельными кристаллами, а также в отдельных случаях микровключениями и эмульсионной вкрапленностью других минералов.

Экспериментальные данные по сорбции флотационных реагентов на поверхности минералов, полученные при использовании метода меченых атомов, показали неоднородность поверхности минералов и в соответствии с этим крайне неравномерное распределение по этой поверхности адсорбировавшихся флотационных реагентов. Исследования с применением метода радиографии, проведенные на аншлифах минералов, позволили выявить неравномерное распределение реагентов на поверхности минералов (рис. 12). Еще более убедительна картина распределения реагента на частице минерала флотационной крупности, полученная методом микроавторадиографии [37] (рис. 13), в частности, при исследовании частиц, взятых непосредственно из продуктов флотации.

Исследование неоднородности свойств поверхности сульфидов осуществляется также и индикацией анодных и катодных участков и микрорадиографией. Этим путем удалось пометить на поверхности сульфидов анодные и катодные (акцепторные и донорные) участки и показать влияние электрохимической неоднородности на механизм взаимодействия их с ксантогенатами и другими флотационными реагентами [45].

Ввиду неоднородности поверхности минерала одни участки могут быть заняты адсорбционным слоем какого-либо реагента, в то время как другие гидратированы или адсорбируют ионы другого реагента или, наконец, покрываются ионами какого-либо другого минерала, содержащегося в пульпе в растворенном виде. Вследствие неоднородности поверхности минералов размещение адсорбированных на ней ионов или молекул неравномерно: на одних участках они размещены более, а на других менее плотно.

Флотационное поведение частицы минерала поэтому определяется суммарным результатом взаимодействия участков ее поверхности с основными компонентами флотационной пульпы, которые способны так или иначе реагировать с минералом в данных условиях.

§ 2. ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ МИНЕРАЛОВ

Явление изоморфизма в процессе минералообразования весьма распространено; его последствия имеют большое значение для взаимодействия минералов с реагентами при флотации.

Изоморфными веществами называются такие, атомы или ионы которых могут взаимно замещаться в кристаллических решетках, образуя твердые растворы. Полный и точный

химический анализ того или иного минерала почти всегда обнаруживает в его составе наряду с элементами, определяющими общепринятую химическую формулу минерала, еще и некоторые количества других элементов. Подобное несоответствие между химической формулой, характеризующей состав минерала, и его фактическим составом может быть объяснено изоморфизмом. Так, например, в сфалерите ZnS всегда обнаруживается некоторое количество кадмия и железа, а в $CaCO_3$ часто присутствуют железо или магний.

Замещение ионов происходит таким образом, что вместо одного иона данного знака (например, катиона) его место в кристаллической решетке минерала занимает другой ион того же знака. Обязательным условием для осуществления изоморфного замещения является близость размеров замещаемых ионов или атомов, характеризуемых величиной ионных или атомных радиусов. Однако могут замещаться и группы разных ионов группами других ионов при условии равенства зарядов.

Замещение ионов происходит особенно легко, если радиусы ионов мало отличаются друг от друга, причем в ряде случаев различия в величинах радиусов могут достигать до 15 % и даже несколько больше. Исключения из этого правила редки. Чаще всего замещаются ионы одинаковой валентности (изовалентный изоморфизм), но известны также и многие случаи гетеровалентного изоморфизма¹, когда замещаются ионы различной валентности. Здесь замещают друг друга чаще всего соседние элементы, расположенные по диагонали, секущей периодическую таблицу элементов Д. И. Менделеева сверху слева вниз направо, так как размеры ионных радиусов этих элементов близки друг другу. При гетеровалентном изоморфизме чаще всего замещающий элемент имеет большую валентность, чем замещенный. Так, например, одновалентный калий замещается двухвалентным свинцом, двухвалентный кальций замещается имеющими более высокую валентность элементами из группы редких земель, двухвалентный магний — трехвалентным скандием, четырехвалентный титан — пятивалентными ниобием и танталом и т. д. Изоморфизм в этом направлении протекает даже в тех случаях, когда концентрация замещающего иона ничтожна. Это объясняется тем, что внедрение в кристаллическую решетку иона более высокой валентности энергетически выгодно, так как приводит к соответствующему увеличению энергии кристаллической решетки, т. е. повышению ее устойчивости.

При изоморфном замещении ионов кристаллическая решетка формально остается без существенных изменений. Однако вхождение в решетку вместо ионов меньшей валентности ионов более

¹ В этих случаях различия в величинах ионных радиусов могут быть большими, чем при изовалентном изоморфизме.

высокой валентности приводит к изменению тех свойств минералов, которые непосредственно связаны с энергией кристаллической решетки, поскольку последняя при этом возрастает: увеличивается твердость и снижается растворимость по сравнению с первоначальным ее значением.

При сравнительно редко наблюдаемом замещении иона более высокой валентности ионом меньшей валентности первоначальные свойства минерала изменяются в противоположном направлении.

Типичны проявления изоморфизма для Na и K; Au и Ag; Ta и Nb; внедрения Fe, Cu и Cd в решетку ZnS, Mo, Re и др.

§ 3. ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО НАХОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛОВ В РУДЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НИХ ВОДЫ И КИСЛОРОДА

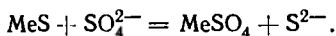
Изменения состава и структуры таких минералов, как сульфиды, могут произойти благодаря воздействию на них кислорода и воды.

Скорость окисления и растворения сульфидов в значительной степени изменяется, если они присутствуют совместно.

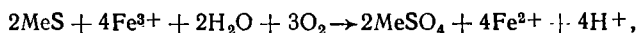
Это объясняется не только воздействием продуктов окисления и растворения одних сульфидов на другие, но и другими причинами.

Схема изменения сульфидных минералов в общем виде следующая. Наиболее активно в первой стадии сульфиды подвергаются воздействию кислорода и воды. Благодаря этому происходят не только глубокие изменения состава и структуры первоначальных сульфидов, но и образуются, например, при окислении пирита и медных сульфидов серная кислота, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и CuSO_4 , которые в свою очередь являются мощными источниками воздействия на сульфиды.

Действие серной кислоты приводит к образованию из сульфидов соответствующих сульфатов с выделением сероводорода:



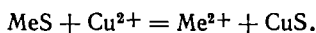
Ионы Fe^{3+} действуют на сульфиды по схеме:



где Me — двухвалентный металл.

Таким образом, особенностью действия $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ является то, что превращение сульфидов в сульфаты сопровождается образованием серной кислоты, которая в свою очередь представляет весьма активный реагент, изменяющий сульфиды. Наиболее сильно $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ воздействует на халькозин и борнит, умеренно — на марказит и пирит, слабо — на ковеллин, сфалерит и халькопирит.

Действие CuSO_4 на сульфиды протекает по следующей, общей для большинства сульфидов, реакции:



Эта реакция проявляется главным образом под уровнем грунтовых вод. Значение этой реакции весьма велико для последующего взаимодействия сульфидных минералов с флотационными реагентами, так как воздействие CuSO_4 на многие сульфидные минералы способно резко изменить их флотационные свойства (например, $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, ZnS и др.). Эти и другие подобные взаимодействия детально изучают не только обогатители, но и геологи.

Обогатителям известны различия во флотационных свойствах одного и того же минерала из разных месторождений (различного генезиса), что имеет существенное значение [5].

Раздел второй

ФЛОТАЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ

Глава I

НАЗНАЧЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

Реагенты, применяемые при флотации, обеспечивают высокую избирательность, стабильность и эффективность флотационного процесса, а также создают наибольшие возможности совершенствования и интенсификации этого метода обогащения. Без применения флотационных реагентов флотация практически невозможна.

Воздействие флотационных реагентов позволяет в широком диапазоне изменять поверхностные свойства минералов, что делает флотацию наиболее универсальным методом обогащения полезных ископаемых.

Состав флотационных реагентов весьма разнообразен. В их число входят органические и неорганические соединения, кислоты и щелочи, соли различного состава, вещества, хорошо растворимые и практически нерастворимые в воде. В зависимости от назначения реагенты классифицируют следующим образом.

Собиратели или коллекторы. К собирателям относятся органические соединения, избирательно воздействующие на поверхность частиц определенных минералов и гидрофобизирующие ее. Концентрируясь на поверхности раздела минерал — вода, собиратели гидрофобизируют частицы минерала и тем обеспечивают необходимое прилипание их к воздушным пузырькам.

Пенообразователи. Пенообразователи — поверхностно-активные вещества, которые, концентрируясь на поверхности раздела вода — воздух, способствуют сохранению воздушных пузырьков в дисперсном состоянии и препятствуют их коалесценции. Пенообразователи увеличивают устойчивость флотационной пены повышением стабильности минерализованного пузырька, всплывающего на поверхность пульпы.

Регуляторы. Основным назначением реагентов этого класса является регулирование действия собирателей на частицы минералов, в результате которого повышается избирательность (селективность) флотационного процесса. В присутствии регулятора и благодаря его воздействию собиратель гидрофобизирует преимущественно лишь те минералы, которые должны переходить в пену.

В одних случаях регулятор, действуя непосредственно на поверхность определенного минерала, способствует последующему взаимодействию этого минерала с собирателем и тем улучшает результаты флотации (активирующее действие регулятора); в других — регулятор, наоборот, ухудшает условия гидрофобизации минерала собирателем, что приводит к ухудшению флотации (подавляющее действие регулятора) того или иного минерала.

Кроме того, регулятор может непосредственно влиять на устойчивость гидратных слоев вблизи поверхности минерала и тем самым изменять его флотирруемость независимо от воздействия собирателя.

В зависимости от влияния регуляторов на флотационный процесс они получили наименование активаторов и подавителей. В литературе часто вместо термина «подавитель» применяют равнозначный ему термин «депрессор». Как активаторы, так и подавители в большинстве случаев являются неорганическими веществами.

К регуляторам относятся также реагенты, называемые регуляторами среды. Они создают благоприятную среду для флотации одних и неблагоприятную — для флотации других минералов. Действие этих реагентов выражается в обеспечении необходимого для флотации ионного состава пульпы, в изменении концентрации водородных ионов или растворимых солей, в сохранении дисперсности частиц шламов для улучшения условий флотации и в создании оптимальных условий для действия собирателя, активатора и подавителя.

Приведенная классификация реагентов в известной мере условна. Так, например, имеются собиратели, обладающие свойствами пенообразователей, и пенообразователи, проявляющие собирательное действие. Регулятор, являющийся в одних условиях подавителем, может оказаться в других условиях активатором; ввиду этого правильнее говорить об активирующем или подавляющем действии того или иного реагента-регулятора.

Глава II

ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ ЗАКРЕПЛЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ И ВОЗДУШНЫХ ПУЗЫРЬКОВ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Применение реагентов в процессе флотации связано в большинстве случаев с закреплением их на поверхности воздушных пузырьков или частиц минералов. Так, например, при погруже-

нии минерала в водный раствор соответствующих реагентов концентрация их в растворе снижается, что свидетельствует о переходе некоторого количества реагента из раствора на поверхность минерала. Это установлено непосредственными измерениями количества закрепленного реагента (методом радиоактивных изотопов и другими методами). Воздействие реагента на поверхность минерала может быть также установлено измерением краевого угла смачивания минерала до и после воздействия реагента на минерал и флотацией его. Наконец, в определенных случаях закрепившийся на минеральной поверхности реагент может быть химически выделен и количественно определен. В связи с этим важно знать закономерности и формы закрепления реагентов на поверхностях раздела фаз.

§ 2. ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИНЕРАЛОВ С РЕАГЕНТАМИ

В большинстве случаев закрепление реагентов как на поверхности воздушных пузырьков, так и минеральных зерен происходит путем адсорбции реагентов на соответствующих поверхностях раздела фаз. Во многих случаях (например, при взаимодействии минералов с анионными собирателями) наряду с адсорбцией важное место занимает гетерогенная химическая реакция. Ввиду этого целесообразно рассмотреть особенности двух основных видов адсорбции — физической и химической.

Среди явлений адсорбции растворенных веществ твердыми телами наблюдается многообразие видов процессов, представляющих почти непрерывный переход от физической адсорбции к хемосорбции.

Имеют место общие особенности физической адсорбции и хемосорбции и в то же время различия между ними.

Общей особенностью физической и химической адсорбции является то, что как та, так и другая представляют собой самопроизвольные процессы, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии системы и, как правило, выделением определенного количества тепла.

Принципиальное отличие физической адсорбции от химической состоит в том, что при физической адсорбции адсорбированное вещество и кристаллическую решетку адсорбента следует представлять как две независимые системы; при химической — адсорбированное вещество и кристаллическая решетка в энергетическом отношении должны рассматриваться как единое целое. Закрепление реагента на кристаллической решетке и связь между ними при химической адсорбции обусловлены переходом электронов от адсорбированного атома к решетке (или обратно) или же обобществлением электронов атомами решетки и адсорбированными атомами.

При физической адсорбции связь с кристаллической решеткой осуществляется силами межмолекулярного притяжения (силы Ван-дер-Ваальса). Это притяжение, существующее между молекулами в любых условиях, складывается из трех компонент (эффектов): ориентационного взаимодействия, вызываемого притяжением между жесткими (постоянными) диполями, если они имеются в данных молекулах; индукционного взаимодействия, представляющего собой притяжение между постоянными диполями и молекулами с индуцированными диполями (возникшими под влиянием постоянных диполей); дисперсионного взаимодействия, вызванного притяжением между диполями, возникающими в атомах и молекулах вследствие того, что при перемещении их электронов в некоторые моменты времени создается асимметрия в расположении последних по отношению к ядру. Таким образом, физическая адсорбция не сопровождается электронными процессами, характерными для хемосорбции [5]. Из этого принципиального различия между физической и химической адсорбцией вытекают и другие различия между ними, имеющие значение для правильной оценки и понимания взаимодействия реагентов с минералами:

1. При физической адсорбции тепловой эффект, а следовательно и прочность связи адсорбента с адсорбированными молекулами или ионами, сравнительно невелики, при хемосорбции — значительны. Так, при физической адсорбции простое снижение концентрации реагента в растворе сдвигает адсорбционное равновесие и вызывает переход реагента с поверхности минерала в раствор, вплоть до полного освобождения поверхности. При хемосорбции адсорбционный слой не снимается даже при многократной промывке минерала водой.

2. Химическая адсорбция в противоположность физической характеризуется сравнительно высокой избирательностью (специфичностью) действия реагента на минерал, что имеет существенное значение для флотации. В соответствии с этим при физической адсорбции теплота адсорбции мало зависит от природы адсорбента, в то время как для хемосорбции эта зависимость значительна.

3. Физическая адсорбция отличается, как правило, большой скоростью процесса; скорость же хемосорбции изменяется в широких пределах. Повышение температуры ускоряет процесс хемосорбции, что не характерно для большинства случаев физической адсорбции.

4. Для физической адсорбции характерно более равномерное распределение реагента на поверхности адсорбента, чем для хемосорбции. При хемосорбции реагент в силу неоднородности поверхности минерала закрепляется прежде всего на наиболее активных в адсорбционном отношении участках его поверхности; по мере заполнения этих участков адсорбционный слой может образоваться и на остальных частях поверхности.

Химические процессы во взаимодействии минералов с многими собирателями и регуляторами многообразны и играют весьма важную роль при флотации. На основе современного состояния физико-химической науки можно выделить следующие основные виды химического взаимодействия минералов с водными растворами реагентов:

1. Хемосорбция. В результате хемосорбционного закрепления реагента на минерале возникают поверхностные химические соединения, не образующие самостоятельной фазы. Хемосорбция носит ярко выраженный мономолекулярный характер. Она состоит в присоединении сорбирующегося реагента благодаря насыщению свободных связей минерала, имеющих на его поверхности. В результате хемосорбции образующиеся поверхностные соединения существуют лишь в комплексе с твердой фазой, на поверхности которой они возникли.

2. Гетерогенная химическая реакция. Она является объемным аналогом хемосорбции. Ввиду этого хемосорбция предшествует гетерогенной химической реакции как предварительная стадия процесса, сразу же обеспечивающая в случае реагента-собираателя ориентированную химическую фиксацию последнего с направленностью его углеводородных цепей в водную фазу, что и приводит к гидрофобизации минерала. При закреплении регулятора его ионы фиксируются на поверхности минерала. Развитие процесса химического взаимодействия с переходом его от поверхности минерала в объем, происходящее в большинстве случаев очень быстро, переводит хемосорбцию в гетерогенную химическую реакцию, которая независимо от типа реагирующего с минералом реагента должна носить уже объемный характер и иметь характеризующие ее соответствующие константы равновесия. В результате гетерогенной химической реакции возникают полислойные покрытия, представленные вновь образованными химическими соединениями, образующими самостоятельную фазу и расположенными на поверхности минерала мозаично.

3. Химическая адсорбция. В литературе встречается термин «химическая адсорбция» как совершенно равнозначный термину «хемосорбция». С другой стороны, некоторые авторы считают, что химическая адсорбция и хемосорбция отличаются друг от друга. Однако различия между химической адсорбцией и хемосорбцией иногда столь нечетки, что весьма часто трудно провести ясную границу между ними. По этим причинам, вероятно, можно считать правильным полагать термины «хемосорбция» и «химическая адсорбция» эквивалентными.

Особое место занимают процессы взаимодействия минералов с водными растворами электролитов; они относятся к химической адсорбции.

Различают следующие основные виды взаимодействия минералов с электролитами:

1. Молекулярная (аполярная, эквивалентная) адсорбции.
2. Ионная (полярная) адсорбция:
 - а) обменная адсорбция;
 - б) специфическая адсорбция (адсорбция потенциалопределяющих ионов).

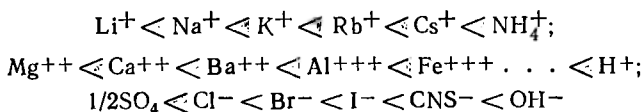
При молекулярной адсорбции адсорбент поглощает из раствора эквивалентное количество катионов и анионов, что равнозначно по своему результату адсорбции твердой фазой целых молекул электролита. Благодаря этому электронейтральность на границе фаз не нарушается, а двойной электрический слой и соответствующая ему разность потенциалов не возникают.

Если на поверхности твердой фазы адсорбируется слабый электролит, то вследствие своей малой диссоциации он будет сорбироваться непосредственно в молекулярной форме. При адсорбции сильных электролитов, находящихся в растворе в диссоциированном состоянии, будет иметь значение то обстоятельство, что адсорбируемость катионов и анионов электролита должна быть различной. Поскольку преимущественная адсорбция ионов одного знака должна нарушать электронейтральность и приводить к возникновению разности потенциалов, в системе могут возникать процессы, препятствующие адсорбции указанных ионов. В конечном счете может установиться такое состояние системы, которое характеризуется эквивалентным поглощением катионов и анионов данного электролита, что суммарно соответствует адсорбции целых молекул последнего при сохранении электронейтральности на границе твердой и жидкой фаз.

Установлено, что количество адсорбированного электролита связано с его растворимостью, причем чем меньше растворимость, тем он сильнее адсорбируется. Адсорбируемость тех или иных ионов зависит от их валентности, гидратации и растворимости образующегося при их адсорбции адсорбционного комплекса.

Было установлено, что ионы водорода сорбируются лучше ионов щелочных металлов. Из неорганических одновалентных анионов лучше адсорбируются ионы гидроксидов.

Ввиду важного значения для флотации способности различных ионов к адсорбции ниже приводятся ряды катионов и анионов, расположенных в порядке понижения их способности к адсорбции из водных растворов на поверхности твердой фазы. Установлено, что ряды ионов по их адсорбируемости близки к лиотропным рядам:



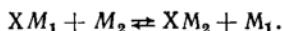
В лиотропных рядах ионы расположены по их убывающей или возрастающей способности связывать воду в водных рас-

творях и таким образом оказывать высаливающее действие на гидрофильные коллоиды. Соответственно этому изменяется гидратируемость и гидрофильность этих ионов.

Переходя к характеристике ионной (полярной) адсорбции, отметим, что при обменной адсорбции ионов происходит избирательное поглощение из раствора поверхностью твердой фазы ионов какого-либо одного вида (например, катионов), в то время как ионы противоположного знака (анионы) или совсем не адсорбируются, или адсорбируются в совершенно незначительной степени. Наиболее важной особенностью обменной адсорбции является то, что избирательная адсорбция твердой фазой ионов какого-либо одного знака сопровождается всегда одновременным вытеснением с твердой поверхности других ионов того же знака и притом в эквивалентном количестве. Ввиду этого полностью сохраняется как электронейтральность раствора электролита, так и электронейтральность поверхности раздела жидкой и твердой фаз.

Таким образом, при обменной адсорбции имеет место обмен ионами одного и того же знака между растворами и поверхностью твердой фазы, ввиду чего заряд поверхности не изменяется. В зависимости от того, происходит ли обмен катионами или анионами, различают адсорбцию катионов или обменную адсорбцию анионов.

Если поверхность X , на которой адсорбировано предельное количество ионов M_1 (несущих заряд, противоположный заряду поверхности), помещена в раствор, содержащий ионы M_2 , заряженные одноименно ионам M_1 , то часть ионов M_1 может быть вытеснена с поверхности ионами M_2 и установится термодинамическое равновесие:



С учетом принятых обозначений поверхность может быть выражена как сумма $XM_1 + XM_2$, в то время как раствор будет содержать свободные ионы M_1 и M_2 . Если поверхностные концентрации соединений XM_1 и XM_2 составят соответственно a_1 и a_2 , а объемные концентрации M_1 и M_2 будут C_1 и C_2 , то согласно закону действующих масс уравнение обменной адсорбции может быть представлено следующим уравнением:

$$a_1 C_2 = K a_2 C_1, \quad \text{или} \quad \frac{a_1}{a_2} = K \frac{C_1}{C_2}.$$

Полученное выражение известно в литературе как уравнение Никольского.

Другим видом ионной адсорбции является специфическая адсорбция, или адсорбция потенциалопределяющих ионов. Ее особенность состоит в избирательном поглощении твердой фазой из раствора катионов или анионов, в результате чего на поверхности раздела фаз образуется

разность потенциалов, приводящая к возникновению двойного электрического слоя.

В рассмотренной ранее структуре двойного слоя (см. рис. 8) двойной электрический слой образован на поверхности ионного кристалла теми ионами, которые входили в состав его кристаллической решетки.

Такой способ образования двойного электрического слоя, однако, не является единственным. Двойной электрический слой может быть образован с равным успехом ионами, химически (по составу) отличными от ионов, образующих кристаллическую решетку данного минерала.

Рассматривая взаимодействие минеральной частицы, окруженной двойным электрическим слоем, с ионами в жидкой фазе, необходимо различать взаимодействие этих ионов с внутренней и внешней обкладками двойного слоя. Для адсорбции ионов из раствора во внешней обкладке двойного слоя такие особенности адсорбирующихся ионов, как например их размеры, несущественны, в то время как для адсорбции этих ионов во внутренней обкладке двойного слоя размеры ионов играют весьма важную роль.

Во внутренней обкладке двойного слоя легче всего будут адсорбироваться те ионы, которые уже имеются в кристаллической решетке минерала или могут замещать их там. Во втором случае наиболее важным условием является близкий или одинаковый размер замещающих друг друга ионов.

Ионы, удовлетворяющие этому требованию, могут адсорбироваться поверхностью минерала, образуя двойной электрический слой или влияя на его электрическую характеристику, и называются потенциалопределяющими ионами. К числу таких ионов относятся (кроме ионов, одноименных ионам кристаллической решетки) как ионы, закрепляющиеся на поверхности минерала с образованием двойного электрического слоя, так и соответствующие им противоионы.

Двойной электрический слой оказывает большое влияние на смачиваемость минерала, так как образование его внешней обкладки происходит в зоне расположения гидратных слоев, возникающих в результате адсорбции воды поверхностью минерала и обуславливающих его смачиваемость.

В связи с этим необходимо рассмотреть влияние электролитов на термодинамический и электрокинетический потенциалы. Электролиты, не содержащие потенциалопределяющих ионов, сравнительно мало влияют на величину термодинамического потенциала, но могут резко изменять величину дзета-потенциала. Это объясняется тем, что введение электролита такого состава не может сколько-нибудь значительно изменить заряд внутренней обкладки двойного электрического слоя. Величина этого заряда, в конечном счете определяющего величину термодинамического потенциала, сравнительно быстро достигает своего пре-

дельного значения. Напротив, величина электрокинетического потенциала зависит главным образом от распределения противоионов между внешней обкладкой и диффузным слоем.

Чем выше концентрация в растворе ионов одинакового знака с противоионами, тем большая доля последних переходит из диффузного слоя во внешнюю обкладку. Ввиду этого величина электрокинетического потенциала будет понижаться. При определенных концентрациях электролита в растворе может произойти практически полный переход противоионов из диффузного слоя в упорядоченную часть внешней обкладки, вследствие чего электрокинетический потенциал станет равным нулю. Такое состояние системы принято называть *изоэлектрическим*.

Для флотационных свойств минерала существенно, что величина электрокинетического потенциала, так же как и гидратированность поверхности минерала, в основном определяются толщиной диффузного слоя, противоионы которого гидратированы в наиболее значительной степени.

Добавление электролита, понижающего электрокинетический потенциал, уменьшает толщину диффузного слоя, при этом также должна уменьшаться гидратированность поверхности минерала. Наоборот, увеличение электрокинетического потенциала должно привести к противоположным результатам. Эти положения согласуются с результатами флотационных опытов. Следует иметь в виду, что влияние как электрокинетического, так и термодинамического потенциала на гидратированность минерала и его флотационные свойства является сложным и не всегда выступает в явной и отчетливой форме.

Для взаимодействия минералов с флотационными реагентами важное значение имеет то, что при специфической адсорбции адсорбируемые ионы могут непосредственно внедряться в кристаллическую решетку минерала, изменяя состав его поверхностного слоя. Взаимодействие между ионами, закрепившимися во внутренней обкладке двойного электрического слоя, и поверхностью минерала по своему характеру заметно отличается от взаимодействий, имеющих место в самой кристаллической решетке этого минерала.

Согласно правилу Панета - Фаянса, адсорбция иона, не входящего в состав кристаллической решетки твердого тела, тем значительнее, чем меньше растворимость соединения, образуемого адсорбируемым ионом с противоположно заряженным ионом кристаллической решетки минерала. Так, ионы свинца по этой причине легко адсорбируются сернокислым барием и галоидными солями серебра. Действие этого правила нельзя, однако, распространять на случаи адсорбции по внешней обкладке двойного электрического слоя.

Особый интерес несомненно представляет адсорбция потенциалопределяющих ионов, общих с ионами кристаллической решетки минерала. Так, например, кристаллы родистого серебра

избирательно адсорбируют на своей поверхности ионы серебра из раствора азотнокислого серебра и ионы иода из раствора иодистого калия. В результате происходит как бы достраивание кристаллической решетки минерала (рис. 14). Достраивание решетки является одним из видов химической адсорбции, результатом которой является как образование новых ячеек кристаллической решетки на основе относительно крупных кристаллов минерала, так и возникновение зародышей кристаллической твердой фазы в объеме раствора и рост этих зародышей. Достраивание кристаллической решетки имеет важное значение

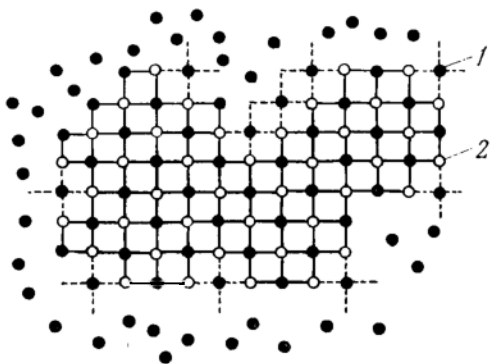


Рис. 14. Достраивание кристаллической решетки из раствора

● — ионы в растворе, достраивающие решетку; 1, 2 — вновь возникающие узлы решетки

в объяснении некоторых практически весьма интересных случаев взаимодействия минералов с реагентами-регуляторами при флотации, рассмотренных ниже (например, ионная депрессия минералов, являющаяся подавлением флотации минералов одноименным ионом [5]).

§ 3. ЗАКРЕПЛЕНИЕ РЕАГЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЗДУШНЫХ ПУЗЫРЬКОВ

Носителем свободной поверхностной энергии на разделе фаз вода — воздух является мономолекулярный слой молекул воды. Считают, что 94 % этой энергии связано именно с пограничным мономолекулярным слоем жидкости.

Введение в воду поверхностно-активных веществ приводит к их концентрации на разделе фаз вода — воздух. Этот процесс является одним из видов физической адсорбции. Адсорбция на поверхности раздела вода — воздух соединений, отличающихся гетерополярной структурой молекулы, представляет для флотации наибольший интерес. В состав этих соединений

входят неполярные углеводородные группы в одной части молекулы и группы, обладающие ясно выраженными полярными свойствами (например, гидроксильная или карбоксильная группы) — в другой части молекулы. Подобные соединения (например, высокомолекулярные органические кислоты или спирты) стремятся концентрироваться на поверхности раздела вода — воздух, понижая тем самым поверхностную энергию воды.

Так, например, молекулы воды, расположенные под поверхностным слоем, втягивают внутрь объема раствора молекулы воды и метилового спирта, находящихся на поверхности. Так как дипольный момент молекул воды больше, чем молекул спирта, то первые втягиваются внутрь раствора с большей силой, чем вторые. В результате поверхностный слой раствора как бы обогащается метиловым спиртом по сравнению с объемом раствора.

При достаточно высокой концентрации поверхностно-активного вещества в растворе его молекулы образуют на поверхности раздела фаз насыщенный адсорбционный слой из ориентированных молекул.

Подобное расположение молекул в адсорбционном слое (рис. 15) при достаточной насыщенности его вполне естественно: диполи воды, активно взаимодействуя с полярными группами молекул поверхностно-активных веществ и практически не взаимодействуя с аполярными углеводородными группами, стремятся как бы вытолкнуть последние в воздушную фазу. Как и в случае любого адсорбционного процесса, образование ориентированного адсорбционного слоя молекул поверхностно-активного соединения на разделе вода — воздух обусловлено действием второго принципа термодинамики, согласно которому всякая система стремится понизить до минимума свою свободную поверхностную энергию и разность потенциалов на разделе фаз вода — воздух.

Образование устойчивого мономолекулярного адсорбционного слоя молекул поверхностно-активных веществ на поверхности воды можно рассматривать, так же как процесс растворения в воде полярной гидрофильной группы этих молекул, при наличии сопротивления погружению со стороны остальной части молекул. Когезия между аполярными углеводородными частями молекул, действующая в плоскости поверхностного слоя, препятствует погружению молекул и содействует их расположению в виде своеобразного «частокола».

Расчеты показывают, что для изолированной молекулы поверхностно-активного вещества горизонтальное положение на поверхности раздела вода — воздух соответствует минимальной энергии, т. е. наиболее выгодно в энергетическом отношении.

В связи с этим можно предполагать, что при малых концентрациях раствора молекулы поверхностно-активных веществ, характерных для флотационных систем в ряде случаев,

на поверхности воды будут располагаться не перпендикулярно к ней, а в плоскости самого поверхностного слоя или под некоторыми острыми углами к ней, величина которых изменяется во времени вследствие теплового движения молекул воды.

В результате активного взаимодействия полярных групп молекул поверхностно-активных веществ с диполями воды последние гидратируют эти группы, создавая вокруг них как бы особый каркас, сообщающий адсорбционному поверхностному слою известную жесткость, что содействует его упрочнению, как указывали П. А. Ребиндер и Г. О. Ерчиковский.

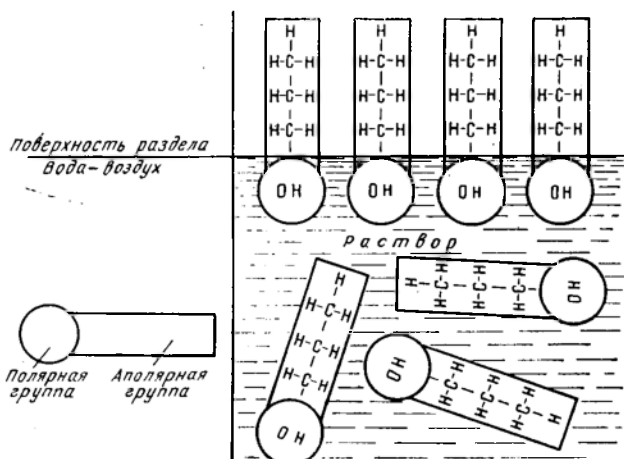


Рис. 15. Расположение поверхностно-активных молекул в растворе и на границе вода—воздух

Это обстоятельство имеет существенное значение для флотации при применении поверхностно-активных веществ в качестве реагентов-пенообразователей.

В противоположность указанному упрочняющему действию молекул воды их тепловое движение и связанная с ним крайне высокая подвижность молекул в поверхностном слое будут снижать устойчивость адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ.

Как показали наши исследования совместно с К. В. Гиацинтовой и П. М. Соложенкиным [5], в поверхностном слое воздушных пузырьков в присутствии определенных поверхностно-активных соединений протекают сложные физико-химические процессы, результаты которых имеют самое непосредственное отношение к флотации. В течение нескольких секунд существования пузырька после его образования в жидкой фазе мине-

Дальнейшее увеличение числа полярных групп не способствует улучшению пенообразующего действия, а иногда даже снижает его.

Свойства пенообразователей во многом зависят от строения и размеров гидрофобного радикала. Наиболее простым является алифатический радикал ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Существует четкий максимум поверхностной активности и пенообразующего действия реагентов с разной длиной радикала, причем этот максимум несколько различен у реагентов с разными полярными группами (рис. 42). Наличие максимума поверхностной активности объясняется следующим.

Адсорбция единичных гетерополярных молекул на поверхности раздела вода — воздух происходит тем значительнее, чем длиннее аполлярный радикал, так как при этом возрастает дипольный момент. Это проявляется в снижении поверхностной энергии с увеличением длины гидрофобного радикала. Поэтому вначале с возрастанием числа углеводородных групп вспенивающий эффект увеличивается (левая ветвь кривой 1 на рис. 42). Однако с дальнейшим возрастанием длины радикала все сильнее сказывается взаимная ассоциация молекул. Гетерополярные же молекулы с короткими

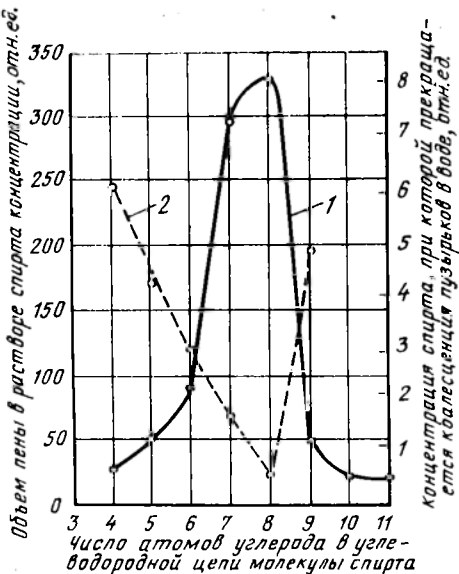


Рис. 42. Влияние длины углеводородного радикала на объем пены (1) и концентрацию спирта, прекращающую коалесценцию пузырьков (2)

роткими гидрофобными радикалами не сцепляются друг с другом из-за противодействия сильной гидратации полярных групп, которую не могут преодолеть слабые дисперсионные силы сцепления аполлярных радикалов на небольшом участке их контакта. С увеличением длины радикалов эти силы сцепления возрастают, приводя к образованию агрегатов молекул. Это проявляется в снижении растворимости реагентов в воде. Ассоциаты молекул обладают меньшей поверхностной активностью и пенообразующее действие реагентов снижается (правые ветви кривых на рис. 42).

Кроме алифатических радикалов встречаются пенообразователи с циклическими радикалами, разветвленными алифатиче-

§ 1. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Пенообразующим действием обладают органические вещества и неорганические электролиты. Для флотации минералов применяют в основном органические вещества, оказавшиеся наиболее эффективными.

Реагенты-пенообразователи представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные самопроизвольно адсорбироваться на поверхности раздела вода — воздух со снижением при этом поверхностной энергии. Адсорбция ПАВ — ориентированная, с нахождением полярной группы в воде, а гидрофобного радикала — на ее поверхности. В отличие от них неорганические электролиты, обладая отрицательной адсорбцией, повышают поверхностное натяжение (рис. 41).

Молекулы пенообразователей имеют гетерополярное строение. В отдельных реагентах полярными (гидрофильными) группами являются гидроксил (ОН), карбоксил (COOH), карбонил (CO), аминогруппа (NH₂), сульфогруппа (OSO₂OH или SO₂OH).

Широко применяют реагенты с гидроксильной полярной группой (содержащие терпинеол, различные спирты). Эта группа реагентов слабо закрепляется на минералах, что благоприятно влияет на избирательность флотации. Напротив, пенообразователи, молекулы которых содержат карбоксильные полярные группы, обладают значительным собирательным действием и называются реагентами пенообразователями-собирателями. Слабым, но заметным собирательным действием обладают пенообразователи с амино- или сульфогруппами.

Поверхностной энергией называют работу при обратимом и изотермическом процессе, необходимую для создания единицы поверхности. Ее единица измерения — Дж/м². Удельная свободная поверхностная энергия численно равна поверхностному натяжению, измеряемому в Н/м. Обе эти величины обозначаются символом σ .

Поверхностное натяжение — сила, действующая на единицу длины границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности. Ниже термин «поверхностная энергия» применяется при термодинамических расчетах, «поверхностное натяжение» — при анализе действующих сил.

Присутствие в молекуле пенообразователя одной — двух полярных групп вполне достаточно для их активного действия.

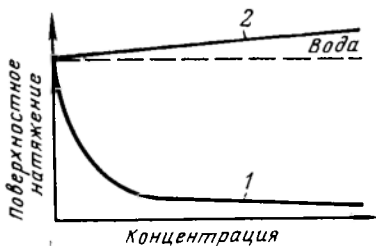


Рис. 41. Изменение поверхностного натяжения воды добавлением поверхностно-активных веществ (1) и неорганических электролитов (2)

нефтью, оказывались выше результатов, достигаемых при использовании продуктов из малосернистой нефти. Очевидно, наличие сернистых органических соединений повышает флотационный эффект.

Конечно, структурный фактор также играет важную роль и при одной и той же вязкости с углеводородами алифатического ряда ароматические углеводороды дают более высокий флотационный эффект, что, по-видимому, связано с указанной выше компланарностью их молекул.

В числе применяемых аполярных собирателей можно указать много соединений. Большинство из них получается в ре-

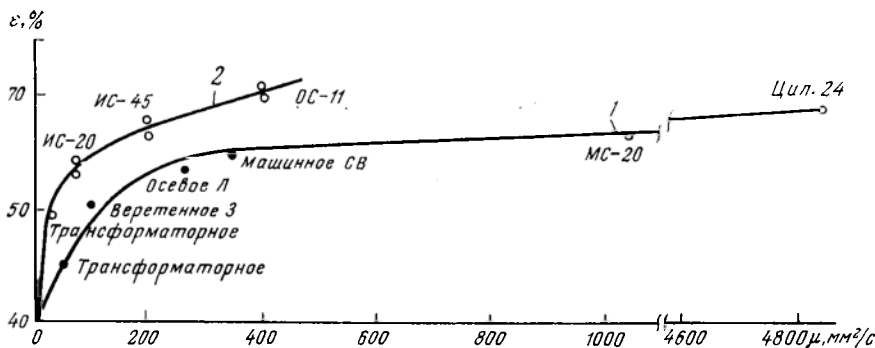


Рис. 40. Зависимость извлечения мартита от вязкости аполярных масел из малосернистых бакинских нефтей (кривая 1) и из восточных сернистых нефтей (кривая 2). Расход олеата натрия и масла по 100 г/т [18]

зультате переработки нефти. В их числе керосин, трансформаторное и веретенное минеральные масла, мазут и многие другие, включая также и сырую нефть. В настоящее время на основе проведенных исследований и теоретического обоснования выбора оптимальных собирателей можно считать наиболее эффективными аполярными собирателями высоковязкие фракции переработки нефти, обогащенные ароматическими соединениями.

Глава IV РЕАГЕНТЫ-ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ

Основным назначением реагентов-пенообразователей является увеличение дисперсности и стабилизации пузырьков воздуха в пульпе и повышение устойчивости пены, насыщенной частицами флотируемого минерала. Кроме основного действия пенообразователи замедляют всплывание пузырьков, а иногда влияют на собирательное действие реагентов и прочность прилипания частиц к пузырькам.

с участием сил Ван-дер-Ваальса и растет с увеличением действия этих сил. С другой стороны, закрепление углеводов на минерале на основе адгезии и физической адсорбции является также результатом действия сил Ван-дер-Ваальса, определяющих энергию межмолекулярного притяжения. Таковы соображения, согласно которым есть основания считать, что чем выше вязкость углеводорода, тем при прочих равных условиях он будет прочнее и полнее закрепляться на поверхности мине-

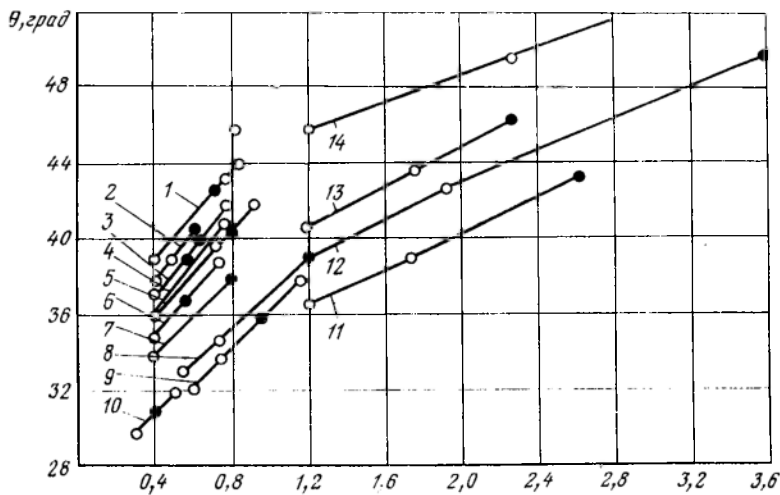


Рис. 39. Влияние вязкости ($0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$) и химической природы углеводородов на смачивание ими гематита в водной среде [16]:

1 — мезитилен (1, 3, 5-триметилбензол); 2 — параксилол; 3 — бензол; 4 — метаксилол; 5 — кумол (изопропилбензол); 6 — толуол; 7 — ортоксилол; 8 — ундекан; 9 — циклогексан; 10 — гептан; 11 — декалин; 12 — гексадекан; 13 — тетралин; 14 — альфаметилнафталин

рала, а следовательно и значительнее гидрофобизировать минерал. Можно привести несколько вполне убедительных доказательств определяющей роли вязкости в гидрофобизации [6].

На рис. 39 показано влияние вязкости (при разных температурах) различных углеводородов на гидрофобизационный эффект. Для каждого из реагентов нужная вязкость достигалась соответствующим изменением температуры. При этом весьма четко прослеживается зависимость для всех углеводородов: чем выше вязкость, тем выше и гидрофобизационный эффект.

При флотации маргита различными нефтяными продуктами, выделенными из одной и той же нефти, представляющими смеси различных углеводородов и имеющими различную вязкость, флотационный эффект оказывался тем выше, чем выше вязкость этих технических продуктов (рис. 40). При одной и той же вязкости флотационные эффекты, показанные сернистой

C_5H_{12} . У углеводов ароматического ряда поляризуемость увеличивается с увеличением числа бензольных колец и с добавлением к ним боковых алифатических цепей.

По данным П. А. Ребиндера, краевой угол смачивания капли воды в среде бензола на минеральных шлифах для сульфидных (молибденит, пирит, халькопирит и галенит) и окисленных минералов с кислородсодержащими анионами (смитсонит, малахит, барит, кальцит) принимает значения, показывающие, что сульфиды избирательно смачиваются бензолом в присутствии воды ($\Theta = 90-145^\circ$), а окисленные минералы — водой в присутствии бензола ($\Theta = 20-41^\circ$). Однако ни бензол не может вытеснить воду, ни вода — бензол с указанных минералов. Данные, относящиеся к окисленным минералам, показывают возможность закрепления на их поверхности аполярных собирателей в водной среде. Если учесть, что поверхность минерала неоднородна, то, по-видимому, на ней всегда присутствуют участки, где возможность для такого закрепления заметно выше, чем это следует из значений краевых углов смачивания, приведенных выше и отражающих какие-то усредненные результаты (тем более, что ионные решетки окисленных минералов будут оказывать сильное поляризующее действие на молекулы углеводов, если подобрать такие из них, которым свойственна высокая поляризуемость).

Теоретический анализ показывает, что с увеличением длины молекул аполярных собирателей и асимметрии в их молекулярной структуре условия их закрепления на минералах с ионной кристаллической решеткой становятся все более благоприятными в связи с увеличением поляризуемости таких молекул.

Ароматическим соединениям свойственна компланарность, т. е. расположение всех атомов углерода в одной плоскости (как, например, в бензольном кольце). Естественно, что при прочих равных условиях ароматические углеводороды в силу их компланарности имеют возможность более устойчивого закрепления на минерале по сравнению с углеводородами алифатического ряда [5, 6]. Наиболее существенным для научно обоснованного выбора оптимальных аполярных собирателей является установление критерия их гидрофобизирующего действия на минералы. До середины 60-х годов по этому вопросу существовали самые различные и часто противоречивые мнения. В результате теоретических и экспериментальных исследований [5, 6] обосновано положение, согласно которому таким критерием является вязкость углеводов. Вязкость является таким свойством углеводорода, где как в фокусе собраны все его особенности, связанные с длиной молекулы, ее структурой и энергией межмолекулярного взаимодействия, которые определяют устойчивость и прочность закрепления углеводорода на минерале. Известно, что вязкость характеризуется и определяется энергией межмолекулярного притяжения

ного действия углеводов: очевидно, чем выше W , тем прочнее молекулы углеводорода будут удерживаться на минеральной поверхности, тем выше будет эффективность собирательного действия аполярного реагента. Природа и характер взаимодействия ближайшего к поверхности минерала слоя молекул аполярного собирателя с кристаллической решеткой минерала являются типичными для физической адсорбции, основанной на действии сил Ван-дер-Ваальса. Различают два основных и крайних случая физической адсорбции: электростатическую и дисперсионную. Примером электростатической является адсорбция молекул жидкости, обладающих заметным дипольным моментом, на кристаллической решетке, характеризующейся преобладанием ионных сил связи. К этому виду адсорбции можно отнести взаимодействие воды с поверхностью сульфатов, карбонатов и других окисленных минералов, хорошо смачивающихся водой. В общем баланс работы адсорбционных сил в случае электростатической адсорбции превалирует ориентационный компонент сил Ван-дер-Ваальса. Подробное рассмотрение сил Ван-дер-Ваальса и методы их подсчета даны в литературе. Дисперсионная адсорбция характеризуется и определяется в основном дисперсионным взаимодействием молекул собирателя и минерала (дисперсионный компонент сил Ван-дер-Ваальса). Примером этого типа физической адсорбции может служить взаимодействие аполярных молекул углеводородной жидкости (например, аполярных реагентов) с кристаллической решеткой неполярного адсорбента (например, угля). Кроме этих двух крайних случаев (электростатическая и дисперсионная адсорбция) следует учитывать возможность многих промежуточных, где один вид физической адсорбции накладывается на другой, или сосуществует с ним. Одним из таких промежуточных видов физической адсорбции, имеющим непосредственный интерес для флотации, является взаимодействие неполярных соединений (аполярных собирателей) с минералами, имеющими ионную кристаллическую решетку, где превалируют дисперсионная и индукционная компоненты адсорбционной энергии. При достаточно малых расстояниях между молекулами аполярного собирателя и поверхностью минерала электрическое поле решетки последнего будет индуцировать в молекулах собирателя дипольный момент (мягкие диполи), что, естественно, усилит энергию притяжения молекул собирателя к минералу и будет способствовать их закреплению. У молекул собирателя величина индуцируемых дипольных моментов $m = \alpha E$, где E — напряженность электрического поля, создаваемого решеткой минерала, а α — поляризуемость молекул углеводорода [5]. Поляризуемость (т. е. способность к образованию мягкого диполя у молекул углеводорода под действием электрического поля) зависит от длины молекулы углеводорода и возрастает с длиной. Так, например, поляризуемость октана C_8H_{18} в 1,5 раза больше, чем у пентана

и перспективных ввиду значительных преимуществ, которыми располагают аполярные реагенты.

В исследованиях, проведенных в последние годы по аполярным собирателям советскими и зарубежными учеными [5, 6, 21, 28 и др.], рассматриваются основные свойства, механизм действия и закрепления аполярных собирателей, возможные области их применения. Современное состояние изученности апо-

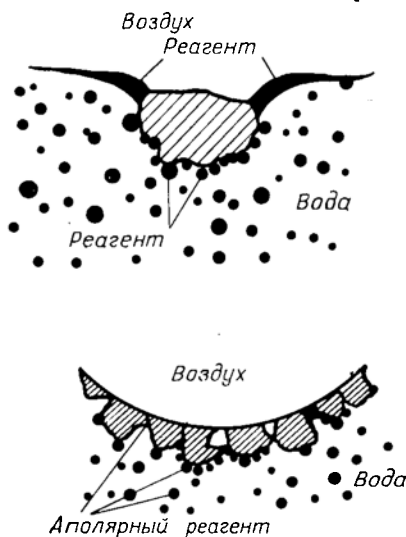


Рис. 38. Механизм закрепления аполярных собирателей на поверхности минералов (по В. И. Классену и И. Н. Плаксину)

лярных собирателей позволяет отметить следующие их преимущества:

1) в состав молекул аполярных реагентов не входят солидофильные, гидратируемые группы. Ввиду этого эффект гидрофобизации, вызываемый присоединением к минералу аполярного собирателя, должен быть при прочих равных условиях выше, чем при применении гетерополярного (например, анионного) собирателя;

2) аполярные собиратели являются доступными, недефицитными, так как их получают из нефти и нефтепродуктов, ресурсы которых значительны;

3) аполярные собиратели имеют стоимость в 3—5 раз ниже по сравнению с собирателями ионогенного типа;

4) аполярные собиратели, будучи сильно гидрофобными и практически нерастворимыми

в воде соединениями, относительно легко могут быть извлечены из промышленных стоков для соблюдения санитарных норм;

5) эмульгирование аполярных собирателей современными методами (например, ультразвуком) позволяет резко сократить их расход и обеспечить высокую эффективность при флотации;

6) рациональное сочетание ионогенных и аполярных собирателей превращает последние в реагенты универсального действия с высокой селективностью, которая в подобных случаях определяется селективностью гетерополярного собирателя и обеспечивает значительную экономию более дорогих и токсичных ионогенных реагентов и проведение флотации при грубом измельчении руды, дающие большие экономические и технологические эффекты.

Знание величин работы адгезии W аполярного собирателя очень важно для количественной характеристики собиратель-

креплении капелек собирателя на минерале (рис. 37, *г*) и если количество закрепившихся капелек будет значительным (рис. 37, *д*), то они, сливаясь друг с другом, могут вызвать образование почти сплошной трехмерной пленки аполярного собирателя на поверхности минерала (рис. 37, *е*).

Ввиду того что конечный результат образования пленки аполярного собирателя на минерале зависит от гидратированности его поверхности, большое значение приобретает предварительное воздействие на эту поверхность ионогенных собирателей, или поверхностно-активных веществ, способных закрепляться своими полярными группами на поверхности минерала до контакта минерала с аполярным собирателем. Такое воздействие ионогенных собирателей, гидрофобизирующее минерал по уже известному нам механизму, может снизить гидратированность минеральной поверхности до такой степени, которая обеспечит растекание аполярного собирателя и прочное его закрепление на поверхности минерала (рис. 37, *ж*). Последнее положение является принципиально важным, так как необычайно расширяет область применения аполярных собирателей. Эти реагенты можно применять не только для флотации весьма ограниченного числа минералов, обладающих высокой природной гидрофобностью, но практически для любых, даже предельно гидратируемых окисленных минералов, если введению в пульпу аполярного собирателя будет предшествовать обработка флотиремого минерала ионогенным собирателем.

Использование данного метода комбинированного применения аполярных и гетерополярных (ионогенных) собирателей позволяет также значительно повысить верхний предел крупности флотиремых частиц, по сравнению со случаями, когда применяется только один ионогенный собиратель. Можно также флотировать крупные сростки полезных минералов с породой при последующем доизмельчении грубого концентрата и его перифлотации обычными методами. При этом достигают значительной экономии при измельчении руды, и снижается до минимума шламообразование и отрицательное влияние шламов при флотации. В этих условиях применение аполярных собирателей в качестве дополнительных реагентов к анионным (например, к ксантогенату) более выгодно и эффективно, чем увеличение расхода ксантогената.

Одной из важных особенностей процесса закрепления аполярных собирателей на минералах является стремление последних концентрироваться вдоль периметра смачивания минеральных частиц (рис. 38). Образование пленки аполярного собирателя вдоль трехфазного периметра контакта приводит к значительному повышению прочности прилипания минеральной частицы к пузырьку.

Проблема рационального использования аполярных собирателей при флотации выдвигается как одна из наиболее важных

Аполярные собиратели не имеют в своем составе солидофильных групп и их закрепление на минералах основано на адгезионном механизме и физической адсорбции. Закрепление их на поверхности минералов происходит тем легче и полнее, чем меньше гидратированы последние. К числу минералов, активно взаимодействующих с аполярными собирателями, принадлежат минералы, отличающиеся наиболее высокими природными гидрофобными свойствами. К ним можно прежде всего отнести угли, графит, серу, алмазы из некоторых коренных месторождений, молибденит и некоторые другие минералы.

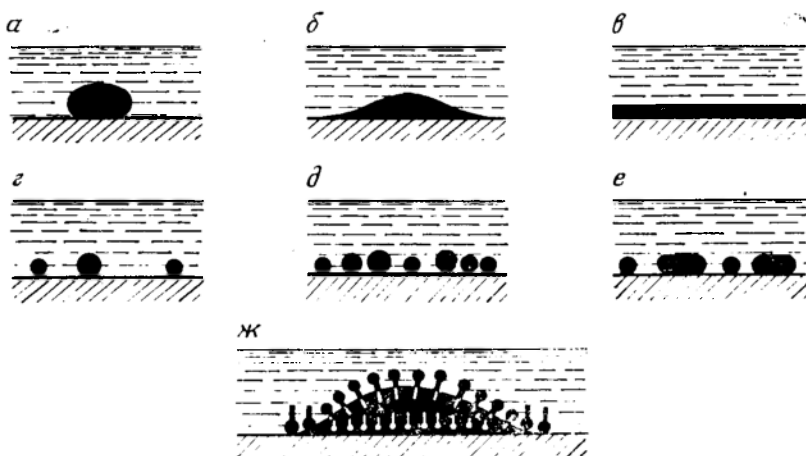


Рис. 37. Схема закрепления аполярного собирателя на поверхности минерала (по В. И. Классену)

Растекание аполярной жидкости по поверхности минерала возможно при условии, если она лучше смачивает этот минерал, чем вода. Количественным выражением этого условия является величина краевого угла смачивания, которая (при отсчете в водную фазу) должна быть больше 90° . С учетом этого условия капля аполярной жидкости, закрепившаяся на поверхности минерала (см. рис. 37, а) не будет растекаться по ней. На рис. 37, б видно, что аполярная жидкость смачивает минерал лучше по сравнению с водой (начало растекания) и возможно образование трехмерной объемной пленки аполярного собирателя на поверхности минерала (рис. 37, в). Аполярная жидкость будет полностью растекаться, если $\Theta = 180^\circ$, и

$$\sigma_{\text{вода-мин}} \geq \sigma_{\text{апол-жидк.-мин}} + \sigma_{\text{вода-апол-жидк.}}$$

Однако практически показано, что аполярные собиратели не могут вытеснить воду с минеральной поверхности при растекании по ней. Гидрофобизация поверхности достигается при за-

Катионные собиратели могут флотировать самые разнообразные минералы, однако практическое применение они завоевали при флотации кварца, окисленных цинковых минералов, силикатов и растворимых солей. Отмечается также их применение для отделения кварца от фосфоритов, граната, кианита, турмалина, берилла, сподумена; для отделения талька от слюды и полевого шпата; полевого шпата от каолина; хромита от оливина, а также для выделения гематита, ильменита, шпинели и сидерита. Обычный расход катионных собирателей составляет 0,05—0,25 кг/т.

Относительно высокая стоимость катионных собирателей и довольно значительная токсичность препятствуют их широкому применению.

В СССР широко применяют два катионных собирателя отечественного происхождения (ИМ-11 и АНП).

Собиратель ИМ-11 представляет собой смесь алифатических первичных амингидрохлоридов с числом углеродных атомов в цепи от 13 до 16. Это бурая жидкость, растворимая в воде. Реагент показал высокую эффективность при флотации железных, фосфоритовых руд, берилла, полевого шпата и других минералов.

Собиратель АНП (амины из нитропарафинов) получается каталитическим восстановлением нитропарафинов водородом с последующей обработкой соляной кислотой. Представляет собой смесь хлоргидратов первичных аминов изостроения, содержит главным образом 14 атомов углерода в углеводородных цепях; вторичных аминов — не более 3 %. Собиратель АНП — водорастворимая бурая жидкость. Эффективен при флотации кварца и силикатов (в том числе полевых шпатов), литиевых, бериллиевых минералов, а также других минералов редких металлов, слюд, железных руд.

§ 5. АПОЛЯРНЫЕ СОБИРАТЕЛИ И ИХ ДЕЙСТВИЕ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Аполярные собиратели принадлежат к неионогенным соединениям, весьма малорастворимым в воде. Они в большинстве своем представляют органические жидкости, состоящие из углеводородов, различающихся своей принадлежностью к разным гомологическим рядам, и получаемые из нефти. По своему составу и структуре аполярные собиратели являются главным образом углеводородами, не содержащими в своих молекулах полярных групп и потому весьма слабо взаимодействующими с водой. Между атомами в молекулах этих соединений действуют ковалентные связи. Взаимное притяжение между молекулами аполярных собирателей осуществляется силами Ван-дер-Ваальса и носит чисто физический характер.

поверхности, значительное влияние знака и заряда поверхности минерала на закрепление им катионного собирателя позволяют считать, что эти реагенты закрепляются преимущественно на основе физической адсорбции, располагаясь во внешней обкладке двойного электрического слоя. По мнению Годэна и Фюрстенау (США), катионные собиратели, закрепляясь в двойном электрическом слое (например, у поверхности кварца), образуют так называемые хемимицеллы (ионные мицеллы). Другие американские исследователи высказываются в пользу химического закрепления катионных собирателей на основе реакции обмена катионами между реагентом и минералом. Некоторые советские исследователи считают, что на минералах закрепляются как ионы, так и молекулы катионного собирателя и что в основе закрепления лежит в разных случаях различный механизм. Закрепление в ионной форме связывают часто с электростатической адсорбцией, а в молекулярной форме — с водородной связью.

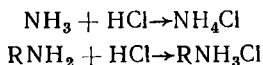
По отношению к флотации растворимых солей развиты представления о важном значении соответствия параметров кристаллической решетки флотируемого минерала и амина, что обеспечивает образование на минеральной поверхности адсорбционного слоя амина повышенной плотности, которой способствует дисперсионное притяжение углеводородных цепей собирателя в его адсорбционном слое. Одни исследователи утверждают, что гидрофобизационный эффект и последующая флотация связаны с закреплением ионов амина, другие все это относят за счет закрепления молекул катионного собирателя; одни склоняются к химической, другие — к физической адсорбции.

Преобладание ионной или молекулярной формы закрепления, устойчивость закрепления связаны с условиями закрепления катионных собирателей и природой минерала.

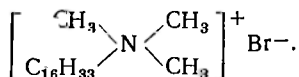
Учитывая все это, можно согласиться с А. А. Абрамовым, который отмечает, что «удовлетворительное объяснение закономерностей сорбции катионных собирателей можно получить в каждом конкретном случае только при одновременном учете состояния минеральной поверхности, знака и величины его заряда и состояния самого амина в растворе».

Собирательное действие катионных реагентов зависит от длины углеводородной цепи последних: более или менее заметная собирательная активность проявляется ими, начиная примерно с восьми атомов углерода в цепи и непрерывно возрастает до C_{18-19} , а затем снижается. Некоторые авторы считают верхним пределом число углеродных атомов, равное 24—26. Разветвление цепи ухудшает результаты флотации, так же как и наличие двойных связей в цепи. Отмечается, что катионные собиратели обладают некоторыми пенообразующими свойствами, но для эффективной флотации применение реагента-пенообразователя необходимо.

реакциям, аналогичным реакциям образования аммонийных солей



В качестве примера солей аминов и четвертичных аммониевых оснований можно привести лауриламмонгидрохлорид $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]^+ \cdot \text{Cl}^-$ и цетилтриметиламмонийбромид



В кислой среде молекулы обоих типов диссоциируют на соответствующие ионы.

Для иллюстрации чувствительности аминов и их солей к изменению pH среды можно привести следующие уравнения



Из этих уравнений в соответствии с известными принципами химического равновесия становятся понятными понижение концентрации ионной и повышение концентрации молекулярной формы при увеличении щелочности среды.

Особенностью четвертичных аммониевых оснований является то, что их основной характер выражен в большей степени, чем у солей первичных аминов. Ввиду этого их растворимость в меньшей степени зависит от pH пульпы, что позволяет использовать их при флотации в условиях относительно высокой щелочности. Собирательное действие катионных собирателей проявляется в сравнительно узком диапазоне значений pH, причем результаты флотации резко ухудшаются как в сильноокислых, так и в сильнощелочных средах.

На основании анализа теоретических и экспериментальных исследований действия катионных собирателей можно сделать заключение, что реагенты этого типа способны закрепляться на минералах как в ионной, так и молекулярной форме. Механизм закрепления катионных собирателей еще не изучен настолько подробно, как собирателей анионного типа. По-видимому, в зависимости от pH среды и природы флотируемого минерала может превалировать та или иная форма закрепления катионного собирателя. Имеются мнения о том, что закрепление катионных собирателей в ионной форме более эффективно во флотационном отношении, чем в молекулярной. Некоторые ученые считают, что и закрепление в молекулярной форме для флотации столь же результативно, как и закрепление ионов.

Невысокая прочность закрепления катионных собирателей на ряде минералов и их легкая десорбция с минеральной

барита из шеелитовых концентратов; при обогащении вольфрамовых руд для извлечения вольфрамсодержащих минералов из шламовых фракций гравитационного обогащения. В слабокислой среде ($\text{pH}=6,8$) применение алкилсульфата позволяет выделить в пенный продукт флюорит с концентрацией в камерном продукте касситерита. С применением алкилсульфата успешно разделяют флюорит (с переводом его в пенный продукт) от вольфрамовых минералов.

В результате сульфирования керосиновой фракции при $t=70\div 80^\circ\text{C}$ получают так называемый сульфированный керосин. В смеси с другими собирателями он находит применение при флотации углей. Одним из применяемых при флотации несulfидных руд реагентов является так называемый контакт Петрова (алкилсульфонаты на основе углеводородов нефти), нечувствительный к жесткой воде и используемый обычно совместно с аполлярными маслами.

Алкилгидроксамовые кислоты и их соли.

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}\cdot\text{ONa} \quad (\text{известны так же, как ИМ-50}).$$
 Этот

ценный реагент-собиратель образует комплексные соединения с титаном, ниобием, танталом и оловом, что позволяет использовать его при флотации пироклоровых, лопаритовых, перовскитовых, касситеритовых руд. Относительная простота синтеза этого собирателя и повышенная селективность действия делают его перспективным.

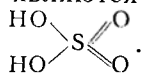
§ 4. КАТИОННЫЕ СОБИРАТЕЛИ, ИХ СВОЙСТВА И ДЕЙСТВИЕ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Катионные собиратели являются реагентами ионогенного типа, причем их гидрофобизирующим ионом является катион.

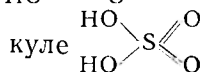
Из катионных собирателей наибольшее практическое значение получили первичные алифатические амины RNH_2 и четвертичные аммониевые основания. Как те, так и другие в кислой среде диссоциируют на ионы и находятся преимущественно в ионной форме, а в щелочной среде — в молекулярной. Чувствительность катионных собирателей к pH среды значительно выше, чем у анионных собирателей. Диссоциация этих реагентов на ионы, так же как и их растворимость, изменяются с возрастанием концентрации водородных ионов. Амины, в углеводородной цепи которых содержится более 6—8 атомов углерода, в воде уже практически нерастворимы. Между тем для эффективной гидрофобизации необходимы более длинные углеводородные цепи. Ввиду этого катионные собиратели применяют в виде солей, особенно уксусной и соляной кислот (аминоацетаты и амингидрохлориды). Образование солей аминов идет по

Применение таких продуктов оправдывается в какой-то степени их доступностью и невысокой стоимостью, но многокомпонентный и нестабильный состав их иногда вызывает большие и непредвиденные осложнения в технологическом процессе.

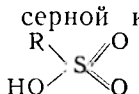
Реагенты с кислотным остатком серной кислоты (сульфокислые собиратели). Эти реагенты являются органическими производными серной кислоты



В случае замещения одной из групп OH в молекуле

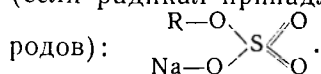


серной кислоты получают соединения с общей формулой



(или $[\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}]\text{H}^+$), называемые

сульфокислотами. Соли сульфокислот (чаще всего натриевые) называют сульфонатами и в зависимости от принадлежности углеводородного радикала к алифатическому или ароматическому ряду их называют алкил-, арил- или алкиларилсульфонатами. Сульфонаты обладают слабым собирательным, но более сильным пенообразующим действием. Если же один из водородных атомов серной кислоты заменить органическим радикалом R, а другой водород заменить металлом (чаще всего натрием), то получим другие производные серной кислоты, называемые алкилсульфатами (если радикал принадлежит к алифатическому ряду углеводородов):



Таким образом, в сульфонатах органический радикал соединен непосредственно с серой, а в алкилсульфатах — через атом кислорода. Алкилсульфаты обладают высокой поверхностной активностью и относятся к категории моющих средств. Так, в известном синтетическом моющем средстве «Новость» содержится около 40 % алкилсульфатов (остальные 40—50 % приходятся на сульфат натрия и другие ингредиенты). Другое моющее средство «Прогресс» также может применяться в качестве собирателя. Его выпускают в виде концентрированного водного раствора, содержащего не менее 20 % алкилсульфатов. Алкилсульфаты получают в результате сульфирования некоторых животных жиров, углеводородов нефти (например, олефинов $\text{C}_6 - \text{C}_{16}$), хорошо растворимых в воде. Их часто применяют в сочетании с омыленной олеиновой кислотой и талловым маслом. Следует иметь в виду, что как алкилсульфонаты, так и алкилсульфаты склонны к мицеллообразованию. Одним из достоинств алкилсульфатов является их нечувствительность к жесткой воде. Алкилсульфаты получают все более широкое применение. Их используют, например, при селективной флотации окисленных минералов со щелочноземельными катионами. Известно применение этих реагентов для флотации

менее чувствительны к низким температурам пульпы и солям жесткости. К указанным реагентам близок по своим собирательным свойствам окисленный керосин, получаемый при окислении керосина кислородом воздуха при повышенной температуре в присутствии катализатора. Собирательное действие этого реагента связано с органическими кислотами, образующимися при окислении керосина. В последнее время окисленный керосин применяют при флотации углей.

Талловое масло является побочным продуктом при производстве целлюлозы, состоит из высших жирных и канифольных (смоляных) кислот. Жирные кислоты представлены преимущественно ненасыщенными соединениями — олеиновой, линолевой $C_{17}H_{31}COOH$ и линоленовой $C_{17}H_{29}COOH$ кислотами, имеющими соответственно одну, две и три двойные связи. Кроме них в талловом масле содержится незначительное количество насыщенных жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой. Присутствие в талловом масле значительного количества смоляных кислот нежелательно, так как приводит к образованию высокопрочной пены и снижает качество концентрата. В талловом масле количество жирных кислот обычно достигает 40—55 % (главным образом олеиновой кислоты). Различают сырое и дистиллированное талловое масло. Дистиллированное талловое масло отличается от сырого пониженным содержанием нейтральных соединений и смоляных кислот, но стоимость его выше. Талловое масло и талловое мыло (получаемое в результате омыления таллового масла) являются хорошим заменителем олеиновой кислоты и весьма эффективными собирателями для несulfидных минералов и окислов (например, при флотации апатита, барита, шеелита, железных и марганцевых руд, оловянных руд и др.).

Синтетические жирные кислоты (СЖК) являются смесью насыщенных нормальных монокарбоновых кислот, получаемых в результате каталитического окисления твердых парафинов нефти кислородом воздуха. Выпускаются фракции, содержащие в углеводородной цепи $C_7—C_9$, $C_{10}—C_{16}$, $C_{17}—C_{20}$ и др. СЖК применяют при флотации в виде 1—10 %-ных водных растворов натриевых мыл, получаемых омылением жирных кислот едким натром или содой. Фракции $C_{10}—C_{16}$ и $C_{17}—C_{20}$ используют, как правило, в сочетании с другими анионными собирателями, например с омыленным талловым маслом.

В качестве собирателей карбоксильного типа применяют довольно значительное число различных технических продуктов, различающихся числом, составом и структурой, степенью насыщенности органических кислот, а также примесями. Некоторые примеси играют роль балласта, не принимая активного участия во флотационном процессе, другие обладают некоторыми пенообразующими или собирательными свойствами.

лимеризуется, приобретая желтую окраску. Весьма чувствительна к понижению температуры пульпы. Ввиду малой растворимости в воде ее рационально вводить в пульпу в смеси с аполярными собирателями. Диспергирование (например, ультразвуком) может привести к существенному снижению расхода.

Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$ — хорошо растворимое в воде натриевое мыло олеиновой кислоты (применение олеиновой кислоты в щелочной пульпе, образованной натриевыми щелочами, равносильно применению олеата натрия). Олеат натрия — существенная часть обычного мыла; его водные растворы гидролизуются с образованием щелочи и олеиновой кислоты.

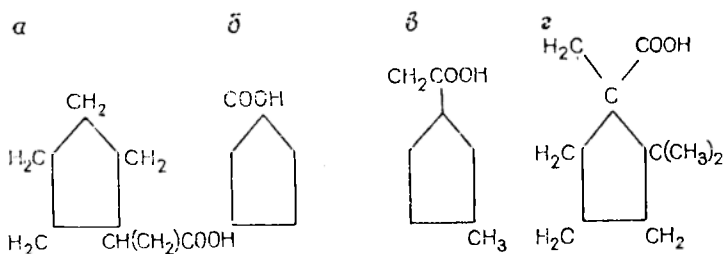


Рис. 36. Структурные формулы некоторых нафтяных кислот:

а — структурная формула многих нафтяных кислот (в общем виде); б — цикlopentan-карбоновая кислота; в, г — метилциклопентилуксусная кислота; г — камфановая кислота

В присутствии ионов кальция, образующихся, например, при применении извести и наличии солей жесткости, олеат-ионы связываются в нерастворимый олеат кальция, что приводит к резкому увеличению расхода олеата или олеиновой кислоты.

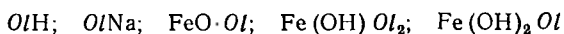
Олеиновая кислота и олеат натрия — высокоэффективные карбоксильные собиратели для флотации несulfидных минералов, но из-за высокой стоимости и относительной дефицитности их стремятся заменить другими жирными кислотами и мылами, получаемыми в результате окисления углеводородов нефти, или в виде технических продуктов лесохимического производства.

Нафтяные кислоты являются, так же как и олеиновая кислота, карбоксильными собирателями, отличаясь структурой углеводородного радикала, характерного для нафтяных углеводородов (рис. 36). Получаются из малопарафинистых нефтей. Натриевые соли нафтяных кислот, называемые мылонафтом, представляют мазеобразную массу с характерным запахом нефти, хорошо растворимую в воде. Нафтяные кислоты и мылонафт вполне заменяют во многих случаях олеиновую кислоту и олеат натрия, но расход их, как правило, выше. По сравнению с олеиновой кислотой они

адсорбцию рассматривать как подготовительный этап к хемосорбционному закреплению.

С. И. Полькиным установлена возможность образования полислойных адсорбционных покрытий олеат-ионами до 20 и более условных монослоев, причем если для SnO_2 и CaCO_3 полная флотация наступает примерно при одном монослое, то для Fe_2O_3 необходимо более двух слоев. Увеличение плотности адсорбционного слоя до 20 и более слоев не изменяет результатов флотации.

Анализируя полислойные покрытия, образованные олеатом натрия на поверхности гематита, С. И. Полькин пришел к выводу о наличии в адсорбционном слое нескольких различных соединений:



(где Ol — олеат-ион). Вероятно, и в случае других минералов также образуется целый ряд химических соединений аниона карбоксильного собирателя с катионом минерала. Современными методами исследования, проведенными как советскими, так и зарубежными учеными, установлено, что адсорбционный слой на поверхности минералов в общем случае представлен хемосорбционным покрытием, образованным химически закрепленными на минерале анионами собирателя (например, олеата), над которым располагаются нормальные или замещенные олеаты металла, физически адсорбированные молекулы олеиновой кислоты и олеата натрия. Ионный характер кристаллической решетки большинства несulfидных минералов, при флотации которых в качестве собирателей применяют карбоксильные реагенты, предопределяет возможность адсорбции на их поверхности гидроксильных или водородных ионов, которые могут конкурировать в борьбе за поверхность минерала. Это принципиально важное положение развивается в работах М. А. Эйгелеса [49]. В зависимости от соотношения концентраций ионов собирателя и гидроксила или молекул собирателя и водородных ионов результаты адсорбции собирателя и гидрофобизации могут быть различными. Таким образом, увеличение адсорбции минералом водородных ионов можно связать с соответствующим уменьшением адсорбции им олеиновой кислоты в этих условиях.

Рассмотрим наиболее важные с практической точки зрения представители карбоксильных собирателей.

Олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$. Вместе с насыщенными пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислотами олеиновая кислота является одной из основных составных частей жира. Ее получают в процессе омыления жиров; это бесцветная масляобразная жидкость плотностью $0,9 \text{ г/см}^3$, затвердевает при 14°C . На воздухе олеиновая кислота быстро окисляется и по-

пульпы. В достаточно щелочных пульпах органические кислоты омыляются и действуют как мыла. Действие же последних ввиду их более высокой растворимости и повышенной ионизации может оказаться более эффективным. При применении олеиновой кислоты и олеата натрия в пульпе всегда присутствуют как недиссоциированные молекулы этих соединений, так и свободные ионы олеата. В. Г. Даниловым установлено, что при обычных расходах карбоксильных собирателей и при $\text{pH} < 11$ концентрация олеат-ионов в пульпе практически не зависит от расхода собирателя и определяется в основном pH среды. Можно считать, что органическая кислота (например, олеиновая) в щелочной среде взаимодействует с минералами в основном в ионной форме, а в кислой среде — в молекулярной форме.

Большая длина углеводородных цепей карбоксильных кислот и мыл, применяемых при флотации, создает благоприятные условия для их мицеллообразования. Образование мицелл связывает свободные молекулы или ионы и затрудняет их действие как флотационных реагентов [5]. В последнее время установлено, что воздействием на процесс мицеллообразования реагентов типа карбоксильных собирателей можно значительно повысить эффективность их действия при флотации. Одной из мер по снижению мицеллообразования является применение добавок поверхностно-активных соединений, в присутствии которых снижается мицеллообразование карбоксильных длинноцепочечных собирателей (например, применение добавок алкилсульфатов при использовании в качестве собирателя олеиновой кислоты или олеата натрия). Активное взаимодействие ионов карбоксильных собирателей с присутствующими в воде кальциевыми и магниевыми солями жесткости, переводит анионы собирателей в нерастворимый осадок и таким образом выводит из строя часть собирателя. Это приводит иногда к резкому повышению расхода собирателей и вызывает значительные осложнения в технологии. В отдельных случаях необходимо умягчить воду перед флотацией. Ионы тяжелых металлов также связывают собиратель.

Вопросам взаимодействия карбоксильных собирателей посвящено значительное число работ, особенно М. А. Эйгелесом [49], С. И. Полькиным [38] и др.

Современное состояние теории адсорбционных процессов позволяет считать, что как молекулы, так и ионы карбоксильных собирателей могут закрепляться на минералах путем физической и химической адсорбции. Физическая адсорбция ионов может происходить под действием сил кулоновского притяжения, а молекул — под влиянием сил дипольного взаимодействия и водородной связи. Химическое закрепление ионов осуществляется обычным порядком — в результате электронных переходов от анионов собирателя к катионам кристаллической решетки минерала. Представляется возможным физическую

ввиду гораздо более длинных углеводородных цепей применяемых карбоксильных собирателей по сравнению с сульфгидрильными в данном случае стабилизирующее влияние дисперсионных взаимодействий на адсорбционные соли и гидрофобизационный эффект, по-видимому, намного значительнее. Здесь более

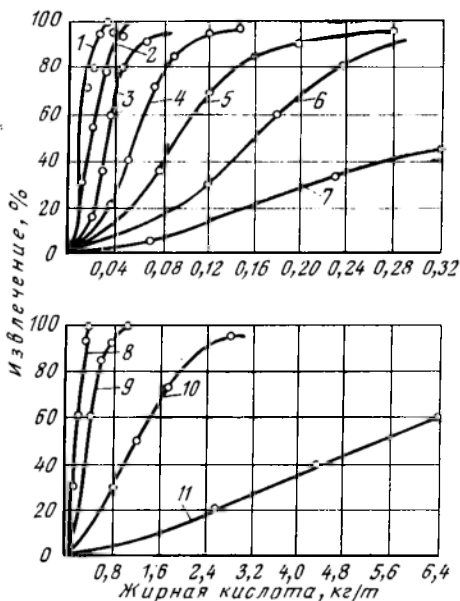


Рис. 35. Влияние длины углеводородной цепи карбоксильных собирателей (жирные кислоты) на флотацию галенита (по А. М. Годэну):

- 1 — тридециловая кислота $C_{13}H_{27}COOH$;
- 2 — лауриновая кислота $C_{11}H_{23}COOH$;
- 3 — ундециловая кислота $C_{10}H_{21}COOH$;
- 4 — каприновая кислота $C_9H_{19}COOH$;
- 5 — нониловая кислота $C_8H_{17}COOH$;
- 6 — каприловая кислота $C_7H_{15}COOH$;
- 7 — гептиловая кислота $C_6H_{13}COOH$;
- 8 — каприловая кислота $C_7H_{15}COOH$;
- 9 — гептиловая кислота $C_6H_{13}COOH$;
- 10 — капроновая кислота $C_5H_{11}COOH$;
- 11 — валериановая кислота C_4H_9COOH

важное значение имеет эффект деструктурирования гидратных слоев в зоне их наибольшей устойчивости. В случае менее гидратированной солидофильной группы сульфгидрильных собирателей деструктурирование ими гидратных слоев у минеральной поверхности должно быть более значительным, чем в случае сильно гидратированной солидофильной группы карбоксильных собирателей. Именно по этой причине применение сочетаний бутилксантогената и олеата натрия, как установлено в работах [5, 8], показало особенно высокий технологический эффект.

Общеизвестно, что органические кислоты и особенно растворимые в воде мыла обладают сильными пенообразующими свойствами. Таким образом, в противоположность ксантогенатам карбоксильные собиратели могут быть и пенообразователями. Однако эта их особенность не всегда является преимуществом, так как оптимальные концентрации для собирательного и пенообразующего действия могут быть различными и это внесет затруднения в регулирование процесса флотации. При значительных расходах карбоксильных собирателей в оборотных флотационных продуктах технологической схемы флотации, в желобах, насосных зумпфах и сгустителях накапливаются большие объемы пены, затрудняющие транспортирование и обезвоживание флотационных продуктов.

Действие карбоксильных собирателей зависит от щелочности

мой солидофильной группы карбоксильных собирателей на их действие при флотации объясняет то, что на практике собиратели этого типа с числом углеродных атомов в молекуле менее 6—8 (и тем более ниже) обычно не применяют. В большинстве же случаев эта величина намного больше. Вместе с тем органические кислоты и их мыла, имеющие 18—20 атомов углерода в аполярной группе, практически не получают применения ввиду того, что при обычной температуре они находятся в твердом состоянии, что затрудняет их распределение в объеме пульпы и препятствует точному дозированию. В случае же их

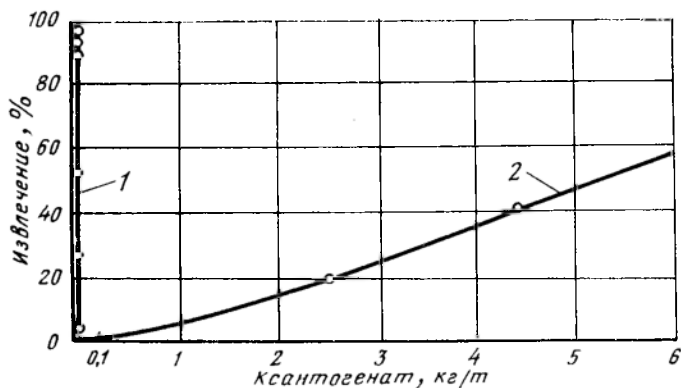


Рис. 34. Флотация галенита валериановой кислотой C_4H_9COOH и бутиловым ксантогенатом C_4H_9OCSSK (по А. М. Годэну — В. А. Глембоцкому):
1 — бутиловый ксантогенат; 2 — валериановая кислота

применения температуру пульпы необходимо повышать до 40—60 °С и выше.

Насыщенные органические кислоты при обычной температуре находятся в жидком состоянии, если в их аполярной группе не более 8 атомов углерода. Ненасыщенные кислоты вплоть до высокомолекулярных (например, олеиновой с 17 атомами углерода) являются жидкими при обычной температуре. Ввиду низкой растворимости органических кислот в воде и заметного повышения эффективности их действия при повышении температуры оказывает заметное положительное влияние на результаты флотации подогрев пульпы.

Положительное влияние на флотационную эффективность ионогенных собирателей длины их углеводородных цепей, подробно рассмотренное нами для сульфгидрильных собирателей, сохраняет свою силу и здесь (рис. 35). Как видно из приведенных данных, здесь также имеет место сначала весьма значительное увеличение флотационного эффекта с удлинением углеводородной цепи, а затем все менее и менее заметное. Однако

особенность органических кислот и мыл должна способствовать усилению их собирательного действия по сравнению с сульфгидрильными собирателями. Фактически же органические кислоты и мыла значительно уступают по своим собирательным свойствам ксантогенатам и дитиофосфатам.

Исключительно четко пониженная собирательная сила органических кислот по сравнению с ксантогенатами демонстрируется на рис. 34, построенном нами на основании экспериментальных данных А. М. Годэна (рис. 32). Для сравнения мы выбрали бутиловый ксантогенат C_4H_9OCSSK и валериановую кислоту

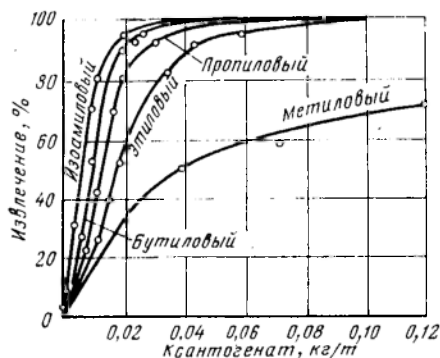


Рис. 32. Влияние длины углеводородной цепи ксантогената на флотацию галенита (по А. М. Годэну)

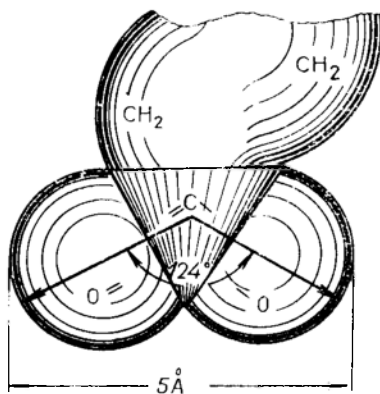


Рис. 33. Стереохимическая модель солидофильной группы карбоксильных собирателей

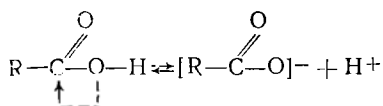
C_4H_9COOH , имеющие одинаковые углеводородные радикалы, но различные солидофильные группы и поэтому принадлежащие к разным классам анионных собирателей. Как видно из приведенных данных, одно и то же флотационное извлечение галенита (порядка 52 %) достигается при расходе бутилксантогената около 20 г/т и валериановой кислоты 6 кг/т (т. е. при расходе в 300 раз больше). Следовательно, органические кислоты и их мыла весьма значительно уступают по своему собирательному действию сульфгидрильным собирателям. Основной причиной этого является наличие в солидофильной группе карбоксильных собирателей весьма сильно полярной карбонильной группы $>C=O$, имеющей значительное сродство к воде, а потому весьма сильно гидратированной.

Ввиду этого гидрофобизационный эффект, вызываемый закреплением аниона карбоксильного собирателя, будет заметно снижаться карбоксильной группировкой солидофильной группы, к тому же располагающейся в зоне наиболее упорядоченных гидратных слоев. Отрицательное влияние сильно гидратируе-

слабо, и производные спирта, в которых водород замещен щелочным металлом (алкоголяты), разлагаются водой на спирт и едкую щелочь. Даже самые чувствительные индикаторы не показывают кислотной реакции у спиртов. В противоположность этому в карбоксильной группе кислотные свойства гидроксильного водорода резко усиливаются, и наличие карбоксильной группировки в составе какого-либо соединения придает ему ясно выраженные кислотные свойства.

В карбоксильной группе электронное облако смещается в направлении карбонильного кислорода (связанного с углеродом двойной связью), обладающего большим электронным сродством. В результате ослабляется химическая связь этого кислорода с водородом и возникает способность последнего замещаться металлом; именно это обстоятельство и обуславливает четко выраженный кислотный характер карбоксильной группы. Это же придает солидофильной группе органических кислот и мыл способность осуществлять химическую связь анионов кислот и мыл с катионами кристаллической решетки минералов, т. е. функцию анионного собирателя по отношению к этим минералам.

Ниже показано стрелками направление смещения электронной плотности в карбоксильной группе органических кислот и приобретение ими благодаря этому способности диссоциировать на ионы



Однако органические кислоты алифатического ряда, константа электролитической диссоциации которых имеет порядок 10^{-4} — 10^{-5} , по сравнению с минеральными кислотами являются весьма слабыми. Они уступают по силе дитиоугольной и тем более дитиофосфорной кислотам. Ввиду этого соли органических кислот алифатического ряда, образованные щелочными металлами, в водных растворах сильно гидролизуются и показывают щелочную реакцию.

Из схемы строения солидофильной группы карбоксильного собирателя (рис. 33) видно, что центральным ядром этой группы является углерод с симметрично расположенными по обеим сторонам от него атомами кислорода.

Исходя из низких значений констант диссоциации органических кислот алифатического ряда, можно предполагать, что химическая связь водорода с кислотным остатком (а следовательно и связь солидофильной группы с катионом кристаллической решетки минерала) у органических кислот должна быть более прочной, чем у ксантогенатов и дитиофосфатов. Эта

Их применение основано на способности анионов оксигидрильных собирателей образовывать устойчивые, весьма труднорастворимые соединения с катионами щелочноземельных металлов — кальция, магния, бария и стронция, соединения которых с анионами сульфгидрильных собирателей хорошо растворимы в воде. Однако оксигидрильные собиратели образуют устойчивые и труднорастворимые соединения также и с катионами тяжелых металлов. Собиратели этого типа также способны флотировать активированный кварц, силикаты и окислы. Почти универсальный характер действия и применения, свойственный большинству оксигидрильных собирателей, является одновременно их сильной и слабой стороной, так как свидетельствует о весьма низкой избирательности их действия при флотации. Именно в силу указанной особенности данные реагенты не могут конкурировать с сульфгидрильными при флотации сульфидных руд и не применяются в этих случаях.

Однако оксигидрильные собиратели являются незаменимыми при флотации несulfидных минералов, перечисленных выше, так как флотация их с применением сульфгидрильных собирателей невозможна.

По составу солидофильных групп рассматриваемые собиратели можно разделить на две группы: карбоксильные и сульфоксильные. Карбоксильные собиратели, являющиеся наиболее важными и широкоприменяемыми из оксигидрильных реагентов, имеют в качестве солидофильной группы

карбоксильную группу $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$, являющуюся основой органических кислот (общая формула $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—H}$) и мыл $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OMe}$.

Таким образом, карбоксильные собиратели представлены органическими кислотами и мылами различного состава и структуры. Второй группой собирателей, применяющихся пока еще значительно реже карбоксильных реагентов, являются сульфоксильные собиратели, солидофильная группа которых представлена на основе анионов серной кислоты:

$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—O—}$ и $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—O—}$. Рассмотрим прежде всего карбо-

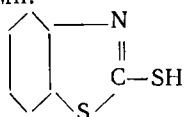
ксильные собиратели, т. е. органические кислоты и мыла. Их собирательные свойства определяются особенностями карбоксильной группы. В спиртах гидроксильный (т. е. связанный с кислородом) атом водорода способен замещаться такими химически активными металлами, как калий и натрий. Но кислотные свойства спиртового гидроксила выражены весьма

В СССР исследованы физические, физико-химические и флотационные свойства этих реагентов. Выяснилось, что хотя растворимость ДТК в воде невелика, но все же она значительно превосходит обычные концентрации собирателей в пульпе. Хорошо флотируют медные сульфиды, слабо — пирит. Основной формой взаимодействия с минералами является хемосорбция.

Дисульфиды (дисксантогенид и другие) в значительной степени уже рассмотрены выше. В дополнение к этому следует сказать, что органические дисульфиды (особенно дисксантогениды) получают все более широкое и самостоятельное применение. В физическом отношении дисульфиды — практически нерастворимые в воде маслообразные жидкости.

Органические дисульфиды (американское название «минерек») получают практическое применение при флотации медных, медно-молибденовых, медно-свинцово-цинковых и смешанных сульфидно-окисленных руд. В США эти реагенты успешно применяют при флотации цементной меди. Одно из преимуществ дисульфидов — их меньшая чувствительность к кислотам, ионам тяжелых металлов и окислителям, присутствующим в пульпе, которые обычно вызывают повышенный расход анионных собирателей. Перспективно применение дисульфидов в сочетании с анионными собирателями.

Меркаптобензотиазол



приме-

няют при флотации сульфидных минералов меди и цинка.

Меркаптаны и тиофенолы в химическом отношении являются тиоспиртами и имеют общую формулу $R-SH$. Эти реагенты обладают кислотным характером, что позволяет им замещать водород металлическим катионом и присоединяться к кристаллической решетке минералов.

Применение меркаптанов хотя и перспективно, но сдерживается весьма неприятным и сильным запахом, свойственным этим соединениям.

§ 3. ОКСИГИДРИЛЬНЫЕ СОБИРАТЕЛИ, ИХ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МИНЕРАЛАМИ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Собиратели данного класса представляют обширную группу диссоциирующих на ионы органических гетерополярных соединений, гидрофобизирующим ионом которых является анион.

Оксигидрильные собиратели занимают во флотационном процессе такое же важное место по отношению к несульфидным минералам, какое имеют уже рассмотренные выше сульфгидрильные собиратели по отношению к сульфидным минералам.

цветных металлов. Обращение с фенольными аэрофлотами из-за их токсичности и возможности ожогов требует внимания и осторожности (в соответствии с имеющимися инструкциями).

Кроме жидких аэрофлотов в промышленности применяют сухие порошкообразные аэрофлоты, которые принято называть спиртовыми. Эти реагенты получают в результате взаимодействия пентасернистого фосфора со спиртами алифатического ряда и последующей нейтрализации образующейся свободной дитиофосфорной кислоты содой или углекислым аммонием. Наиболее распространен натриевый диэтилдитиофосфат (содовый аэрофлот). Как и все сухие дитиофосфаты, этот реагент хорошо растворим в воде и является собирателем без пенообразующих свойств. Поскольку этот собиратель в щелочных пульпах не является активным по отношению к пириту, его применяют для флотации медных минералов и цинковой обманки, когда желательно получение медных и цинковых концентратов, минимально загрязненных пиритом.

В СССР из спиртовых аэрофлотов выпускают главным образом этиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый и изобутиловый (на последние три реагента имеются технические условия)¹.

За рубежом используют крезилловые аэрофлоты с суммарным содержанием серы и фосфора, равным 15, 25 % и выше, бутилдитиофосфат в смеси с диэтилдитиофосфатом натрия и ряд других.

Расход аэрофлотов при флотации примерно того же порядка, что и расход ксантогенатов, или выше. Применяют аэрофлот в сочетании с ксантогенатами.

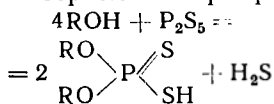
Другие серосодержащие собиратели. Кроме ксантогенатов и дитиофосфатов, широко применяемых собирателей следует отметить и некоторые другие реагенты собирательного действия, содержащие в своем составе серу. Здесь в первую очередь необходимо назвать диалкилтионокарбаты (ДТК) — весьма перспективные собиратели для сульфидных руд. Структурная формула ДТК во многом напоминает ксантогенаты:

$$R-O-C \begin{array}{l} \nearrow S \\ \searrow NH-R' \end{array}$$
 . Как видно из приведенной структурной формулы диалкилтионокарбаматов, они имеют в своем составе, как и ксантогенаты, группировку $-O-C \begin{array}{l} \nearrow S \\ \searrow NH-R' \end{array}$. В отличие от ксантогенатов, диалкилтионокарбаты в своей молекуле имеют вместо второй серы трехвалентный азот, соединенный с водородом и вторым алкилрадикалом. ДТК в чистом виде — бесцветные, малорастворимые в воде жидкости с плотностью около 1 г/см³.

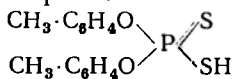
¹ Ввиду высокой токсичности крезилловых аэрофлотов их в СССР не применяют.

дитиофосфата натрия. По структуре и механизму действия они аналогичны ксантогенатам и также образуют дисульфиды.

Применяют дитиофосфат либо в виде свободных кислот (ароматические радикалы), либо в виде натриевых, калиевых или аммонийных солей дитиофосфорных кислот (обычно с алкильными радикалами). Обычный способ получения дитиофосфатов состоит во взаимодействии спирта или фенола с пентасернистым фосфором

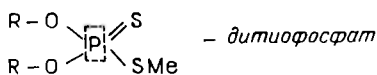
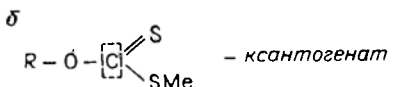
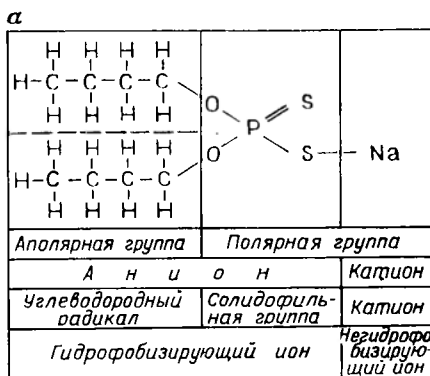


За рубежом выпускаются в основном два вида аэрофлотов — из ароматических (например, крезолов) и алифатических спиртов. Крезилловые аэрофлоты представляют собой маслянистые жидкости темного цвета. Структурная формула этих реагентов



Крезилловый аэрофлот изготовляют из пентасернистого фосфора и технического крезоло (смесь мета-, орто- и паракрезолов). Наиболее сильный собиратель — изготовленный из метакрезоло, наиболее слабый — из ортоизомера. Крезилловый и другие фенольные аэрофлоты обладают не

только собирательным, но и пенообразующим действием. Они успешно применяются при флотации свинцово-цинковых и медных руд, как заменители ксантогенатов и одновременно как пенообразователи. Применение крезилловых аэрофлотов целесообразно в тех случаях, когда необходимо получить сульфидные концентраты цветных металлов с минимальным содержанием в них сульфидов железа. Характерной особенностью фенольных аэрофлотов является постоянное выделение из них сероводорода. Этим, по-видимому, объясняется проявление фенольными аэрофлотами сульфидизирующего действия по отношению к присутствующим в сульфидных рудах окисленным минералам



Общие формулы ксантогенатов и дитиофосфатов

$\boxed{}$ — ядро сольдофильной группы

Рис. 31. Структура молекулы дибутылдитиофосфата, показывающая роль ее структурных элементов в собирательном действии этого реагента (в сопоставлении с ксантогенатом)

Это может быть объяснено, по-видимому, тем, что в определенных условиях дисантогенит превращается в пульпе в ксантогенат, который и взаимодействует с сульфидом.

Несмотря на значительное число исследований взаимодействия дисульфидов с минералами, в этом вопросе еще не все ясно и мнения противоречивы. Многие считают, что важную роль во взаимодействии дисульфидов с сульфидными минералами, характеризующимися электронной проводимостью, играет их способность выступать донорами или акцепторами электронов. Ввиду этого на поверхности указанных минералов могут происходить окислительно-восстановительные реакции и, в частности, окисление иона ксантогената до дисантогенита. С другой стороны, дисантогенит может хемосорбироваться на сульфиде в качестве аниона ксантогената.

Учитывая неоднородность поверхности любого минерала и возможность наличия на поверхности сульфида участков, не затронутых окислением, возможно физическое закрепление дисульфида на этих участках. Происходит также закрепление дисантогена на углеводородных концах хемосорбированных анионов ксантогената аналогично закреплению аполиарных углеводородных масел, применяемых в качестве дополнительных собирателей при флотации сульфидрильными ионогенными собирателями.

Таковы в общих чертах специфические особенности взаимодействия ксантогенатов с сульфидными минералами, вытекающие из химических и физико-химических свойств как ксантогенатов, так и сульфидных минералов. Наиболее важными для флотации являются те их свойства, которые проявляются под влиянием окислительно-восстановительных процессов, протекающих в пульпе, включая действие кислорода.

Некоторые неорганические ионы, особенно OH^- , могут вытеснять ксантогенат, закрепившийся на минералах, что происходит при достаточно высоких концентрациях этих ионов.

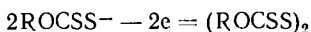
Важной положительной особенностью ксантогената является отсутствие у него пенообразующих свойств, что позволяет регулировать собирательное действие этих реагентов без нарушения процесса пенообразования. В СССР наибольшее применение получил бутилксантогенат, а также его сочетания с этил- и изопропилксантогенатом. Расходы ксантогенатов на фабриках составляют 20—40 г/т и выше.

Дитиофосфаты (аэрофлоты) $\text{RO} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \text{P} \\ \diagdown \text{SMe} \end{array}$, яв-

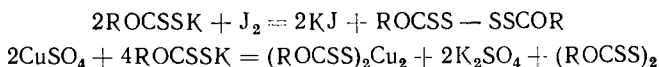
ляющиеся солями дитиофосфорных кислот $(\text{RO})_2\text{PSSH}$, являются по своему практическому значению и важности второй после ксантогенатов группой сульфидрильных собирателей. Молекулярная структура дитиофосфатов и их сопоставление с ксантогенатами показаны на рис. 31 на примере дибутил-

В связи с этим следует привести некоторые данные по произведениям растворимости для ксантогенатов различных металлов и с различной длиной углеводородных цепей. По данным И. А. Каковского, этилксантогенат золота имеет произведение растворимости около 10^{-33} , а цинка — на 24 порядка выше. Произведение растворимости октилксантогената меди на 4 порядка ниже бутилксантогената. Это показывает сильное влияние на произведение растворимости длины радикала и природы металла. Ксантогенаты легко окисляются в нерастворимый в воде маслообразный диксантогенид (представитель класса дисульфидов).

Это превращение может быть записано следующим образом

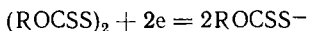


Диксантогениды легко образуются из соответствующих ксантогенатов при взаимодействии их, например, с иодом или с медным купоросом



Диксантогениды могут быть получены также в результате электролиза водных, относительно концентрированных растворов ксантогената.

В физическом отношении диксантогениды представляют собой тяжелые маслообразные жидкости желтого цвета, практически не растворимые в воде. Наиболее существенной особенностью диксантогенидов является их способность легко переходить в соответствующие ксантогенаты



В последнее время под влиянием работ наших и зарубежных исследователей [19, 25] установлено, что превращения ксантогенатов в диксантогениды и обратно могут происходить непосредственно в процессе флотации с применением ксантогенатов. Таким образом, анионы сульфгидрильных собирателей, окисляясь, образуют нейтральные молекулы дисульфидов, а последние, восстанавливаясь, переходят в ионную форму. Энергия химической связи между обеими группами молекул дисульфида связана с плотностью электронного облака между ними, которая в свою очередь зависит от природы центрального ядра солидофильной группы. Ввиду пятивалентности фосфора и четырехвалентности углерода у ксантогенатов связь между серой в солидофильной группе и катионом выражена сильнее, чем та же связь у дитиофосфатов. Термодинамические расчеты и другие данные приводят к заключению, что как ксантогенаты, так и диксантогениды закрепляются на сульфидных минералах химически.

тельного действия, можно прийти к заключению, что уже увеличение длины углеводородной цепи на 0,15—0,2 нм приводит к заметному усилению собирательного действия ксантогенатов (табл. 3). Иллюстрацией возрастания силы собирательного действия ксантогенатов с удлинением их углеводородных цепей является группа кривых, относящихся к флотации халькозина различными ксантогенатами (рис. 30) и галенита (рис. 32). Обращает на себя внимание весьма слабое собирательное действие метилового ксантогената (который по этой причине не нашел практического применения) и быстрый рост эффективности действия ксантогенатов с удлинением углеводородных цепей. В отдельных случаях равноценные результаты флотации могут быть получены при применении длинноцепочечного ксантогената и короткоцепочечного за счет повышенного расхода последнего. Преимуществом ксантогенатов с короткой цепью является то, что их применение в условиях селективной флотации позволяет получить более четко выраженную селекцию близких по флотационным свойствам минералов. Однако в тех случаях, когда нет опасений в нарушении селекции, или в условиях коллективной

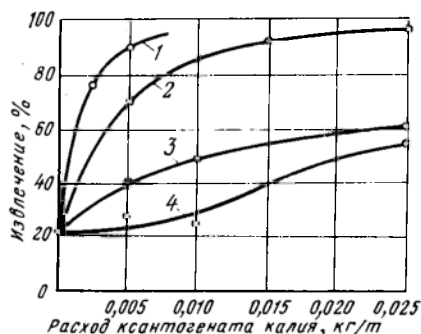


Рис. 30. Влияние длины углеводородной цепи ксантогената на результаты флотации халькозина (по А. М. Годэну — В. А. Мокроусову): 1 — гептиловый ксантогенат; 2 — изоамиловый; 3 — этиловый; 4 — метиловый

флотации, где главной проблемой является достижение максимального извлечения в концентрат, преимущества на стороне более сильного ксантогената.

Выше уже указывалось на важность учета произведений растворимости (активности) продуктов взаимодействия ионогенных (например, анионных) собирателей с ионами минерала.

Выше уже указывалось на важность учета произведений растворимости (активности) продуктов взаимодействия ионогенных (например, анионных) собирателей с ионами минерала.

Таблица 3

Длина анионов различных ксантогенатов с углеводородными цепями нормального строения (по расчетам В. А. Мокроусова)

Анионы ксантогенатов	Длина анионов, $\times 10^{-10}$ м	Анионы ксантогенатов	Длина анионов, $\times 10^{-10}$ м
Метиловый	7,1	Бутиловый	10,9
Этиловый	8,4	Амиловый	12,2
Пропиловый	9,7	Цетиловый	26,0

связан с присутствием в них весьма малых количеств маркаптанов.

Растворимость ксантогенатов изменяется в весьма широких пределах, в зависимости от длины их углеводородной цепи, а также от металла, входящего в состав ксантогената. Применяемые при флотации ксантогенаты щелочных металлов очень хорошо растворяются в воде, образуя растворы с концентрацией 15—40 % и выше, растворимы в спирте и малорастворимы в эфире. Ксантогенаты тяжелых металлов в воде практически нерастворимы, труднорастворимы в спирте и эфире. Многие из них растворимы в сероуглероде. Высокая растворимость ксантогенатов щелочных металлов в воде и весьма трудная растворимость в воде ксантогенатов тяжелых металлов как раз и являются одним из наиболее ценных свойств для флотации сульфидов тяжелых металлов. Легкая растворимость в воде щелочных ксантогенатов позволяет точно дозировать их в производственных условиях, способствует равномерному распределению в объеме пульпы и наилучшим образом обеспечивает их использование в качестве собирателей.

Для ксантогенатов тяжелых металлов характерна высокая их растворимость в аполлярных жидкостях, низкая температура плавления, относительно невысокое значение дипольного момента, что в совокупности свидетельствует об относительно высоком проценте ковалентных связей в этих соединениях и определяет важную с точки зрения флотации их высокую гидрофобность.

Солидофильная группа ксантогенатов с указанием ее основных размеров показана на рис. 29. Она состоит из одного атома углерода, расположенного в центре треугольника, вершины которого заняты атомом кислорода и двумя атомами серы. Ширина солидофильной группы составляет 7×10^{-10} м, в то время как поперечник углеводородной цепи (с учетом его зигзагообразной формы в пространстве) составляет около 4×10^{-10} м. Расчеты показывают, что площадь, которую занимает на поверхности минерала анион ксантогената с углеводородной группой нормального строения, составляет около 28×10^{-20} м² (при условии, если анион расположен перпендикулярно к поверхности минерала).

Сравнивая длину анионов различных ксантогенатов с углеводородными цепями нормального строения по силе их собира-

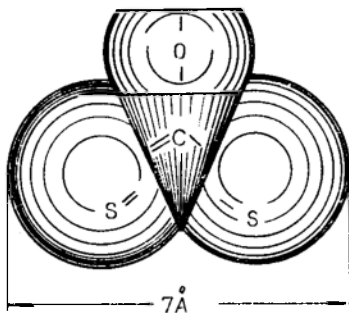
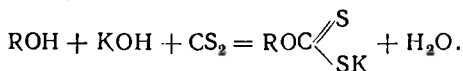


Рис. 29. Стереохимическая модель солидофильной группы ксантогенатов

или $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCSSK}$; пропиловый ксантогенат $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCSSK}$, или $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OCSSK}$; изопропиловый ксантогенат $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCSSK}$, или $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{OCSSK}$; бутиловый ксантогенат $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$, или $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OCSSK}$; амиловый ксантогенат $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCSSK}$, или $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCSSK}$.

Применяют также изобутиловый и изоамиловый ксантогенаты. Метиловый ксантогенат CH_3OCSSK является весьма слабым собирателем и быстро разлагается; ввиду этого он не получил практического применения. Ксантогенаты более высокомолекулярные, чем амиловый, применяют редко. Исходными веществами для получения ксантогенатов служат спирт, едкая щелочь и сероуглерод CS_2 . Экзотермическая реакция образования ксантогената протекает весьма быстро и из спиртового раствора щелочи выпадает кристаллический осадок ксантогената



Для получения химически чистых ксантогенатов, необходимых для исследований, их перекристаллизовывают несколько раз из абсолютного спирта. В водных растворах ксантогенаты гидролизуются, образуя спирт, едкую щелочь и сероуглерод. Свободная щелочь, часто присутствующая в ксантогенатах в небольших количествах, разлагает ксантогенат с образованием целого ряда соединений (тиокарбонаты, сульфиды и др.). Разложение протекает особенно легко в присутствии влаги и при повышении температуры. Все это заставляет хранить ксантогенат в прохладном месте и в закрытой таре, в сухом виде или в виде гранул.

Вместе с тем в относительно слабощелочных средах, характерных для флотации сульфидных руд, водные растворы ксантогенатов достаточно устойчивы, во всяком случае в течение того времени, которое необходимо для полного взаимодействия их с флотируемыми минералами. Разложение ксантогенатов в кислых средах (особенно при $\text{pH} < 5$) происходит очень быстро. Длина углеводородной цепи ксантогенатов во многом определяет его устойчивость в этих условиях, которая тем выше, чем длиннее углеводородная цепь. Повышение температуры при всех условиях способствует разложению ксантогенатов.

Ксантогенаты представляют собой твердые вещества кристаллического строения, различно окрашенные в зависимости от длины углеводородного радикала и металла, входящего в их состав. Ксантогенаты щелочных металлов имеют большей частью белый или желтовато-белый цвет, плотность их 1,3—1,7 г/см³. Характерный запах, присущий ксантогенатам, обычно

сульфида, неспособной к взаимодействию с собирателем. Отслаивание продукта окисления будет происходить тем интенсивнее, чем в большей степени будут отличаться параметры продуктов окисления и кристаллической решетки минерала. Таким образом, слабое окисление сульфида способствует его флотации сульфгидрильными собирателями, а сильное — вызывает отрицательные последствия.

Наши опыты с галенитом, подвергнутому сильному окислению перекисью водорода, показали, что скорость формирования на его поверхности адсорбционного слоя бутилксантогената и олеата натрия в результате окисления снижается в несколько раз. Эти же опыты показали, что отрицательное влияние сильного окисления сульфида на его взаимодействие с собирателем, зависит от природы собирателя. Так, например, если для слабоокисленного галенита бутиловый ксантогенат оказывается более сильным собирателем, чем олеат натрия, то с увеличением степени окисленности этого сульфида указанные собиратели как бы меняются местами, и, хотя скорость взаимодействия с минералом снижается для обоих собирателей, олеат натрия становится более сильным собирателем, чем бутилксантогенат калия. Поскольку поверхность минерала неоднородна, различные ее участки реагируют с кислородом по-разному: наиболее активные в хемосорбционном отношении точки поверхности сульфида могут за короткое время успеть пройти все стадии окисления — вплоть до образования пленки сульфата, в то время как менее активные к этому моменту пройдут только стадию физической адсорбции кислорода. В соответствии с этим будет изменяться активность поверхности минерала к собирателю и ее гидратированность на различных участках. Конечные результаты флотации будут определяться суммарным воздействием кислорода, воды и собирателя. Таким образом, взаимодействие сульфгидрильных собирателей с сульфидными минералами значительно осложняется активным участием в нем процесса окисления сульфидов. Существуют еще и осложнения, зависящие от физико-химических и химических свойств самих сульфгидрильных собирателей, к которым мы теперь и переходим.

Из ряда собирателей сульфгидрильного типа необходимо выделить две наиболее важные и широко применяемые в промышленности группы: ксантогенаты и дитиофосфаты.

Ксантогенаты являются солями сильных ксантогеновых кислот ROCSSH . В качестве собирателей наиболее широкое применение получили ксантогенаты натрия и особенно — калия. Названия ксантогеноватов включают наименование входящих в их состав органического радикала и металла.

Наибольшее применение в промышленности получили следующие ксантогенаты калия: этиловый ксантогенат $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSK}$,

увеличивая хемоадсорбционную активность к собирателю тех катионов решетки, которые расположены по соседству с окислившимися ионами серы, ушедшими в раствор в форме сульфатионов. Как видно из рис. 28, указанные катионы решетки после перехода в раствор ионов SO_4^{2-} будут обладать повышенной ненасыщенностью. При этом сорбционная (химическая) активность металлических ионов сульфида увеличивается в такой степени, что становится возможным закрепление ими ионов ксантогената, маловероятное до воздействия окисления.

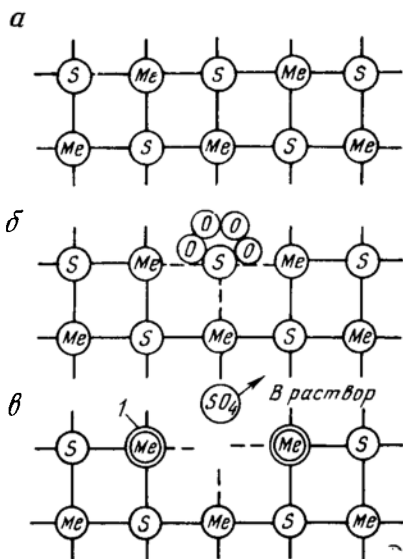


Рис. 28. Повышение адсорбционной активности металлических ионов в кристаллической решетке сульфида в результате окисления ионов серы до SO_4^{2-} и перехода сульфат-ионов в раствор (по В. А. Глембоцкому):

а — решетка сульфида до окисления; б — решетка сульфида с ионом серы, окислившимся до SO_4^{2-} ; в — то же, после перехода в раствор иона SO_4^{2-} . Пунктиром показаны ненасыщенные связи ионов металла, возникшие в результате окисления серы и перехода сульфат-иона в раствор. 1 — ионы металла повышенной адсорбционной активности

Таким образом, становятся понятными причины невозможности закрепления на неизменной поверхности сульфидного минерала анионов сульфгидрильного собирателя и создания условий для такого закрепления в результате предварительного воздействия кислорода. Однако нельзя упускать из виду, что окисление серы в кристаллической решетке сульфида имеет не только положительное, но и отрицательное значение при флотации сульфидов, так как усиливает гидратацию тех участков поверхности, где образовались в результате окисления сульфида эти кислородсодержащие (а следовательно сильногидратируемые) ионы. При значительном окислении поверхности сульфида, когда число окисляющихся ионов

серы становится большим, увеличение общей гидратированности поверхности может перекрывать активизирующее влияние кислорода и окисление из положительного фактора станет отрицательным.

При окислении ряда соседних ионов серы (разделенных расположенными между ними катионами металла) катионы не удерживаются в решетке, и будет происходить отслаивание продукта окисления с обнажением неизменной поверхности

их высокую эффективность и избирательность действия при флотации.

Ввиду того что главным объектом флотации с применением сульфидгидрильных собирателей являются сульфидные минералы, необходимо остановиться на некоторых особенностях их флотационного поведения. Наиболее существенной из них является отношение сульфидных минералов к кислороду. Все сульфиды, хотя и в различной степени, способны окисляться кислородом с образованием ряда соединений, состав которых зависит как от условий окисления, так и от природы сульфида. Термодинамический анализ возможности взаимодействия неокисленного сульфида тяжелого металла, например, с этиловым ксантогенатом показывает, что ввиду весьма малого значения константы равновесия реакции между ними ($\sim 10^{-15}$), взаимодействие ксантогената с неизменной действием кислорода поверхностью сульфида практически невозможно. Это положение нашло полное подтверждение в экспериментальных и теоретических исследованиях, проведенных И. Н. Плаксиным, С. В. Бессоновым [36].

На основе этих исследований роль кислорода представляется в следующем виде. Свежесколотая, неизменная воздействием кислорода поверхность сульфида в водной среде относительно гидрофильна. Последующее взаимодействие кислорода с сульфидами проходит несколько стадий. В начальной стадии происходит физическая адсорбция кислорода, частично гидрофобизирующая поверхность минерала и тем снижающая толщину гидратного слоя минерала. Это облегчает проникновение иона сульфидгидрильного собирателя к поверхностному слою минерала, так как вследствие своих относительно больших размеров анион подобного собирателя с трудом может диффундировать через гидратный слой значительной толщины. Далее адсорбированный на поверхности сульфида кислород поглощает электроны из свободной зоны (зоны проводимости) минерала и, ионизируясь, снижает уровень потенциального барьера у поверхности минерала. Постепенно происходит окисление поверхности минерала вследствие химического взаимодействия кислорода с поверхностным слоем минерала с образованием окисленной пленки или сульфат-ионов, а также ионов другого состава. В результате по мере окисления и формирования окисленной пленки сульфид начинает гидрофилизироваться ввиду сильной гидратируемости кислородсодержащих ионов и других продуктов окисления на его поверхности.

Однако с этого момента начинается закрепление анионов ксантогената на поверхности сульфида с образованием химической связи этих анионов с катионами решетки сульфида.

Нам представляется обоснованным считать, что в результате присоединения кислорода к сере и ее окисления до SO_4^{2-} сульфат-ионы, гидратируясь, могут переходить в раствор,

олеатом — 60 %, а при применении сочетаний этих двух реагентов — около 90 %.

Как показали исследования, эффективность применения сочетаний собирателя связана с более равномерным распределением собирателей на поверхности минеральных частиц, большей плотностью адсорбционного слоя и часто — более значительным поглощением собирателей из раствора, по сравнению с индивидуальным применением собирателей. Все это, несомненно, в свою очередь связано с проявлением энергетической неоднородности поверхности минерала, которая приводит к различной адсорбционной способности и активности разных участков минеральной поверхности. При совместном действии двух собирателей (сильного и слабого) их анионы закрепляются на тех участках поверхности, которые в энергетическом отношении являются для каждого из них оптимальными. Ввиду этого при совместном действии достигается увеличение общей поверхности, занятой реагентами, что, естественно, способствует улучшению флотационных показателей. Подробное рассмотрение вопроса о причинах повышенной эффективности сочетаний собирателей дано в ряде работ.

§ 2. СУЛЬФИДРИЛЬНЫЕ СОБИРАТЕЛИ, ИХ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МИНЕРАЛАМИ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Сульфидрильные собиратели относятся к ионогенным анион-активным реагентам. В состав их солидофильной группы входит остаток сероводорода — SH^- (называемый по аналогии с гидроксидом — сульфидрилом). Органические соединения, содержащие в своем составе сульфидрильную группу, могут образовывать производные, где водород сульфидрила замещен щелочным металлом (калием, натрием), легко отщепляющимся при диссоциации сульфидрильного собирателя на ионы в его водных растворах. Возникающая при отщеплении щелочного металла свободная связь у серы, входящей в состав аниона реагента, и является ответственной за химическую фиксацию (закрепление) аниона собирателя на катионах металла в кристаллической решетке минерала.

Сульфидрильные собиратели являются широко применяемыми и наиболее эффективными собирателями при флотации сульфидных и некоторых окисленных минералов цветных металлов. Высокое химическое сродство серы собирателя к тяжелым цветным металлам и соответствующие ему весьма низкие значения произведений растворимости соединений, образованных анионами сульфидрильных собирателей и катионами тяжелых цветных металлов (медь, свинец, цинк, никель, висмут и др.) хорошо объясняют высокую устойчивость адсорбционных слоев этих собирателей на минералах цветных металлов и

личаются они по длине и структуре своих углеводородных цепей. В связи с этим хорошие результаты достигаются часто при сочетании ксантогенатов с участием изопропилового ксантогената. Что же касается оптимального соотношения входящих в сочетания собирателей, то оно может быть установлено лишь в результате эксперимента. Второй пример (см. рис. 27) демонстрирует эффективность сочетаний для реагента с различными солидофильными группами — ксантогенатов и дитиофосфатов. В качестве дитиофосфата был выбран изопропилдитиофосфат, а ксантогенатов — этиловый и амиловый. Флотации, как и в первом примере, подвергался свинцовый блеск. Достигнутые

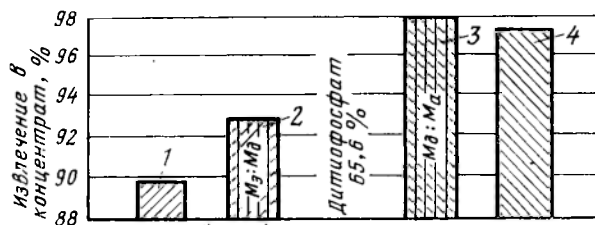


Рис. 27. Повышение эффективности флотации галенита (—150+43 мк) с применением сочетаний ксантогенатов с изопропилдитиофосфатом (по В. А. Глембоцкому и Г. М. Дмитриевой). Расход собирателя 100 г/т; соснового масла 40 г/т; $M_э$, $M_а$, $M_д$ — грамм-молекулы этилового и амилового ксантогенатов и дитиофосфата

1 — этиловый ксантогенат; 2 — смесь этилового ксантогената с дитиофосфатом; 3 — смесь амилового ксантогената с дитиофосфатом; 4 — амиловый ксантогенат

результаты интересны: один испытанный в опытах дитиофосфат по отношению к свинцовому блеску оказался весьма слабым собирателем (флотационное извлечение составило всего 65,6 %); несмотря на это, сочетание дитиофосфата с этиловым ксантогенатом позволило повысить извлечение минерала на 3 % (по сравнению с одним этиловым ксантогенатом, который показал извлечение около 90 %). Аналогичная картина наблюдалась и в случае сочетания с участием амилового ксантогената, но здесь эффективность сочетаний оказалась ниже, чем в первом случае.

Особенно значительный эффект показали сочетания бутилового ксантогената с олеатом натрия. Отличия между этими собирателями при этом значительнее, чем во всех остальных рассмотренных случаях. Олеат и ксантогенат принадлежат к разным классам анионных собирателей (олеат — оксигидрильный, а ксантогенат — сульфгидрильный собиратель). Кроме того, в углеводородном радикале бутилксантогената четыре атома углерода, а в олеате — семнадцать. При соотношении указанных собирателей 1:1 и расходе смеси 75 г/т извлечение галенита составило: одним ксантогенатом — около 50 %, с одним

технологические показатели флотации. Систематическое изучение этого вопроса, начатое советскими исследователями еще в начале 50-х годов [5, 8], показало, что применение сочетаний двух однотипных или разнотипных собирателей позволяет заметно увеличить извлечение минерала в пенный продукт, повысить скорость флотации, снизить расход реагентов по сравнению с применением каждого реагента в отдельности в тех же условиях. Самое интересное состоит здесь в том, что если применяется сочетание сильного и слабого собирателей, то показатели флотации могут оказаться более высокими, чем те, которые можно получить от одного сильного собирателя. Таким обра-

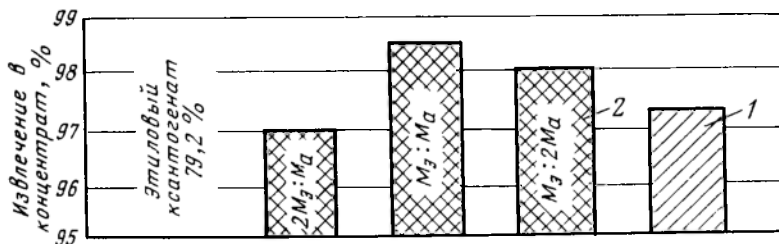


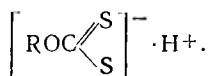
Рис. 26. Повышение эффективности флотации галенита ($-150+43$ мк) с применением сочетаний ксантогенатов (по В. А. Глембоцкому и Г. М. Дмитриевой). Расход ксантогенатов 50 г/т; соснового масла 40 г/т; M_3 и M_4 — соответственно грамм-молекулы этилового и амилового ксантогенатов;
1 — амиловый ксантогенат; 2 — смеси этилового и амилового ксантогенатов

зом, используя такое сочетание собирателей, мы как бы применяем новый реагент, отличный по своим свойствам от каждого из двух собирателей, входящих в состав сочетания. Преимущества сочетаний собирателей стали настолько очевидными, что они находят все более широкое применение в промышленности.

Эффективность сочетаний собирателей показана на рис. 26 и 27. Первый пример (рис. 26) относится к сочетаниям этилового и амилового ксантогенатов, имеющих одинаковые солидофильные группы, но углеводородные цепи различной длины. Как видно, сочетания этих ксантогенатов при флотации галенита дают более высокое извлечение, чем каждый ксантогенат в отдельности. Эффективность сочетаний зависит не только от того, какие собиратели входят в него, но и от их соотношения. Так, наиболее эффективным в данном случае оказалось соотношение 1:1. В двух случаях из трех сочетания этил- и амил-ксантогенатов оказались более сильными, чем один амиловый ксантогенат. Рассмотренный пример относится к сочетанию однотипных собирателей. Показано, что, как правило, сочетания таких собирателей дают тем больший эффект, чем сильнее от-

сильнее, чем четырехвалентный углерод по отношению к сере в ксантогенате. Ввиду этого энергия связи между фосфором и серой значительно больше, чем между углеродом и серой в ксантогенате. В соответствии с этим указанные в приведенных схемах связи серы с катионами кристаллической решетки минерала у дитиофосфата будут заметно слабее, чем у ксантогената. Этим объясняется повышенная растворимость и пониженное собирательное действие дитиофосфатов по сравнению с соответствующими ксантогенатами. По этим же причинам дитио-

фосфорные кислоты $\left[(\text{RO})_2\text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right]^- \cdot \text{H}^+$ значительно сильнее, чем ксантогеновые



На взаимодействие минералов с собирателем большое влияние оказывает концентрация последнего, влияющая на скорость формирования и плотность адсорбционного слоя, а тем самым и на результаты флотации. Конечные значения краевого угла смачивания и времени прилипания достигаются тем быстрее, чем короче углеводородная цепь собирателя и выше его концентрация. Для быстродействующих ионогенных собирателей эффективное использование обеспечивается при введении их непосредственно во флотационные камеры. В других случаях практикуют загрузку собирателя в измельчение или в устанавливаемые перед флотацией контактные чаны. Влияние температуры на взаимодействие минералов с собирателем не является значительным, хотя в отдельных случаях практикуют подогрев пульпы для ускорения процесса взаимодействия между ними.

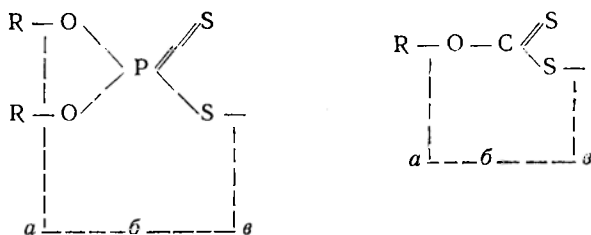
Согласно теории и практики флотации выработаны основные требования, которым должен удовлетворять реагент-собиратель. Для собирателей ионогенного типа, закрепляющихся на минерале путем химической адсорбции, эти требования следующие.

- 1) собиратель должен иметь гетерополярную структуру молекул;
- 2) солидофильная группа собирателя должна обеспечивать устойчивое и избирательное закрепление реагента на поверхности флотируемых минералов;
- 3) углеводородный радикал молекул собирателя должен иметь длину, достаточную для обеспечения необходимого гидрофобизационного эффекта;
- 4) собиратель должен быть по возможности нетоксичным (его применение должно обеспечивать выполнение санитарных норм), стабильным по составу, экономически доступным, достаточно хорошо растворяться в воде.

Совместное действие собирателей. Практика флотации показывает, что совместное применение двух (или большего числа) собирателей вместо одного из них может улучшить

атомов серы: в случае превращения моногидрокарбоната в дитиокарбонат (ксантогенат) сера замещает кислород, расположенный в непосредственной близости от места присоединения солидофильной группы к кристаллической решетке минерала, т. е. в зоне гидратных слоев, прилежащих к минеральной поверхности, тогда как при превращении дитиокарбоната в тритиокарбонат речь шла о замещении кислородного атома, расположенного у углеводородной цепи, т. е. дальше от поверхности минерала. Таким образом, замена кислорода серой в первом случае разрушает гидратные слои в их наиболее упорядоченной зоне, тогда как вхождение серы вместо кислорода, расположенного у углеводородной цепи, имеет своим результатом разрушение гидратных слоев, более удаленных от поверхности, а поэтому и менее упорядоченных. Ввиду этого положительное влияние на собирательное действие реагента во втором случае должно быть более слабым, чем в первом. Таким образом, введение серы вместо кислорода в карбонаты приводит к снижению гидратированности их солидофильной группы, повышает прочность закрепления гидрофобизирующего иона собирателя на минерале.

Существенное влияние на свойства собирателя оказывает строение центрального ядра солидофильной группы. Это можно четко продемонстрировать при сопоставлении двух типов анионных собирателей — ксантогенатов и дитиофосфатов:



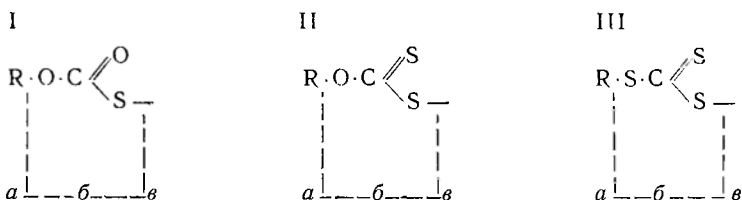
где a — углеводородный радикал; b — солидофильная группа; v — химическая связь солидофильной группы, которой она связывает анион собирателя с кристаллической решеткой минерала.

Сопоставление структур дитиофосфата и ксантогената, принадлежащих к одному и тому же классу сульфгидрильных собирателей, указывает на их значительное сходство, но различия в валентности фосфора и углерода приводят к существенным различиям в химических и физико-химических свойствах (по И. А. Каковскому).

Центральным ядром солидофильной группы у дитиофосфатов является фосфор, а у ксантогенатов — углерод. Будучи пятивалентным, фосфор смещает электронное облако серы по направлению к центру солидофильной группы дитиофосфата

находит свое подтверждение и в том, что различия в эффективности действия между ксантогенатами с неразветвленными и разветвленными цепями при сравнительно длинных цепях (например, с 4 или 5 звеньями CH_2) не являются значительными, особенно, если места разветвления расположены относительно далеко от поверхности минерала. Так обстоит дело с влиянием на эффективность собирательного действия разветвления цепей у собирателей. Что же касается собирателей, имеющих углеводородные цепи циклического строения, то они не имеют преимуществ по сравнению с реагентами с открытой цепью и не получили сколько-нибудь широкого применения.

Состав солидофильной группы также оказывает большое влияние на собирательное действие реагента: введение заместителей в химически активную солидофильную группу приводит к изменению энергии химической связи гидрофобизирующего иона собирателя с кристаллической решеткой минерала и тем влияет на собирательную силу реагента. В этом отношении показательно изменение собирательной способности ксантогената при переходе от монотиокарбоната к дитиокарбонату (ксантогенату) и от него к тритиокарбонату (по И. А. Каковскому). Ниже представлены структурные формулы этих трех реагентов:



где I — монотиокарбонат; II — дитиокарбонат; III — тритиокарбонат; при этом a — углеводородный радикал; b — солидофильная группа; v — связь солидофильной группы с катионом кристаллической решетки минерала.

Как видно, монотиокарбонат имеет в своем составе группу $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$, которая обладает большим сродством к воде. Соли монотиокарбоната образуют с ионами тяжелых металлов сравнительно хорошо растворимые соединения. Все это объясняет весьма слабое собирательное действие монотиокарбонатов. Вве-

дение в группу $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$ вместо кислорода серы резко усиливает собирательную способность, и ксантогенаты (дитиокарбонаты) являются уже весьма сильными собирателями. Превращение дитиокарбоната (ксантогената) в тритиокарбонат вследствие введения третьего атома серы вместо кислорода, связанного с радикалом, увеличивает собирательное действие ксантогената, но в значительно меньшей степени, чем при введении второго атома серы. Очевидно, здесь имеет значение положение

и амиловому (5) ксантогенату, т. е. при удлинении углеводородной цепи каждый раз на одно звено CH_2 . Из этих данных следует, что эффективность собирательного действия (приводящая к снижению расхода собирателя) возрастает с каждым новым звеном CH_2 , но чем дальше, тем в меньшей степени. Повидимому, это связано с тем, что разрушение гидратных слоев у поверхности минерала с внедрением в них собирателя тем сильнее сказывается на росте гидрофобизационного эффекта, чем на более близком расстоянии от минеральной поверхности разрушаются гидратные слои. У самой поверхности они наиболее

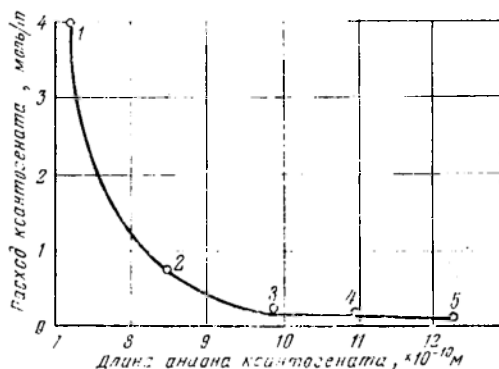


Рис. 25. Влияние длины анiona ксантогената на его расход, обеспечивающий извлечение 80 % галенита

лее структурно упорядочены (см. рис. 5) и поэтому их разрушение наиболее эффективно для флотации.

В-третьих, известно, что разветвленные углеводородные цепи тем слабее притягиваются друг к другу дисперсионными силами, чем они больше разветвлены и особенно по сравнению с цепями нормального строения. Если учесть это положение, то всякий собиратель с разветвленной цепью должен быть слабее собирателя с цепью нормального строения. Между тем практикой флотации это положение не подтверждается во всех случаях. Так, например, хорошо известно, что изопропиловый ксантогенат (т. е. собиратель с разветвленной цепью) почти всегда сильнее нормального пропилового. Очевидно, если цепь не обладает значительной длиной, но разветвлена, то она способна в большей степени деструктурировать гидратные слои, чем более длинная неразветвленная цепь. При этом важно, чтобы место разветвления цепи было близко от минеральной поверхности, где разрушение гидратного слоя должно быть наиболее полезным для флотации, так как вблизи поверхности минерала расположены наиболее структурированные гидратные слои. Это

Более подробное рассмотрение возможных причин повышения эффективности собирательного действия при удлинении углеводородных цепей показывает, что роль энергии дисперсионного притяжения здесь нельзя переоценивать. Для объяснения причин повышения гидрофобизационного эффекта с удлинением углеводородных цепей должны быть привлечены еще и другие соображения [5].

Во-первых, хорошо известно, что энергия дисперсионного притяжения резко снижается с увеличением расстояния между молекулами и, начиная с 0,5—1 нм, практически уже себя не проявляет. Между тем, если учесть параметры кристаллических решеток многих минералов и в соответствии с ними фактические расстояния между узлами решетки (например, катионами), являющимися центрами адсорбции собирателя, то даже при максимально возможной плотности адсорбционного слоя собирателя расстояния между соседними углеводородными цепями могут оказаться большими, чем 0,5—1 нм. Кроме того, вследствие энергетической неоднородности минеральной поверхности собиратель распределяется на ней крайне неравномерно и по этой причине на многих участках поверхности между соседними ионами собирателя в адсорбционном слое могут быть расстояния, превышающие дальноедействие дисперсионных сил 0,5—1 нм.

Во-вторых, если бы за повышение гидрофобизационного эффекта при удалении углеводородных цепей собирателя были бы ответственны только дисперсионные силы, то эффект гидрофобизации возрастал бы непрерывно и в равной степени с удлинением углеводородных цепей реагента на каждое звено CH_2 . Между тем фактически этого не наблюдается. Из рис. 25 следует, что для ксантогенатов при удлинении их анионов эффективность собирательного действия сначала возрастает резко, а затем — все в меньшей степени. На кривой, построенной нами по экспериментальным данным А. М. Годэна (рис. 25, точки на кривой), показано, как снижается расход ксантогената (обеспечивающий 80 % извлечения галенита) при переходе от метилового (1) к этиловому (2), пропиловому (3), бутиловому (4)

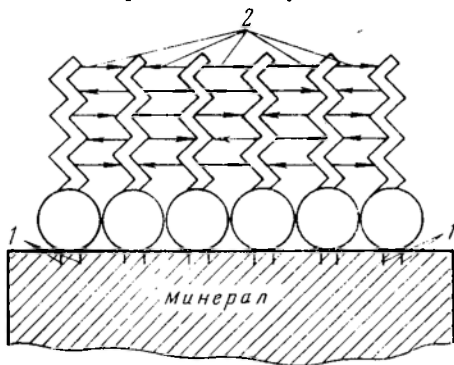


Рис. 24. Энергия химического взаимодействия (1) катионов кристаллической решетки минерала с полярными группами собирателя и дисперсионного взаимодействия (2) углеводородных цепей собирателя — в силовом изображении (по И. А. Каковскому)

Строение, состав собирателей и другие факторы, влияющие на их взаимодействие с минералами

Одной из важных особенностей собирателей является длина их молекулы, колеблющаяся от 0,5—0,7 нм (для низкомолекулярных ксантогенатов) до нескольких десятков ангстрем (карбоновые кислоты и мыла). Основная часть длины молекулы собирателей приходится на углеводородную цепь, в то время как солидофильная группа отличается относительно малой длиной, хотя ее ширина превосходит таковую у углеводородной цепи.

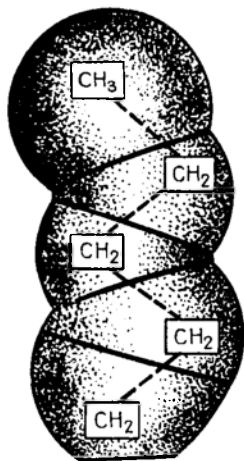


Рис. 23. Схема строения углеводородной цепи

Длина углеводородной цепи и ее структура оказывают весьма значительное влияние на гидрофобизирующее действие собирателя и поэтому заслуживают особого внимания. На рис. 23 показана схема строения углеводородной цепи в пространственном изображении. Каждое звено цепи (группа CH_2 или CH_3) удлиняет ее на 0,12 нм. Из физической химии известно, что с удлинением углеводородной цепи молекул органических соединений на одно звено CH_2 , растворимость их в воде снижается в среднем в 4,25 раза, что связано с энергией дисперсионного притяжения контактирующих (по длине) углеводородных цепей, возрастающего по мере удлинения этих цепей.

Опираясь на это положение, советские исследователи (особенно И. А. Каковский) объясняют усиление гидрофобизирующего эффекта при удлинении углеводородных цепей собирателей, являющихся гомологами, увеличением энергии дисперсионного притяжения между углеводородными цепями собирателя в адсорбционном слое (рис. 24). Таким образом, общая устойчивость адсорбционного слоя собирателя на минерале, определяющая эффект гидрофобизации, зависит не только от энергии химической связи солидофильных групп реагента с кристаллической решеткой, но и от энергии дисперсионного притяжения, возникающего в адсорбционном слое между углеводородными цепями молекул реагента. Установление этого положения, сделанного в четкой форме впервые нашими учеными (И. А. Каковским и другими [17]), имеет принципиальное значение в теории флотации. Следовательно, чем длиннее углеводородные цепи молекул собирателя и значительнее энергия дисперсионного притяжения между ними, тем устойчивее по отношению к воде адсорбционный слой собирателя на минерале и выше гидрофобизационный эффект.

Еще сильнее на эту скорость влияет концентрация собирателя. Так, повышение концентрации собирателя в два раза для частиц крупностью —250+150 мкм привело к ускорению формирования адсорбционного слоя в $15 \cdot 10^3$ раз.

Следовательно, если создать высокую концентрацию собирателя для крупных частиц и умеренную для мелких, можно значительно интенсифицировать процесс флотации. Такой метод разработан [7] и получил практическую реализацию. Применение этого метода, названного методом отдельного кондиционирования, позволяет заметно улучшить все основные показатели флотации при одновременном снижении расхода собирателя.

Приведенные данные показывают, насколько значительна зависимость скорости взаимодействия минеральных частиц с собирателем от крупности частиц и концентрации реагента. Однако активность частиц минерала одинаковой крупности также может отличаться у разных частиц. Если считать, что достаточно подготовленные к флотации воздействием собирателя частицы практически сразу же переходят в пену, то по результатам флотации можно косвенно судить о времени взаимодействия минеральных частиц к собирателю. Наши опыты показали, что при взаимодействии относительно малоокисленного галенита крупностью —100+ +74 мкм с этиловым ксантогенатом (при расходе 5—7 г/т) за первую секунду флотации успевает прореагировать и перейти в пену 5 % всех присутствующих в пульпе частиц, а через 20 с после начала процесса в пену переходит уже около 40 % всех частиц.

Эти различия в хемосорбционной активности минеральных частиц одинаковой (или близкой) крупности проявляются тем отчетливее, чем ниже концентрация собирателя. При концентрациях собирателя, типичных для практики, количество минеральных частиц, проявляющее весьма высокую, так же как и весьма низкую активности, сравнительно невелико. Если же учесть полидисперсный характер минеральных частиц обычной флотационной пульпы и наличие не только высокоактивных, но и малоактивных частиц в каждом классе крупности, необходимость учета этих частиц станет очевидной. В разработке методов повышения адсорбционной и флотационной активности малоактивных частиц заложены большие возможности интенсификации флотационного процесса; эта проблема еще ждет своего разрешения. Большие возможности интенсификации флотации заложены, в частности, в методе отдельного кондиционирования крупнозернистой и тонкозернистой частей пульпы с последующей их объединенной флотацией. Важным здесь (как и в других случаях) является правильное использование такого важного фактора, как концентрация собирателя.

Результаты флотации заметно улучшаются в случае более равномерного распределения собирателя на поверхности (при одной и той же плотности покрытия флотационные результаты будут выше там, где реагент распределен более равномерно).

Скорость взаимодействия минералов с собирателем зависит от природы, состава и состояния поверхности минерала, а также от концентрации собирателя, его химических и структурных особенностей.

Неионогенные собиратели, труднорастворимые и труднодиспергируемые в воде, взаимодействуют с поверхностью минеральных частиц в виде капелек, и процесс взаимодействия протекает довольно медленно. Напротив, ионогенные собиратели взаимодействуют значительно быстрее, и процесс взаимодействия завершается обычно через 1—3 мин. Эти данные являются средними, так как скорость взаимодействия зависит от многих факторов. Как правило, чем длиннее углеводородный радикал собирателя, тем медленнее он взаимодействует с минералом.

На активных участках поверхности минералов адсорбционное покрытие образуется практически мгновенно, но затем процесс значительно замедляется по мере перехода к малоактивным участкам.

Из наших работ следует [5, 7], что практически интересно знать не столько непосредственное (абсолютное) значение скорости взаимодействия собирателя с минералами в тех или иных условиях, сколько время, необходимое для формирования адсорбционного слоя такой плотности, которая уже достаточна для обеспечения флотации минеральных частиц данной крупности. Такую плотность целесообразно назвать критической. Продолжительность действия собирателя, обеспечивающая формирование адсорбционного слоя критической плотности, можно определить экспериментально по изменению скорости прилипания воздушного пузырька к минеральным частицам, устанавливаемому на контактном приборе [5, 8].

Как установлено в работах М. А. Эйгелеса [49], флотация может происходить в тех случаях, когда время прилипания пузырька к минеральным частицам не превышает в среднем 5—8 мс. Под временем прилипания (индукции) понимают то минимальное время контакта пузырька и минеральной частицы, в результате которого они прилипают друг к другу. Зависимость скорости формирования адсорбционного слоя критической плотности от крупности минеральных частиц весьма значительна. Так, например, по нашим данным, время, необходимое для образования такого слоя бутиловым скантогенатом (при концентрации последнего в $0,75 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л) для частиц галенита крупностью около 100 мкм составляет 15 с, для частиц крупностью —250 + 150 мкм — оно в 12 раз больше.

у церуссита PbCO_3 из-за наличия в нем сильно гидратируемого аниона CO_3^{2-} , связь аниона ксантогената и его солидофильной группы с катионами минерала, по-видимому, будет ослаблена по сравнению с галенитом.

А. М. Годэн показал аналогично этому, что связь ксантогенат-иона на малахите $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ значительно слабее, чем на халькозине Cu_2S . Вообще же устойчивость закрепления анионов ксантогената на поверхности многих минералов весьма значительна и они могут быть вытеснены с минеральной поверхности лишь немногими анионами (например, OH^-) при условии их достаточно высокой концентрации.

Вследствие неоднородности поверхности минералов ионы собирателя на различных участках закрепляются с разной устойчивостью. Устойчивость закрепления ионов собирателя зависит также и от длины его углеводородных цепей, как это будет показано ниже.

Плотность адсорбционного слоя собирателя на минерале и ее влияние на флотацию

Под плотностью адсорбционного слоя реагента на минерале имеют в виду количество закрепившегося реагента, приходящееся на 1 см^2 минеральной поверхности. Для удобства сопоставления часто пользуются представлением о так называемом условном мономолекулярном слое, когда вся поверхность минерала занята ионами (молекулами) реагента, а сам слой является мономолекулярным. Этот случай отвечает плотности слоя, равной 100 %. Фактически картина распределения реагента на поверхности минерала, как мы видели, будет иной: отдельные участки совершенно свободны от реагента, другие — покрыты адсорбционными слоями разной толщины (см. рис. 12 и 13). Исследования показали, что во многих случаях для эффективной флотации достаточно иметь плотность слоя намного меньше сплошного мономолекулярного покрытия. По данным А. М. Годэна и других, например, следует, что при флотации халькозина амиловым ксантогенатом достаточно иметь плотность, равную 14—15 % условного монослоя, а для флотации кварца катионным собирателем додециламином плотность может составлять всего лишь 5 %.

При невысокой плотности адсорбционного слоя увеличение загрузки собирателя не только повышает плотность, но и улучшает флотацию. Однако довольно скоро, когда плотность достигнет оптимального значения, ее дальнейшее повышение (с увеличением расхода реагента) уже не улучшает результатов флотации.

Как будет показано ниже, важное значение для флотации имеет не только плотность покрытия минерала собирателем, но и степень равномерности его распределения по поверхности.

чины его отношения n_e/n_p , т. е. от отношения концентраций свободных электронов n_e и дырок n_p . Понятно, что от величин n_e и n_p будут зависеть направление и интенсивность электронных переходов между собирателем и минералом. Так как при закреплении анионного собирателя электроны должны переходить от его анионов к минералу, то ясно, что высокая концентрация свободных электронов в минерале будет препятствовать этому переходу, а высокая концентрация дырок n_p , наоборот, будет облегчать такой переход. Чем меньше величина этого отношения n_e/n_p и, следовательно, выше концентрация дырок (или чем меньше концентрация свободных электронов) у минерала, тем выше его активность по отношению к анионному собирателю и выше результаты флотации. Так, например, при уменьшении отношения n_e/n_p у галенита одного из отечественных месторождений от 1,300 до 0,523 адсорбция бутилового ксантогената увеличилась в пять раз, а извлечение в пенный продукт — с 60,5 до 80,4 %.

Введением в жидкую фазу пульпы восстановителей или окислителей можно добиться значительного изменения величин n_e , n_p и E_F (уровень Ферми) и тем вызвать повышение или понижение активности поверхности минерала и соответствующего изменения его флотируемости. Так, например, после обработки халькопирита окислителем (1,5 %-ный раствор H_2O_2) отношение n_e/n_p и величина уровня Ферми уменьшились соответственно с 1,67 и 0,439 эВ до 1,60 и 0,428 эВ, что привело к повышению флотационного извлечения минерала с 71,5 до 77 %. Напротив, после обработки того же минерала восстановителем (5 %-ный раствор пирогаллола) отношение n_e/n_p и величина уровня Ферми изменились соответственно до 3,30 и 0,510 эВ, а флотационное извлечение снизилось с 71,5 до 67 %.

Воздействие излучений (например, гамма-излучений, или фотонного излучения) также может привести у полупроводниковых минералов в одних случаях к уменьшению, а в других случаях — к повышению отношения n_e/n_p и соответствующему изменению активности поверхности минерала и его флотационных свойств [45, 47].

Все это открывает новые пути интенсификации флотационного процесса и расширяет наши представления о ходе и результатах взаимодействия флотационных реагентов с минералами.

Устойчивость закрепления собирателей на минерале определяется в значительной степени величиной энергии связи солидофильной группы реагента с кристаллической решеткой минерала. Вместе с тем показано, что устойчивость закрепления собирателя на минералах с одинаковым катионом и разными анионами различна. Так, например, устойчивость закрепления аниона ксантогената на церуссите $PbCO_3$ ниже, чем на галените PbS . Ввиду большого удельного значения ионной связи

ных и весьма низкую растворимость ксантогенатов тяжелых металлов в воде.

Активность минеральной поверхности зависит и от преобладающего вида химической связи в решетке минерала. Так, например, сульфиды, окисляясь, увеличивают удельный вес ионной связи в решетке; это резко усиливает их взаимодействие с водой и снижает закрепление анионных собирателей. Чем прочнее связана поверхность минерала с водой, тем труднее идет закрепление анионов собирателя на минерале. Высокая активность к диполям воды у минералов с кислородсодержащими ионами (карбонаты, сульфаты и др.) является одной из причин низкой природной флотуемости этих минералов по сравнению с соответствующими им сульфидами. С другой стороны, незначительное окисление сульфида является необходимым условием его успешной флотации ксантогенатами.

Взаимодействие минерала с ионами жидкой фазы пульпы, приводящее к вхождению в их решетку этих ионов, может значительно изменить в ту или иную сторону активность их поверхности к собирателю (например, вхождение ионов меди в решетку цинковой обманки, повышающее ее способность закреплять ксантогенат).

Изоморфные примеси, присущие в той или иной мере всем минералам, изменяют их состав в зависимости от условий генезиса минералов [5], что приводит и к соответствующему изменению активности их поверхности по отношению к собирателю. В зависимости от состава и условий образования минерала ему присущи те или иные виды дефектов кристаллической решетки, что также влияет на активность минеральной поверхности. По всем этим причинам, один и тот же минерал из разных месторождений (или даже из разных участков одного месторождения) может обладать различной активностью к собирателю и различными флотационными свойствами.

Как было показано, весьма важное значение при оценке адсорбционной активности минералов имеет учет его полупроводниковых свойств и в связи с ними — учет значения уровня Ферми (см. стр. 41), определяющего химический потенциал электронов. В зависимости от значения уровня Ферми будет иметь место то или иное направление электронных переходов между жидкой фазой пульпы (реагента) и минералом. Если минерал характеризуется относительно низким положением уровня Ферми (см. стр. 41), создаются благоприятные условия для перехода электронов от аниона собирателя к минералу и анионы будут активно закрепляться на нем. Чем выше значение уровня Ферми у минерала (по сравнению с жидкой фазой), тем эти условия будут становиться все менее благоприятными. В тех же направлениях будут изменяться и результаты флотации. Аналогично этому результаты флотации и активность минерала к собирателю будет изменяться в зависимости от вели-

ствующими произведениями растворимости поверхностных соединений.

Во-вторых, сторонники химической теории флотации все взаимодействия реагентов с минералами считали химическими. Между тем известно, что наряду с химическими во флотации должны учитываться и взаимодействия на основе физической адсорбции.

Более того, один и тот же собиратель может на одних участках поверхности минерала закрепляться химически, а на других физически. В-третьих, известны экспериментально установленные случаи закрепления реагента-собираателя, когда произведение растворимости продукта взаимодействия собирателя с минералом выше (а не ниже, как того требует химическая теория флотации), чем у самого минерала. Ранее уже были показаны и рассмотрены многообразные формы закрепления реагентов, характерные для флотации, и роль химических взаимодействий при этом. Конечно, роль растворимости и химических процессов во взаимодействии собирателей с минералами имеет важнейшее первостепенное значение, но при учете химизма необходимо иметь в виду, что общая его картина может быть значительно богаче и сложнее и она не может быть сведена к какой-нибудь одной схеме, как это представляли себе сторонники химической теории флотации. Иначе, при рассмотрении особенностей взаимодействия минералов на примерах отдельных типов собирателей, это будет показано более конкретно.

Рассмотрим теперь некоторые отдельные особенности процесса гидрофобизации и факторы, влияющие на ход этого процесса, с учетом механизма взаимодействия собирателей с минералами.

Активность поверхности минерала по отношению к реагентам-собираателям. Способность минерала взаимодействовать с собирателем и адсорбировать его оказывает прямое влияние на конечные результаты флотации. При хемосорбции анионного собирателя между его аннонами и катионами минерала возникает химическая связь, энергия которой в известной степени характеризует активность минеральной поверхности. Величина энергии связи определяет и прочность закрепления иона собирателя на минерале. Величина этой энергии в свою очередь может косвенно (т. е. потому, что растворимости объемных и поверхностных соединений могут быть различными) определяться произведением растворимости объемного соединения, образующегося из аниона собирателя и катиона минерала. Минералы с щелочноземельными катионами (кальцит, барит и др.) практически не закрепляют таких собирателей, как ксантогенаты, а минералы с катионами тяжелых металлов (PbS , FeS_2 , CuS и др.), напротив, хорошо закрепляют ксантогенаты. Эти особенности ксантогенатов становятся понятными, если учесть высокую растворимость ксантогенатов щелочноземель-

флотируют минералы с катионами в виде тяжелых цветных металлов (Pb, Cu, Ni, Fe и др.) и совершенно не флотируют минералы с щелочноземельными катионами (Ca, Ba, Sr, Mg), не является случайным. Хорошо известно, что ионы ксантогенатов образуют с ионами тяжелых цветных металлов весьма гидрофобные и труднорастворимые соединения, в то время как ксантогенаты кальция, бария, стронция и магния хорошо растворимы в воде. С учетом этого обстоятельства становится понятным, почему минералы, имеющие в своем составе катионы свинца, меди, никеля, закрепляют на своей поверхности ионы ксантогената и флотируются этими реагентами, а с минералами, имеющими щелочноземельные катионы (кальцит, барит и т. п.), ксантогенаты не взаимодействуют и поэтому не являются для них собирателями.

Учет растворимости в цианиде ксантогенатов цинка, меди и других металлов хорошо объясняет подавляющее действие цианидов на цинковые и медные минералы и отсутствие такого их действия на минералы свинца. Можно было бы привести немало и других примеров, иллюстрирующих плодотворность и необходимость учета растворимости и произведений растворимости при рассмотрении взаимодействий минералов с реагентами при флотации. Однако, как показывают работы многих исследователей, основные положения химической теории флотации не могут быть абсолютизированы и приняты безоговорочно. Во-первых, эта теория не учитывает принципиальных различий, существующих между поверхностными и объемными химическими соединениями. Между тем закрепление собирателя может привести к образованию как монослойного хемосорбционного покрытия в форме поверхностного химического соединения, так и многослойного, возникающего при переходе хемосорбции в гетерогенную химическую реакцию, с образованием трехмерного (объемного) соединения на поверхности минерала. Происходящая первоначально хемосорбция затем нередко переходит в гетерогенную химическую реакцию.

Если величина произведения растворимости объемного соединения, учитывающая стехиометрическую, совершенно определенную формулу этого соединения, имеет точно установленную величину, то этого нельзя сказать о поверхностных химических соединениях: как известно, эти соединения по самой своей природе и сущности не могут характеризоваться определенной стехиометрической формулой, обычной для объемных соединений. По этой причине для поверхностных соединений нельзя математически выразить величину произведения растворимости, как это делается для обычных объемных соединений. В химической же теории флотации не делается различий между поверхностными и объемными соединениями и ставится знак равенства между существующими реально произведениями растворимости объемных соединений и фактически не суще-

может произойти, когда другие участки еще свободны от собирателя. Очевидно, образование второго и других последующих слоев реагента на определенных участках поверхности является энергетически более выгодным, чем возникновение мономолекулярного покрытия на других участках (в силу неоднородности поверхности минерала). Первый слой химически закрепляющегося собирателя ориентирован углеводородными концами в водную фазу (см. рис. 22). Переход однослойного покрытия в многослойное (полислойное) означает переход хемосорбции в гетерогенную химическую реакцию. Детали этого перехода и структура полислойных покрытий еще не изучены.

Образование, состав и структура сорбционных покрытий минерала собирателями сульфидрильного и оксигидрильного типов имеет свои специфические особенности, рассматриваемые ниже. Здесь же этот вопрос пока рассмотрен в общем виде.

На первых этапах развития теории флотации решающее значение при рассмотрении процессов взаимодействия ионогенных собирателей с минералами придавалось величинам произведений растворимости как минералов, так и продуктов их взаимодействия с собирателем, образующихся на минеральной поверхности. При этом считалось, что закрепление (фиксация) собирателя на минерале есть химическая реакция, которая может происходить лишь в тех случаях, если произведение растворимости продукта этой реакции меньше, чем произведение растворимости самого минерала.

Так, например, считалось, что если ионы ксантогената закрепляются на поверхности галенита PbS , взаимодействуя с катионами свинца, то это может происходить лишь при том условии, если образующийся при этом взаимодействии ксантогенат свинца будет иметь произведение растворимости меньше такового для самого минерала, т. е. для PbS . Особенно подробно с этих позиций рассматривалось взаимодействие ксантогенатов с сульфидными минералами. Эти теоретические взгляды усиленно развивались на протяжении длительного времени группой американских ученых во главе с проф. А. Ф. Таггартом, и на основе их работ возникла так называемая «химическая теория флотации».

Для своего времени эта теория была весьма прогрессивной и указала пути для создания научно обоснованных взглядов на важнейшую для флотации область взаимодействия минералов с реагентами. Большой заслугой этих ученых было также привлечение внимания исследователей к химии флотации, являющейся одной из главных сторон этого процесса.

Растворимость и произведение растворимости (или произведение активности) минералов и продуктов их взаимодействия с реагентами действительно имеют весьма важное значение при флотации и должны всегда учитываться во флотационных исследованиях. Так, например, то, что ксантогенаты прекрасно

гидрофобизирующих ионов реагента в зону гидратных слоев, ослаблению и деструктированию последних и образованию мономолекулярного хемосорбционного слоя, углеводородные цепи которого обращены в водную фазу. Именно такая структура этого слоя обуславливает гидрофобизацию минерала (рис. 22). Ввиду энергетической неоднородности поверхности минерала некоторые участки поверхности могут остаться не покрытыми адсорбционным слоем, на других образуется указанный выше мономолекулярный хемосорбционный слой, а на некоторых участках в результате перехода химической адсорбции в гетерогенную реакцию может образоваться и полислоиное покрытие.

Выше уже указывалось, что хемосорбция и образование химической связи солидофильной группы собирателя с определенным узлом кристаллической решетки минерала связаны с электронными переходами, совершающимися между ними. В случае анионного собирателя электроны переходят от аниона реагента к минералу, а в случае катионного — от минерала к катиону реагента. Вероятность таких переходов зависит не только от значения уровня Ферми (химического потенциала электронов), но также и от концентрации того или иного вида дефектов решетки минерала.

Если в результате закрепления собирателя на минерале он становится гидрофобнее, то это означает, что разность полярностей на разделе фаз вода — минерал и уровень свободной поверхностной энергии этого раздела фаз повысились на какую-то величину A . Однако вследствие хемосорбции и образования химической связи между минералом и собирателем свободные ненасыщенные связи на поверхности минерала погашаются и благодаря этому имеет место одновременно снижение уровня свободной энергии системы на величину B . В соответствии со вторым принципом термодинамики закрепление собирателя в этом случае может произойти лишь при условии, если $B > A$, т. е. если в конечном результате свободная энергия системы понизится. Понятно, что чем больше разность $(B - A)$, тем выше вероятность и устойчивость (прочность) закрепления собирателей на минерале. Исследования показали возможность образования на поверхности минералов молекулярного, двойного и еще большего по толщине адсорбционного слоя, причем образование второго слоя на одних участках поверхности

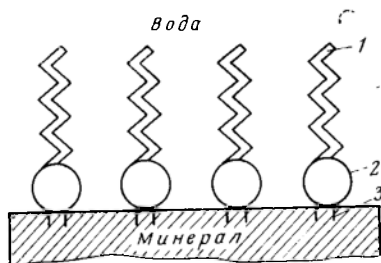


Рис. 22. Адсорбционный слой анионного собирателя на поверхности минерала:

1 — углеводородный радикал; 2 — солидофильная группа; 3 — связи солидофильной группы с решеткой

тор поверхностного натяжения $\delta_{1,2}$, поворачиваясь, описывает изменяющийся по величине угол Θ . Во втором случае изменение объема пузырька сопровождается перемещением трехфазного периметра смачивания по поверхности минерала, так что вектор $\sigma_{1,2}$, перемещаясь, остается параллельным самому себе, а угол Θ не изменяется, что соответствует предельно гидрофиллизованной и сильно гидратированной поверхности галенита.

Существенным показателем степени гидрофобизации минеральной поверхности является величина времени прилипания, т. е. продолжительности контакта пузырька с поверхностью минерала, при котором обеспечивается их прилипание. При контакте в большем времени прилипания, тем более происходит прилипание воздушного пузырька к минералу. Время прилипания на современных аппаратах (например, конструкции В. А. Глембоцкого) можно измерить с точностью до 0,001 с. Снижение времени прилипания (или повышение скорости прилипания), достигаемое в результате действия собирателя, является показателем эффективности последнего. Во многих случаях благодаря гидрофобизации скорость прилипания возрастает в сотни и тысячи раз.

Прилипание пузырька к поверхности минерала происходит в любом случае, если величина краевого угла смачивания невелика, но более нуля. При малых краевых углах ввиду значительной гидратированности поверхности минерала время прилипания столь значительно, что флотация практически невозможна. Для осуществления флотации необходима такая гидрофобизация поверхности минерала, при которой время прилипания не превышает 8—10 мс (в среднем).

В результате гидрофобизации достигается не только закрепление трехфазного периметра смачивания и резкое увеличение скорости прилипания пузырьков воздуха к минералу, но и значительное увеличение прочности прилипания. Так, например, в результате обработки частиц галенита этиловым ксантогенатом при его концентрации 5,5 мг/л (или при 20 г/т) прочность прилипания увеличилась более чем в 6 раз (по данным О. С. Богданова и других).

Механизм взаимодействия ионогенных собирателей с минералами. Каждая группа собирателей в зависимости от состава и свойств их солидофильной группы имеет определенные, присущие только ей особенности взаимодействия с минералами. Однако сначала целесообразно рассмотреть некоторые положения, общие для всех ионогенных собирателей, характеризующие механизм их закрепления на минералах.

Конечная цель воздействия собирателя на минерал — гидрофобизация его поверхности. Возникновение химической связи солидофильной группы анионного собирателя с катионом минерала (или соответственно, катионного собирателя с анионом минерала, или поверхностной пленки) приводит к внедрению

на катионе минерала осуществляется за счет перехода электронов от анионов собирателей к катионам минерала.

В случаях химического закрепления катионных собирателей они присоединяются к анионам минерала, и электроны переходят от минерала к катиону собирателя. Все то, что здесь говорилось о солидофильной группе анионных собирателей, относится и к катионным реагентам, но гидрофобизирующим ионом последних являются катионы.

Гидрофобизация как процесс снижения гидратируемости поверхности минерала. Наиболее важной особенностью процесса гидрофобизации является закрепление аполярной молекулы или

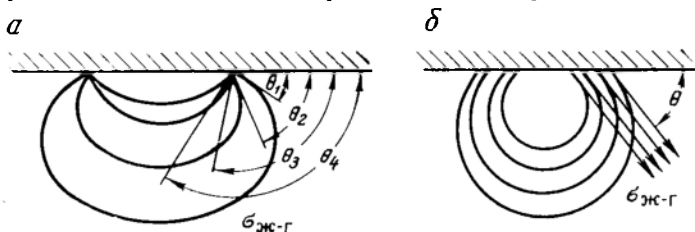


Рис. 21. Опыты с отсасыванием воздуха из пузырька, закрепившегося на минеральной поверхности (по П. А. Ребиндеру):

а — с жестким закреплением трехфазного периметра смачивания, благодаря гидрофобизации поверхности (галенита) собирателем (ксантигенатом); б — при отсутствии закрепления трехфазного периметра смачивания ввиду значительной гидрофильности минеральной поверхности (PbS), обработанной бихроматом калия

гидрофобизирующего иона собирателя на поверхности минерала, приводящее к их внедрению в зону гидратных слоев минерала. Это нарушает сплошность гидратных слоев, разрывает и ослабляет связи между диполями воды в гидратном слое и тем снижает гидратированность поверхности минерала, сообщая ему гидрофобность.

Таким образом, сорбция собирателя на поверхности минерала приводит к замене связей минерала с диполями воды более устойчивыми, прочными и энергетически выгодными связями минерала с ионами или молекулами реагента.

Одним из важных проявлений возрастания гидрофобности поверхности минерала является увеличение гистерезиса смачивания, характеризующего эффективность действия собирателя. При этом происходит как бы закрепление трехфазного периметра смачивания на поверхности минерала. На рис. 21 показаны схематически результаты опытов П. А. Ребиндера с отсасыванием воздуха из воздушного пузырька, помещенного под поверхность галенита, обработанного анионным собирателем (ксантигенатом) и регулятором подавляющего действия (бихроматом калия). В первом случае при отсасывании воздуха из пузырька уменьшение его объема не сопровождается изменением положения трехфазного периметра смачивания, и век-

рис. 20, реагенты-собиратели можно разделить на две большие группы: ионогенные (диссоциирующие на ионы) и неионогенные (не диссоциирующие на ионы). Если ионогенные собиратели взаимодействуют с минералами преимущественно на основе химической адсорбции, то неионогенные закрепляются на минеральных частицах на основе физической адсорб-

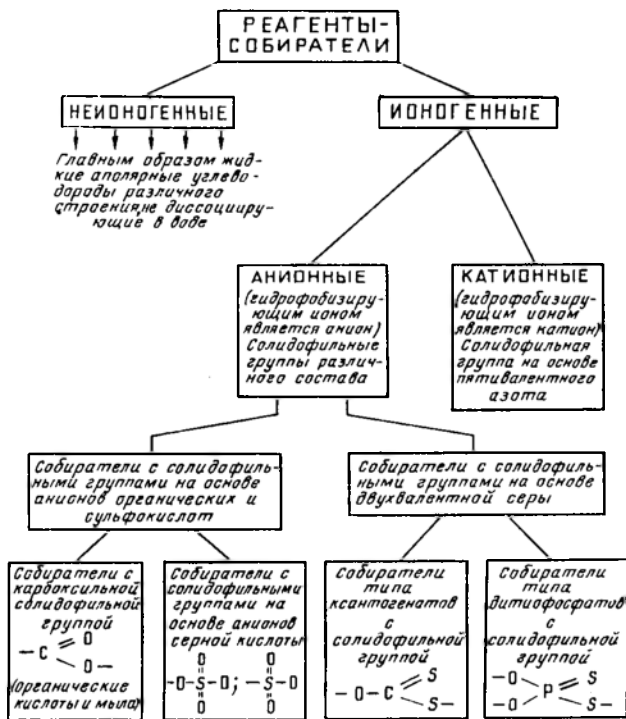
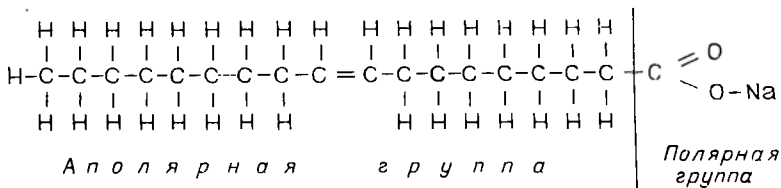


Рис. 20. Схема классификации флотационных реагентов-собирателей

ции и адгезии, т. е. в результате межмолекулярного притяжения, осуществляемого силами Ван-дер-Ваальса. В свою очередь, ионогенные собиратели принято делить на анионные и катионные в зависимости от того, какой вид ионов (анионы или катионы) закрепляется на минерале и вызывает его гидрофобизацию. Наиболее широкое применение получили ионогенные и особенно анионные собиратели. Они, в свою очередь, разделяются в зависимости от состава своей солидофильной группы на сульфгидрильные (на основе двухвалентной серы) и оксигидрильные (на основе анионов органических и сульфокислот). Закрепление аниона собирателя

Основные понятия и классификация собирателей. Реагенты-собиратели представляют собой органические соединения, применяемые при флотации для гидрофобизации минералов, достигаемой в результате закрепления молекул или ионов собирателя на их поверхности. Назначение гидрофобизации — снизить до минимума смачиваемость минералов водой, т. е. сделать их гидрофобными.



Для большинства собирателей характерна сложная асимметричная структура молекулы, состоящей из двух частей, отличных по своим физико-химическим и химическим свойствам,— аполлярной и полярной.

66

флотацию вследствие закрытия первоначальной поверхности минерала, что затрудняет или вовсе прекращает доступ того или иного реагента к поверхности минерала.

Образование пленки на поверхности минерала термодинамически определяется тем, что зародышу новой кристаллической твердой фазы всегда легче возникнуть на границе раздела, чем в объеме раствора.

Неоднородность поверхности минерала оказывает влияние на образование пленок. Опыты показывают, что в ряде случаев образование нерастворимых продуктов реакции на твердой поверхности происходит не сплошным слоем, а сначала в немногих определенных точках, откуда оно может распространяться по всей поверхности. По мере образования пленки на поверхности минерала диффузия реагента из раствора к поверхности твердого тела затрудняется. Поэтому (а также в связи со снижением концентрации реагента в пульпе) скорость образования пленки постепенно снижается вплоть до полного прекращения этого процесса. Если же пленка образуется без непосредственного участия вещества минерала, то закрытие поверхности пленкой не препятствует дальнейшему ее образованию.

Исследования процесса образования пленки показывают, что его скорость зависит от концентрации реагента в растворе, концентрации минерального вещества в диффузионном слое и от скорости их взаимодействия.

Повышение температуры и перемешивание пульпы увеличивают скорость образования пленок. При недостаточно прочном закреплении пленки на поверхности минерала перемешивание оказывает отрицательное влияние на процесс, так как при этом происходит отслаивание пленки от поверхности минерала.

Устойчивость пленки к механическим воздействиям, а также прочность прикрепления пленки к минеральной поверхности необходимы при гидрофобизации поверхности минералов и в других случаях, обеспечивающих проведение их селективной флотации.

Прочность пленки зависит от ее плотности и структурного отношения к кристаллической решетке минерала, на поверхности которого она возникает. Как показывают опыты Руайе, максимальная прочность связи пленки с поверхностью минерала достигается при близком совпадении величин двух, а еще лучше трех параметров кристаллической решетки минерала и вещества, образующего пленку. В этом случае в месте стыка пленки и минерала образуется твердый раствор, и пленка таким образом структурно связывается с минеральным веществом. Значительно слабее удерживаются пленки, структурно не связанные с минералом (простое налипание из объема раствора).

Процесс образования поверхностных соединений, являющийся по своей природе химической адсорбцией, характеризуется обычно высокой избирательностью и специфичностью, прочностью закрепления соответствующих атомов или ионов на поверхности твердой фазы и необратимостью. Возникающие на поверхности соединения образуют мономолекулярный слой, однако при переходе хемосорбции в гетерогенную химическую реакцию на отдельных участках поверхности твердой фазы могут возникать в определенных условиях и мозаично расположенные многослойные образования. Структура этих многослойных соединений сложна и пока еще мало изучена, хотя первый слой должен быть ориентирован для ионогенного типа собирателя углеводородными цепями наружу, поскольку только в этом случае может быть объяснена имеющая место гидрофобизация минерала.

§ 6. ПЛЕНКИ КАК ОДНА ИЗ ФОРМ ЗАКРЕПЛЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ И ВОЗДУШНЫХ ПУЗЫРЬКОВ

В процессе взаимодействия минералов с реагентами при флотации в отдельных случаях наблюдается образование пленок различного состава на поверхности частиц минералов. Толщина такой пленки иногда бывает настолько значительна, что ее образование на поверхности минерала можно наблюдать визуально. Так, в результате взаимодействия сернистого натрия с церусситом или малахитом их первоначальная окраска резко изменяется и темнеет. Интенсивность потемнения зависит от концентрации раствора сернистого натрия и от продолжительности его воздействия на минералы. Анализ образовавшихся пленок показывает, что они представляют собой сульфид свинца PbS (при церуссите) и сульфид меди CuS (при малахите). В основе образования подобных пленок лежит гетерогенная химическая реакция. Эти пленки можно механически отделить от основной массы минерала (например, соскабливанием), обнажая свежую поверхность минерала с присущей ему первоначальной окраской.

Таким образом, пленка является трехмерным (объемным) новообразованием на поверхности минерала. Она представляет собой самостоятельную фазу и может существовать отдельно от минерала. В этом состоит принципиальное отличие пленки от поверхностного соединения. Значение пленок во флотации определяется тем, что их возникновение на поверхности минерала изменяет его состав и флотационные свойства. В одних случаях образование пленки создает благоприятные условия для последующего взаимодействия минерала (через его пленку) с необходимым реагентом, в других—образование пленки ухудшает

зации в хемосорбционном слое сильно снижена по сравнению с теплотой активации химических реакций в объеме; еще значительнее снижение теплоты активации для самого процесса хемосорбции. Все это ограничивает использование различных констант, характеризующих те или иные объемные реакции для каких-либо количественных построений, относящихся к образованию поверхностных соединений, если хемосорбция не переходит в гетерогенную химическую реакцию. Они могут быть использованы лишь для суждений качественного характера. Так, например, вопрос о применимости закона действующих масс к процессам образования поверхностных соединений является весьма сложным и еще не решен окончательно. Положительное решение этого вопроса трудно согласовать с многими указанными здесь особенностями поверхностных соединений по сравнению с соединениями в объеме (отсутствие стехиометрии у поверхностных соединений и др.). По-видимому, с большей вероятностью о применимости закона действующих масс можно говорить по отношению к тем случаям, когда образование соединений на поверхности может в дальнейшем распространяться в глубь объема твердой фазы, в результате чего образованное соединение уже может трактоваться как объемное. В связи с этим следует иметь в виду часто наблюдающийся при флотации переход хемосорбции в гетерогенную химическую реакцию.

Следовательно, нельзя во всех случаях отождествлять процессы образования объемных и поверхностных соединений и тем более сами эти соединения. Теория взаимодействия реагентов с минералами, развитая Таггартом и другими учеными, не смогла преодолеть теоретических трудностей, возникших на основе подобного отождествления.

Следует отметить, что в 30-х годах, когда были сформулированы основные положения этой теории, она сыграла, несомненно, положительную роль, пробудив у обогатителей интерес к химической стороне флотационного процесса и стимулировав многие работы в этом направлении.

Согласно прежним взглядам ученых, закрепление реагента на поверхности минерала определялось во всех случаях лишь произведением растворимости, точнее, произведением активности образующегося при закреплении соединения, причем произведение растворимости последнего должно быть ниже, чем произведение растворимости самого минерала. Однако экспериментальные данные в ряде случаев не подтверждают этого.

Закрепление флотационных реагентов на поверхности минералов может происходить в ряде случаев, несмотря на то что произведение растворимости соответствующего соединения реагента с катионом минерала достаточно высоко и превосходит произведение растворимости минерала.

хемосорбированный углем при комнатной температуре, может быть выделен с большим трудом и только в составе окиси углерода. Образование поверхностных соединений происходит без разрушения кристаллической решетки минерала, так как энергия последней оказывается в этих случаях более значительной, чем энергия взаимодействия при образовании самого поверхностного соединения. Образование поверхностных химических соединений, так же как и закрепление ионов во внутренней обкладке двойного электрического слоя при ионной адсорбции, осуществляется силами химической связи.

Однако в отличие от поверхностных соединений, переход ионов из раствора во внутреннюю обкладку происходит в тех случаях, когда эти ионы или химически одноименны (т. е. яв-

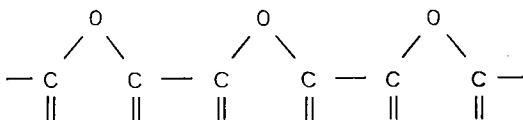


Рис. 17. Поверхностное соединение угля с кислородом

ляются теми же ионами, которые образуют кристаллическую решетку минерала) ионам минерала, или близки к ним по своим размерам.

При образовании же поверхностных химических соединений на кристаллической решетке минерала могут закрепляться не только такие ионы, которых нет в составе минерала, но и те, которые значительно отличаются от ионов минерала своими размерами и даже конфигурацией. Например, ионы ксантогената, химически закрепляющиеся на поверхности сульфидов (например, галенита), резко отличаются от ионов в решетке этих минералов своими химическим составом, конфигурацией, а также поперечными и продольными размерами. Так, наибольшие поперечный и продольный размеры иона амилового ксантогената составляют 0,7 и 1,22 нм, в то время как ионные радиусы свинца и серы (по Гольдшмидту) соответственно равны 0,13 и 0,17 нм.

В образовании поверхностного химического соединения на кристалле с ионной или атомной решеткой могут участвовать не только ионы, но также и атомы или молекулы. Подобными соединениями являются, например, соединения кислорода с поверхностью вольфрама и угля.

При переходе из объема на поверхность меняются условия энергообмена, число и характер столкновений, устойчивость и химическая подвижность реагирующих единиц; теплота акти-

чие от соединений обычного типа, образовавшихся в объеме раствора, поверхностные соединения не составляют отдельной самостоятельной существующей фазы, поскольку атомы или ионы кристаллической решетки минерала, участвующие в образовании поверхностного соединения, затрачивают на это только часть своей энергии связи и по-прежнему остаются связанными с другими атомами или ионами решетки.

Если кристаллическая решетка ионная, то поверхностное соединение образуется в результате присоединения к катиону решетки аниона из раствора (и обратно). При наличии атомной решетки это ограничение естественно не действует.

Важной особенностью поверхностных соединений является также отсутствие стехиометрических отношений ионов или атомов, образующих подобные соединения. Эта особенность поверхностных соединений связана с тем, что входящий в их состав атом или ион представляет собой единое целое со всеми атомами или ионами кристаллической решетки твердого тела, к поверхности которого он присоединился. Поэтому правильнее считать поверхностные соединения не веществами определенного состава, а своеобразными радикалами, прикрепленными к какому-либо участкам поверхности твердого тела и могущими существовать только вместе с этой поверхностью.

В результате образования того или иного поверхностного соединения увеличивается концентрация определенных элементов или их групп на поверхности раздела фаз. Процесс образования поверхностных соединений с учетом природы действующих при этом сил может быть охарактеризован как хемосорбция со всеми присущими ей особенностями.

На рис. 16 схематически показано поверхностное соединение, образованное ионным кристаллом в среде раствора. Поверхностное соединение угля с кислородом на основе атомной решетки изображено на рис. 17. Здесь атомы кислорода присоединены к атомам углерода кристаллической решетки угля.

Прочность связи в поверхностных соединениях может быть весьма значительной. Так, адгезия кислорода, хемосорбированного поверхностью вольфрама, настолько велика, что вполне сопоставима с когезией между атомами самого вольфрама, являющегося твердым металлом. Установлено, что кислород,

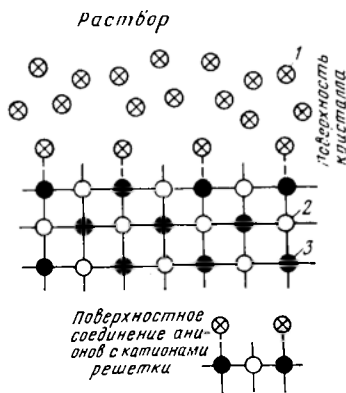


Рис. 16. Поверхностное соединение, образованное кристаллом в среде раствора:

1 — анионы в растворе; 2 — анионы решетки; 3 — катионы решетки

в зависимости от соотношения концентраций ионов, присутствующих в растворе.

По своему характеру закрепление реагентов во внешней обкладке двойного электрического слоя может быть отнесено к группе явлений физической адсорбции, отличающейся неустойчивостью и обратимостью процесса. Ввиду неустойчивого и обратимого закрепления во внешней обкладке ионов флотационного реагента последние при разбавлении раствора и соответствующего понижении концентрации начнут переходить из внешней обкладки в результате, например, отмывки водой минеральных частиц, предварительно отделенных фильтрацией от жидкой фазы.

Однако в отличие от физической адсорбции недиссоциированных поверхностно-активных органических соединений, где действуют в основном сравнительно слабые силы Ван-дер-Ваальса, в закреплении ионов реагентов во внешней обкладке двойного слоя участвуют электрические силы притяжения и отталкивания между ионами, проявляющиеся на сравнительно больших расстояниях.

Закрепление реагента во внутренней обкладке двойного слоя (в противоположность внешней обкладке) носит явно выраженный избирательный характер и может быть отнесено к случаям химической адсорбции. Оно происходит и в соответствии с известным правилом Панета — Фаянса.

Закрепляясь во внутренней обкладке двойного слоя, ион реагента входит в кристаллическую решетку минерала.

Таким образом, адсорбция ионов во внутренней обкладке двойного слоя зависит от размеров адсорбирующихся ионов и их близости к размеру ионов кристаллической решетки, от структуры и состава поверхностного слоя минерала, растворимости образующихся соединений, что в совокупности приводит к высокой избирательности этой формы закрепления реагентов и имеет большое значение для действия флотационных реагентов. Нельзя, однако, искусственно изолировать процессы адсорбции ионов во внутреннюю и внешнюю обкладки двойного слоя, так как, несмотря на наличие ряда принципиальных различий между ними, они могут быть органически связаны между собой.

§ 5. ЗАКРЕПЛЕНИЕ РЕАГЕНТОВ НА МИНЕРАЛАХ В ФОРМЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Закрепление реагентов на минералах в форме поверхностных соединений широко распространено и наблюдается при флотации разнообразных полезных ископаемых в самых различных условиях. Еще в исследованиях Н. А. Шилова было установлено, что поверхностные соединения значительно отличаются от других соединений своими свойствами. Так, в отли-

ральной суспензии, содержащей поверхностно-активные соединения (например, олеат или алкилсульфат натрия), способность пузырька прилипать к минеральным частицам (предварительно гидрофобизированных собирателем) во многих случаях значительно увеличивается. Это проявляется в заметном повышении скорости и прочности прилипания. Повышение температуры приводит к еще большему возрастанию флотационной активности воздушных пузырьков. Наиболее вероятные причины этих весьма интересных для флотации явлений скорее всего связаны, по нашему мнению, с распадом (под влиянием теплового движения молекул жидкой фазы) структур, образованных адсорбционными слоями поверхностно-активных веществ, полярные группы которых связаны с диполями воды и образуют своеобразный жесткий каркас в оболочке пузырька. Естественно предполагать, что распад (даже неполный) этих структур должен значительно облегчать прилипание воздушных пузырьков к минеральным частицам, что и подтверждается нашими экспериментами.

§ 4. ЗАКРЕПЛЕНИЕ РЕАГЕНТОВ В ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СЛОЕ

На прилипание минеральных частиц к пузырьку газа, связанное с устойчивостью гидратных слоев у поверхности этих частиц, сильное влияние оказывает заряд поверхности. Концентрируясь в двойном электрическом слое, отдельные реагенты могут изменять заряд частицы и тем самым изменять в ту или иную сторону условия прилипания частицы к пузырьку газа.

Общее количество ионов, адсорбирующихся во внешней обкладке двойного слоя, будет зависеть от заряда поверхности минерала, поскольку электрические заряды обеих обкладок должны быть равны, а вся система суммарно электронейтральна. Как указывалось выше, во внешней обкладке могут адсорбироваться любые ионы, независимо от их природы, размера и величины их заряда, определяемого валентностью. Важно только, чтобы они все по своему знаку соответствовали знаку заряда внешней обкладки.

Следовательно, адсорбция ионов во внешней обкладке не может являться избирательной по отношению к минералу. Это обстоятельство важно для правильного понимания действия отдельных реагентов при флотации.

Если в растворе присутствуют ионы различных реагентов и все они по знаку своего заряда могут адсорбироваться во внешней обкладке, то доля ионов каждого типа в их общей адсорбции будет тем больше, чем выше их концентрация в растворе и чем больше энергии будет выделяться в результате их закрепления во внешней обкладке. Таким образом, состав ионов, адсорбированных внешней обкладкой двойного слоя, находится

скими цепями или в сочетании циклических и алифатических участков.

Пенообразователи должны обладать определенной растворимостью в воде. Среди алифатических пенообразователей наиболее растворимы кислоты, амины и спирты, среди ароматических соединений — спирты, амины и кислоты (в порядке убывания растворимости).

Присутствие в пенообразователе аполярных соединений (которые сами по себе не обладают пенообразующими свойствами) оказывает положительное влияние на процесс пенообразования. Расположение молекул аполярных углеводов в адсорбционном слое пенообразователя между аполярными группами молекул реагента стабилизирует адсорбционный слой и повышает устойчивость пены. Например, чистый метиловый спирт не дает устойчивой пены, а добавление бензола вызывает появление такой пены. Этот положительный эффект обнаруживается даже при весьма незначительных количествах аполярных веществ.

Однако избыток аполярных веществ (например, углеводов) ведет к разрушению пены, они вытесняют гетерополярные молекулы пенообразователя из поверхностного слоя, облегчая коалесценцию пузырьков. Кроме того, возможно влияние связывания аполярными веществами гетерополярных путем их экстракции.

§ 2. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Органические пенообразователи влияют на пенообразование и флотацию вследствие их адсорбции на поверхности раздела жидкость — газ.

Повышение дисперсности пузырьков является следствием прежде всего улучшения диспергирования воздуха, а также ухудшения слияния (коалесценции) пузырьков в пульпе и подпенном слое.

Хотя добавление принятых при флотации количеств пенообразователей уменьшает поверхностную энергию всего на 10^{-3} Дж/м², этого достаточно для лучшего диспергирования воздуха всеми известными способами. По-видимому, эта сторона действия пенообразователей является основной.

Имеет значение и действие пенообразователей путем уменьшения коалесценции пузырьков.

Опыты П. А. Ребиндера и К. Венстрём показали, что при полном отсутствии поверхностно-активных веществ, адсорбированных на поверхностях пузырьков, и при наличии достаточной энергии столкновения коалесценция пузырьков наступает практически мгновенно.

Молекулы пенообразователя, адсорбируясь на пузырьке воздуха, повышают устойчивость гидратных слоев оболочек пузырьков благодаря

тому, что гидрофильная группировка атомов обращена в жидкую фазу и активно взаимодействует с молекулами воды (рис. 43, а). Это приводит к увеличению механической стойкости оболочек пузырьков и препятствует разрушению их при столкновении пузырьков. Для коалесценции пузырьков теперь требуется приложить значительно большие усилия. В присутствии пенообразователя слияние пузырьков происходит при значительно большем сближении их и требуется большее время их контакта, чем при отсутствии реагента.

Имеются и чисто кинетические причины повышения пенообразователями устойчивости пузырьков воздуха. Их разрушению

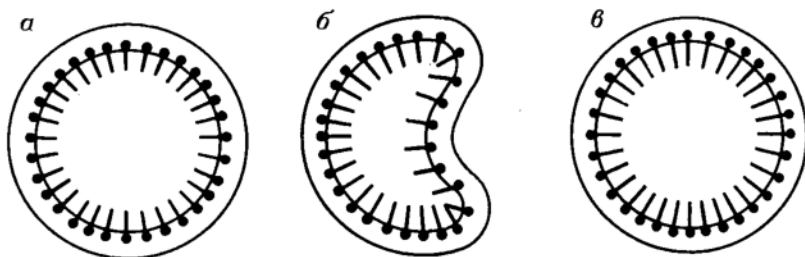


Рис. 43. «Залечивание» молекулами пенообразователя растянутого (ослабленного) участка поверхности пузырька

обязательно предшествует растяжение какого-либо участка поверхности (рис. 43, б). На этих участках временно уменьшается концентрация молекул пенообразователя и возрастает поверхностное натяжение, препятствующее разрушению пузырька. В дальнейшем пузырек приобретает начальную форму. Концентрация пенообразователя выравнивается (рис. 43, в).

Влияние концентрации различных поверхностно-активных веществ на средние размеры пузырьков воздуха во флотационных машинах показано на рис. 44.

Имеются физико-химические исследования, свидетельствующие о некотором замедлении всплывания пузырьков в присутствии пенообразователя. Это связано не только с уменьшением размеров пузырьков, но и с приданием кормовой части пузырьков своеобразной «жесткости» с сохранением сферической поверхности. Это усугубляется повышенной концентрацией пенообразователя в кормовой области пузырька, куда его молекулы «смываются» встречными потоками воды. Поэтому даже пузырьки одинаковых размеров медленнее всплывают в присутствии пенообразователя, что подтверждено экспериментально [4]. Количественное значение этого фактора при флотации, по видимому, невелико.

Пенообразователи обладают в ряде случаев действием, оцениваемым как собирательное.

Причины его разнообразны:

1. Иногда молекулы пенообразователя закрепляются полярными группами на поверхности минералов, а апольярные радикалы, направленные в воду, ухудшают ее взаимодействие с поверхностью. Если полярная группа представлена карбоксилем или сульфогруппой, происходит химическое закрепление. Даже гидроксильные группы закрепляются путем физической сорбции на поверхности слегка окисленных природно-гидрофобных минералов (сера, уголь) [21].

2. Пенообразователи повышают устойчивость закрепления пузырьков на частицах, уменьшая капиллярное давление в пузырьках, находящееся в прямой зависимости от величины поверхностной энергии. Вследствие этого уменьшается давление на площадь прилипания и, следовательно, сила, отрывающая пузырек от частицы [29].

3. Реагенты - пенообразователи в отдельных случаях могут повышать дисперсность раствора собирателя в воде, что улучшает его собирательное действие. Такая своеобразная пептизация собирателя была отмечена для жирных кислот и соснового масла [20].

В дальнейшем была развита общая теория этого процесса, испытано большое число реагентов и метод доведен до промышленного применения [44].

Весьма своеобразно вспенивающее действие неорганических электролитов. Оно отчетливо проявляется при так называемой соляной флотации угля и других природно-гидрофобных минералов, а также при флотации растворимых солей. Неорганическим электролитам свойственна отрицательная адсорбция, при которой поверхностный слой воды обедняется электролитом. Его ионы стремятся уйти от поверхности вглубь раствора, оставляя на поверхности слой молекул воды с пониженной концентрацией электролита. В этом слое молекулы воды поляризованы, правильно ориентированы и создают устойчивый гидратный слой с повышением поверхностного натяжения. Такой слой стабилизирует пузырьки [21].

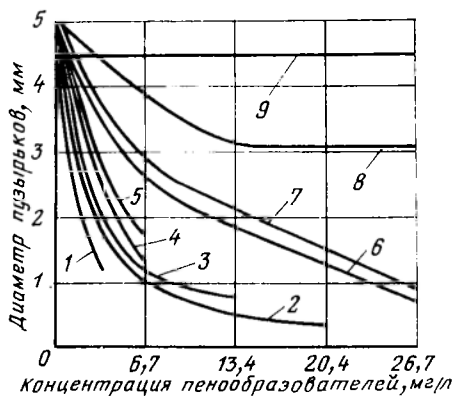


Рис. 44. Влияние концентрации различных поверхностно-активных веществ на средние размеры пузырьков воздуха во флотационных машинах (Мягкова, 1955):

1 — октиловый спирт; 2 — терпинеол; 3 — сосновое масло; 4 — гексилловый спирт; 5 — амиловый спирт; 6 — крезол; 7 — лауриламмин; 8 — олеиновая кислота; 9 — ксантогенат

Неорганические электролиты не используются в качестве пенообразователей, поскольку придают пене чрезмерную вязкость и устойчивость. Но растворимые слон, содержащиеся в рудах и угле (гипс, хлористый натрий и др.), значительно влияют на пенообразование.

§ 3. ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА ДЕЙСТВИЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Действие пенообразователей зависит прежде всего от состава и строения их молекул, а также от концентрации этих реагентов в воде. Кроме этого, имеются другие факторы, влияющие на эффективность пенообразующего действия реагентов.

Величина рН среды влияет на степень диссоциации пенообразователей в воде. Вспенивающее действие сильнее при наименьшей диссоциации. Пенообразователи, обладающие основными свойствами, лучше вспенивают в щелочной среде. Фенольные пенообразователи, обладающие кислотными свойствами, действуют активнее в кислой среде. Действие ОПСБ, ОПСМ, Э-1, ТЭБ почти не зависит от рН среды.

Температура пульпы значительно влияет на действие пенообразователей: с повышением температуры вспенивание возрастает. Это более заметно для реагентов, растворимость которых в воде зависит от температуры.

В практике флотации часто используют сочетание пенообразователей. В США около половины медных руд флотируют таким способом. Применение сочетания пенообразователей позволяет регулировать свойства пены в разных точках флотационного процесса. А. К. Лившиц и С. В. Дуденков установили, что сочетание пенообразователей не усиливает их действие, но позволяет его стабилизировать в довольно широком диапазоне расхода, что облегчает ведение флотационного процесса.

§ 4. ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ

Отечественный ассортимент пенообразователей значительно расширился благодаря применению новых продуктов органического синтеза с определенным составом. Но их количественная доля пока невелика. В большинстве случаев в качестве пенообразователей применяют различные побочные продукты химической и нефтехимической промышленности.

Подобный перечень пенообразователей приведен в литературе [42]. Ниже перечислены реагенты этого класса, используемые отечественной промышленностью [20].

Пенообразователь ИМ-68 — смесь алифатических спиртов, содержащих 6—8 атомов углерода в радикале, имеющем в основном изостроение. Его получают методом оксосинтеза из непредельных углеводородов, содержащихся в крекинг-бензине. Используется непосредственно или в виде 1—5 %-ных

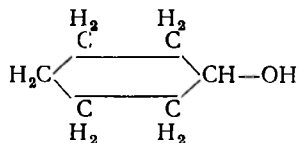
эмульсий в воде, стабилизированных алкилсульфатами, или не-ионогенными ПАВ. Применяется при флотации железных руд.

Реагенты Э-1 и Э1А получают соответственно конденсацией *n*-бутанола с окисью этилена в присутствии едкого натра и конденсацией бутилата натрия с хлоргидринами низших полиэтиленгликолей. Представляют смесь монобутиловых эфиров низших полиэтиленгликолей. Применяются как эффективные пенообразователи при коллективной флотации полиметаллических руд.

Кубовые остатки производства бутиловых спиртов — смесь октиловых спиртов и спиртов, содержащих более 8 атомов углерода в радикале, ацеталей, альдегидов и (небольшого количества) бутилового спирта. Наиболее активным при флотации компонентом является 2-этилгексанол. Применяются эти реагенты при флотации углей.

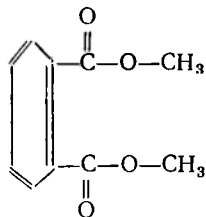
Пенореагент — смесь предельных и непредельных спиртов с 4—8 атомами углерода в радикале. Содержание спиртов (в пересчете на гексиловый спирт) 45 %. Побочный продукт синтеза дивинилового синтетического каучука. Плохо растворим в воде, дешевый. Применяют при флотации углей.

Циклогексанол — циклический спирт следующего строения



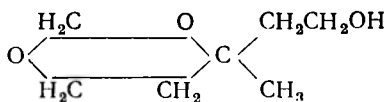
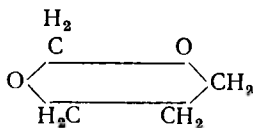
дает хрупкую пену, практически не обладает собирательными свойствами. Применяют при селективной флотации полиметаллических руд.

Диметилфталат (реагент Д-3) — сложный эфир фталевой кислоты



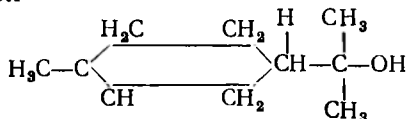
нетоксичен, заменяет токсичный крезол. Применяют при флотации полиметаллических медьсодержащих руд.

Т-66 — смесь многих веществ, 60—80 % их представляют диоксановые и пирановые спирты



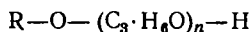
Его получают при ректификации диметилдиоксана в производстве изопрена. Нашел применение при флотации руд и углей благодаря доступности и низкой стоимости. Недостаток — неустойчивость состава и невозможность его регулирования.

Сосновое масло — смесь ароматических спиртов терпенового ряда с ароматическими углеводородами, выделяемая при перегонке скипидара-сырца. Основным действующим компонентом, составляющим 40—60 % реагента (ароматический спирт), — терпинеол



Ранее сосновое масло было почти универсальным реагентом-пенообразователем. Действие соснового масла как слабого собирателя неселективно.

Пенообразователь ОПСБ — смесь монобутиловых эфиров полипропиленгликолей. Общая формула

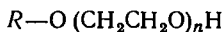


где $n=2, 3, 4, 5, \dots$

Получается при смешении окиси пропилена с соответствующим спиртом. Полезен при флотации ряда медно-молибденовых руд.

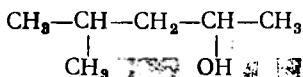
Обладает очень сильным пенообразующим действием. По составу близок реагенту «Дауфрос-250» (США).

Реагенты ОП-7 и ОП-10 — смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и дионтилфенолов с общей формулой



где R — алкильный радикал с C_8-C_{10} ; $n=7$ и 10. Применяют при флотации железных руд. Реагенты ОП-7 и ОП-10 являются хорошими диспергаторами собирателей при флотации несulfидных минералов.

Метилизобутилкарбинол (МИБК) синтезируется конденсацией ацетона в окись мезитила с последующим ее гидрированием. Является вторичным спиртом. Структурная формула реагента МИБК



Используется во многих химических производствах. Намечается производство этого реагента ввиду его высокой технологической эффективности при флотации руд и углей. Обладает высокой селективностью, повышая качество концентратов и извлечение в них полезных компонентов.

За рубежом производят большое количество флотационных реагентов, в том числе и пенообразователей. Особые перспективы имеет метилизобутилкарбинол. В 1975 г. только в США общее потребление МИБК составило 5380 т. Кроме того, было переработано цветных металлов с его помощью около 10 млн. т, калийных руд 13 млн. т, железных руд 3,5 млн. т [9]. Более половины углей флотируют в США этим реагентом. Все зарубежные пенообразователи имеют различные торговые наименования, часто один и тот же реагент различные фирмы называют по-разному, например, «Аэрофрос», «Дауфрос», «ЮКОН» и другие, представляющие собой смесь эфиров пропиленгликолей. В меньшей степени используют сосновое масло. В ФРГ выпускают пенообразователи, содержащие алифатические спирты («Монтанола»), терпеновый спирт («Флотол»), полигликоли или эфиры на основе полигликолиевого спирта («Флотанола»).

Глава V

РЕАГЕНТЫ-РЕГУЛЯТОРЫ

Регуляторами называются реагенты, избирательно изменяющие гидратированность поверхности частиц путем влияния на ее взаимодействие с собирателем или образованием на этой поверхности гидрофильных или гидрофобных покрытий.

Реагенты-регуляторы могут быть разделены на отдельные группы по двум признакам: по их конечному влиянию на флотацию и по химическому составу.

По влиянию на флотацию регуляторы делятся на активаторы, подавители (депрессоры), регуляторы pH среды и пептизаторы. Эта классификация удобна своей простотой и привлекательностью для обогатителей (ее применяют, начиная с первых работ по флотации). Но она в то же время весьма условна, поскольку один и тот же реагент в разных случаях может различно влиять на флотацию. Например, такими реагентами являются сернистый натрий и жидкое стекло, выполняющие роль как активатора, так и подавителя. С развитием теории флотации продолжают выявляться все новые механизмы действия одних и тех же реагентов-регуляторов, и указанная условность становится все значительней.

Чисто химическая классификация реагентов-регуляторов вуалирует их основное назначение.

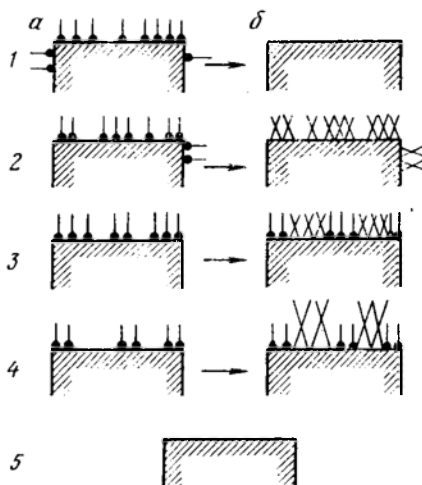
Поэтому авторы все же группируют реагенты по первому признаку, т. е. по их влиянию на флотацию, рассматривая при этом некоторые реагенты в нескольких классификационных группах [8, 50].

§ 1. РЕАГЕНТЫ-ПОДАВИТЕЛИ (ДЕПРЕССОРЫ)

Основным назначением реагентов этой группы является повышение избирательности (селективности) флотации при разделении минералов, обладающих близкими флотационными свойствами.

Механизм действия реагентов-подавителей

Реагенты-подавители могут влиять на флотацию различными, иногда взаимосвязанными способами. Схема основных вариантов механизма подавляющего действия (по К. А. Разумову) приведена на рис. 45.



— Ионы и молекулы реагента-собирателя
X Ионы и молекулы реагента-подавителя

Рис. 45. Схема разных механизмов действия реагентов-подавителей. Состояние поверхности частицы минерала:

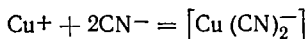
a — перед воздействием подавителя; б — после воздействия подавителя

Механизм 1 — растворение ранее закрепившегося собирателя (без повторного его закрепления).

Примером такого механизма действия является подавление флотации сульфидов меди (халькопирита, ковеллина, халькозина и др.) с помощью цианидов. Как показано ранее, в присутствии в пульпе ксантогената на поверхности медных сульфидных минералов образуются гидрофобные ксантогенаты одновалентной меди CuX (X -ион ксантогената $[\text{ROCSS}]^-$). В воде эта пленка частично растворяется с переходом в раствор ионов Cu^+ и X^-



Устанавливается определенное равновесие между раствором и поверхностью. Добавление цианидов (NaCN или KCN) связывает ионы меди, находящиеся в растворе

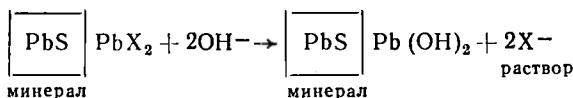


Концентрация меди в растворе понижается, равновесие нарушается, и происходит растворение ксантогената меди, находящегося на поверхности минерала. Другой путь влияния свя-

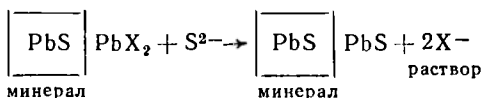
звания цианидами катионов меди описан в механизме 6. При избытке концентрации цианидов в растворе реакция протекает до практически полного удаления собирателя с поверхности минерала: гидратация последней сильно возрастает, что подавляет флотацию.

Механизм 2 — вытеснение ионов собирателя ионами подавителя, образующими с ионами минерала труднорастворимое гидрофильное соединение.

Пример — подавление щелочами флотации галенита. При добавлении щелочи гидроксильные ионы вытесняют с поверхности галенита ионы ксантогената, образуя на этой поверхности гидрофильные пленки гидроокиси свинца

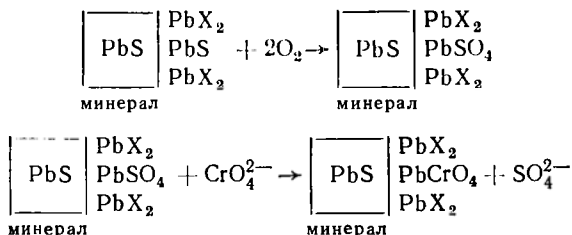


Другой пример — подавление сернистым натрием флотации галенита и других сульфидных минералов с вытеснением ионами серы ксантогенатных ионов:



Механизм 3 — реагент-подавитель образует гидрофильные соединения на участках поверхности, не занятых собирателями (без его вытеснения). В результате суммарная гидратированность поверхности возрастает, и флотация ухудшается.

Примером такого действия подавителей является подавление двуххромовокислым калием ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) флотации галенита. Этот реагент является сильным окислителем, а хроматы свинца — мало растворимы в воде. Поэтому на поверхности галенита образуется сульфат свинца, из которого ионы SO_4^{2-} могут вытесняться хроматными ионами



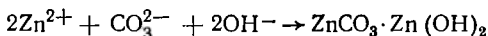
Менее гидрофильные участки галенита, не занятые собирателем, покрываются более гидрофильными сульфидохроматами

свинца. Суммарная гидратированность поверхности возрастает, а флотиримость галенита снижается.

При высокой концентрации хроматные ионы могут вытеснить с поверхности и ионы ксантогената. Тогда начинает работать второй механизм подавления флотации.

Механизм 4 — закрепление на свободных от собирателя участках поверхности относительно крупных гидрофильных образований — тонкодисперсных неорганических или органических частиц (продуктов реакций, протекающих в растворах, коллоидных частиц органических веществ типа крахмала и др.). Эти образования экранируют молекулы собирателя, подавляя флотацию.

Пример — подавление флотации сфалерита серноокислым цинком в щелочной среде, создаваемой содой. При этом в растворе образуются гидрофильные частицы основного карбоната цинка, которые налипают на поверхность сфалерита, снижая его флотиримость



Заметим, что щелочь может подавлять флотацию вытеснением ксантогената с поверхности минерала. Такие же гидрофильные крупные частицы — мицеллы образуют многие органические подавители флотации.

Механизм 5 — изменение свойств реагентов-собирателей, находящихся в жидкой фазе пульпы, приводящее к ухудшению их закрепления на поверхности минералов. Такими изменениями могут быть: связывание собирателя в нерастворимые соединения (например, перевод карбоновых кислот в мыло щелочнотемельных металлов), уменьшение степени диссоциации собирателя со снижением концентрации флотационно-активных анионов собирателя и др.

В этом случае избирательность действия реагентов-подавителей меньше, чем в предыдущих, поскольку уменьшение флотационной активности собирателя сказывается на флотиримости всех разделяемых минералов.

Механизм 6 — связывание активирующих ионов в растворе в комплексы или нерастворимые соединения (см. механизм 1), приводит к уменьшению числа активных центров на поверхности минералов, на которых закрепляется собиратель).

Таков второй путь действия цианидов, связывающих катионы меди, которые активируют флотацию сфалерита с помощью ксантогенатов. Другой пример: полифосфаты связывают в устойчивые комплексы ионы кальция, активирующие флотацию кварца и ряда силикатов с помощью жирных кислот.

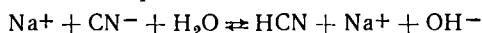
Механизм 7 — покрытие поверхности пузырьков пленкой коллоидных соединений — продуктов химических реакций в водной фазе пульпы. Такое экранирование поверхности пузырьков замедляет (подавляет) флотацию [50].

Факторы, влияющие на действие реагентов-подавителей

Схематическое описание действия реагентов-подавителей лишь в первом приближении охватывает все многообразие этого процесса.

Основные факторы, определяющие тот или иной флотационный эффект применения одного и того же реагента-подавителя: концентрация водородных ионов (рН среды); тип и концентрация реагента-собирателя; характеристика разделяемых минералов.

Действие рН среды связано с тем, что многие реагенты-подавители являются солями слабых кислот и сильных оснований и поэтому подвергаются гидролизу. Например, так происходит гидролиз цианистого натрия в воде



В результате образуется слабодиссоциирующая в воде си-нильная кислота и исчезают влияющие на флотацию цианид-ионы. Такая деактивация процесса происходит интенсивней при изменении рН среды в кислую область. Расчеты показывают, что при рН6 в форме HCN находятся практически все ионы CN и только 0,05 % их сохраняется в виде свободных CN⁻; при рН12 в свободном виде находятся почти все ионы CN⁻.

Однако рН среды может влиять на флотацию не только че-рез промежуточные механизмы, подобно описанному выше, но и непосредственно. В ряде случаев гидроксильные ионы подав-ляют флотацию. Это касается, в частности, минералов, содер-жащих металлы, гидраты окиси которых являются труднора-створимыми соединениями. Тогда гидроксильные ионы способны вытеснять собиратель анионного типа с поверхности минералов. Особенно это заметно для железосодержащих минералов вслед-ствие очень малой растворимости в воде гидратов окислов же-леза.

Для каждой концентрации ксантогената и других собирате-лей сульфидных минералов есть критическое значение рН среды, выше которого наступает подавление их флотации по второму механизму. Эти концентрации зависят также от типа собирателя, его концентрации в растворе и от температуры пульпы. Ниже приведены в качестве примера критические зна-чения рН среды, определенные экспериментально И. А. Каков-ским при концентрации этилового ксантогената 10⁻⁴ моль/л и комнатной температуре.

Минерал	Крити- ческое рН	Минерал	Крити- ческое рН
Пирротин	8,0	Сульфиды:	
Сфалерит	8,1	никеля	8,95
Пирит	10,35	кобальта	9,55

Галенит	11,0	висмута	9,95
Халькопирит	12,4	ртути	16,3
Халькозин	13,8	серебра	>16

Применяемые неорганические реагенты-подавители

Сернистый натрий (Na_2S). Практика флотации показывает, что сернистый натрий в определенных условиях является подавителем большинства сульфидных минералов. Он активно подавляет и окисленные минералы, подвергшиеся предварительной сульфидизации ввиду наличия сернистого и гидросернистого ионов. Кварц, активированный ионами железа и меди, эффективно подавляется сернистым натрием, причем поверхностное соединение кварца с ионами железа или меди при этом разрушается с образованием на поверхности минерала коллоидных сернистых железа и меди, легко отслаивающихся от минерала и неспособных к взаимодействию с собирателями.

Однако подавляющее действие сернистого натрия может быть связано и с другими явлениями, происходящими в присутствии свободных ионов серы и гидросернистого иона: ионы серы по отношению к сульфидным минералам являются потенциалопределяющими и по этой причине они даже при малых концентрациях будут весьма активно адсорбироваться на поверхности сульфидов, вытесняя другие ионы.

В результате закрепления ионов серы поверхность сульфида приобретает значительный отрицательный заряд, препятствующий адсорбции анионов собирателя. Способностью вытеснять с поверхности минерала другие ионы обладают и гидросернистые ионы HS^- .

Таким образом, подавляющее действие сернистого натрия на сульфиды и сульфидизированные окисленные минералы связано с закреплением на поверхности этих минералов гидросернистых ионов и ионов двухвалентной серы. Эти ионы способны вытеснять другие ионы, сообщая поверхности минерала сильный отрицательный заряд и затрудняя закрепление анионов собирателя, а также препятствуя активирующему воздействию кислорода на сульфиды, без чего их флотация становится практически невозможной.

Работами И. А. Каковского с сотрудниками выявлены новые зависимости влияния сернистого натрия на флотацию и селекцию сульфидных минералов. Установлено, что резкое изменение концентрации сульфид-иона в растворе в присутствии сульфидных минералов обусловлено наличием на их поверхности окисленных соединений и протеканием двух реакций — сульфидизации и окисления вновь образованного сульфида металла. Взаимодействие окисленной пленки с собирателем и флотируемость минералов в присутствии сульфидной серы характеризуется отношением концентраций сульфидной серы и собирателя и зависит от природы минерала. Сульфидные минералы, содержа-

щие железо, обладают большей устойчивостью к подавляющему действию сульфата натрия, чем другие минералы. Положительное действие сульфата натрия при флотации медно-цинковых руд объясняется тем, что он обеспечивает необходимую концентрацию сульфидной серы, снижая ее и оживляя флотацию медных минералов в случае избыточного расхода сернистого натрия.

Способность гидросернистых и сульфидных ионов вытеснять с поверхности сульфидных минералов закрепившиеся на ней анионы собирателя (например, ксантогената) положена в основу разработанного А. С. Коневым и Л. Б. Дебровиной метода селекции коллективных свинцово-цинковых концентратов с применением сернистого натрия. Этот реагент десорбирует собиратель с поверхности сульфидных минералов, что может быть использовано лишь при высоких концентрациях сернистого натрия.

На основе этих положений разработан прогрессивный бесцианидный режим флотации медно-цинковых руд Карабашского и колчеданных Учалинского месторождений.

Практически использование подавляющего действия сернистого натрия по отношению к сульфидам осуществляется при флотации свинцово-цинковых руд, а также сульфидных молибденовых руд. В последнем случае в рудах вместе с молибдени-том содержится значительное количество других сульфидов, подлежащих отделению от молибденита. Это достигается применением сернистого натрия, который в определенных условиях депрессирует все сульфиды, кроме молибденита.

Цианиды (NaCN) и соли цинка. Цианиды широко применяют при селективной флотации свинцово-цинковых полиметаллических руд для подавления флотации цинковой обманки, пирита и некоторых медных сульфидов.

Применение цианидов осложняется их сильной токсичностью, относительно высокой стоимостью, способностью подавлять и растворять золото и тем снижать его извлечение в пенный продукт.

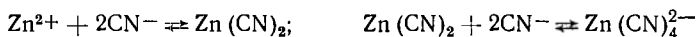
Как указывалось выше, цианистый натрий гидролизуетс-я в водных растворах, выделяя свободную щелочь и малорастворимый в воде цианистый водород. Ввиду большой опасности, которую представляет выделение даже следов свободного HCN , применение цианидов допустимо лишь в щелочной среде, так как присутствие в растворе свободной щелочи сдвигает уравнение гидролиза в левую сторону. Этим не только снижается опасность применения цианида для обслуживающего персонала, но и сокращается непроизводительный расход реагента, связанный с улетучиванием цианистого водорода.

Цианиды в том или ином количестве способны подавлять флотацию минералов цинка, меди, железа, серебра, ртути, кадмия и никеля.

Ионы этих металлов образуют с цианидом весьма устойчивые комплексные соединения. Замечено, что минералы, металлические ионы которых не образуют таких соединений с цианидами (свинец, висмут, олово, сурьма и мышьяк), не подавляются этими реагентами. Цианиды применяют совместно с цинковыми солями (например, с цинковым купоросом), что позволяет усилить подавляющее действие цианидов и сократить их расход.

Объяснение механизма подавляющего действия цианида, как указывалось, связывается с основными химическими свойствами цианистого иона и способностью его к взаимодействию и комплексообразованию с катионами тяжелых металлов. Реакция цианида с катионами металлов протекает в две стадии. Сначала образуются осадки труднорастворимых цианистых солей, а затем при воздействии на эти осадки избытка цианида они растворяются с образованием комплексных цианистых соединений.

Так, например, процесс образования комплексного цианистого соединения цинка происходит следующим образом



В исследовании И. А. Каковского основное внимание уделяется растворимости ксантогенатов тяжелых металлов в цианистых растворах. Чем более растворимы в цианиде ксантогенаты определенных металлов, тем менее устойчивым должно быть закрепление собирателя на поверхности соответствующего минерала в присутствии свободного цианида [16].

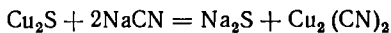
Сложная проблема хорошей селекции медных и цинковых минералов еще не решена.

Разделение цианидом медных и цинковых минералов затрудняется вследствие того, что в ряду относительного сродства металлов с цианидом медь и цинк стоят близко. Отношение ксантогенатов меди и цинка к цианиду весьма сходно.

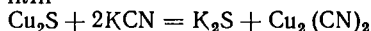
В ряду сульфидов медь и цинк, наоборот, стоят очень далеко друг от друга. Сульфид цинка — один из наиболее растворимых сульфидов, в то время как сульфид меди весьма трудно растворим (произведение растворимости сульфида цинка 10^{-23} — 10^{-24} , а сульфида меди 10^{-38} — $20 \cdot 10^{-44}$). Ввиду этого активация цинковой обманки ионами меди протекает легко.

Цинковая обманка, активированная ионами меди, по своей флотируемости не уступает другим хорошо флотирующимся сульфидным минералам. Пленка CuS на поверхности цинковой обманки легко растворяется в цианиде, но в присутствии в пульпе медных сульфидов, склонных к окислению, эта пленка может образоваться вновь. При недостаточной высокой концентрации цианид не обеспечивает необходимого подавления цинковой обманки, а при большом количестве цианида вместе с цинковой обманкой подавляются и сульфиды меди.

При флотации медно-цинковых руд в пульпе могут накапливаться комплексные анионы $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ образующиеся при взаимодействии сульфидов меди с цианидом и связывающие большое количество цианистых ионов



или



Вследствие этого введение в пульпу реагентов, разрушающих цианистые комплексы с регенерацией свободного иона цианида, усиливает подавляющее действие цианида, снижает его расход и улучшает показатели селекции медных и цинковых минералов. В качестве такого реагента применяют сернистый натрий, который выполняет двойную роль: связывает в нерастворимое соединение ионы активации (меди) и освобождает цианид, увеличивая его концентрацию в пульпе.

Для достижения положительных результатов селекции медных и цинковых минералов с применением цианидов необходим контроль содержания в растворе свободного цианида и собирателя, а также учет окисляемости медных минералов и способности взаимодействовать с цианидом.

Подавляющее действие цианида зависит от его концентрации, минерального состава разделяемых минералов, ионного состава пульпы и от длины углеводородной цепи ксантогената. Чем длиннее углеводородная цепь ксантогената тяжелого металла, тем устойчивее он по отношению к цианиду. Для подавления флотации цианидом в присутствии ксантогената с длинной углеводородной цепью необходима более высокая концентрация цианида, что нежелательно, так как при этом увеличивается расход реагента. При селективной флотации при использовании цианидов целесообразно применять ксантогенаты с короткой углеводородной цепью.

Механизм подавляющего действия таких реагентов, как NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и Na_2SO_3 , аналогичен механизму действия цианида, но их применение приводит к получению несколько худших технологических результатов.

Практика флотации показала, что применение цинкового купороса совместно с цианидом для подавления цинковой обманки весьма эффективно и позволяет осуществить достаточное подавление цинкового сульфида при малых расходах цианида. Известны случаи, когда подавление цинковой обманки осуществлялось с применением одного только цинкового купороса. Существуют различные мнения о механизме подавляющего действия цианида и цинкового купороса, а также одного цинкового купороса:

считают, что цианид, реагируя с цинковым купоросом, образует труднорастворимое соединение — цианид цинка

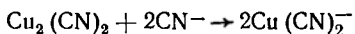
$\text{Zn}(\text{CN})_2$, который, осаждаясь селективно на поверхности цинковой обманки, гидрофилизует ее и препятствует закреплению собирателя;

полагают, что в условиях щелочной пульпы сульфат цинка превращается в коллоидную гидроокись цинка, которая поглощает из раствора ионы меди, активирующие цинковую обманку, а также может осаждаться на поверхности цинкового сульфида, препятствуя его взаимодействию с собирателем (причина избирательного осаждения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на ZnS неясна). Подтверждением того, что подавление флотации цинковым купоросом связано с образованием на его поверхности гидроокиси цинка, являются экспериментальные данные Флеминга с меньшим подавлением флотации сфалерита цинковым купоросом при введении аммиака, который способен растворять гидроокись цинка.

Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что подавление флотации сфалерита цинковым купоросом в известковой среде связано с избирательным закреплением на поверхности сфалерита тонких гидрофильных частиц гипса.

Суммируя данные о подавляющем действии цианида и цинковых солей, полученные различными исследователями, можно сформулировать следующие положения.

1. Действие цианидов связано с цианид-ионами. При достаточной концентрации этих ионов анионы ксантогената не закрепляются на поверхности минералов, способных подавляться цианидом, ввиду неустойчивости соединений ксантогенатов с катионами минералов. При флотации активированного медью сфалерита цианид растворяет активационную пленку CuS на его поверхности



и тем дезактивирует минерал, связывая медь в комплексный анион.

2. Соли цинка (например, цинковый купорос), применяемые вместе с цианидом, усиливают его подавляющее действие образованием труднорастворимого цианида цинка $\text{Zn}(\text{CN})_2$, который осаждается на поверхности минерала, гидрофилизует ее и закрывает к ней доступ собирателя.

3. Цинковый купорос в нейтральной и особенно в щелочной среде превращается в $\text{Zn}(\text{OH})_2$, которая оказывает самостоятельное подавляющее действие на сфалерит в результате налипания (аналогично цианиду цинка) и поглощения ионов меди из раствора, что предотвращает в значительной степени активацию ими сфалерита.

Соли хрома ($K_2Cr_2O_7$ и K_2CrO_4). Подавляющее действие этих реагентов связывают с адсорбцией на поверхности галенита и пирита анионов CrO_4^{2-} , химически закрепляющихся на поверхности минералов. Химическая фиксация хроматных ионов на минералах происходит независимо от закрепления ксантогенатных ионов и, по-видимому, на разных участках.

Подавляющее действие хромат-ионов проявляется в их химической фиксации на поверхности минералов, в результате которой последняя гидратируется. При этом гидратация поверхности оказывается настолько значительной, что минерал перестает флотироваться, несмотря на присутствие на его поверхности адсорбционного слоя ксантогената, плотность которого составляет до 30—33 % полного монослоя.

Жидкое стекло (Na_2SiO_3). Водные растворы жидкого стекла имеют щелочную реакцию ввиду гидролитического разложения силикатов натрия, являющихся солями сильного основания и слабой кислоты



В закрытых сосудах жидкое стекло может храниться неопределенно долгое время. На воздухе и особенно при нагревании разлагается с выделением аморфного кремнезема и тем быстрее, чем выше модуль жидкого стекла (отношение $\frac{SiO_2}{Na_2O}$).

Как реагент-регулятор жидкое стекло находит широкое применение в качестве подавителя кварца и силикатов при мыльной флотации, а также для селективного разделения близких по флотационным свойствам несulfидных минералов — кальцита и флюорита, кальцита и шеелита.

Жидкое стекло, применяющееся при флотации, обычно имеет модуль от 2 до 3. Водные растворы жидкого стекла могут содержать Na_2SiO_3 , Na_2SiO_5 , Na_2SiO_4 и гидратированные частицы SiO_2 . Чем ниже модуль растворимого стекла, тем выше щелочность его водного раствора и тем слабее его подавляющее действие на кварц. При модуле выше трех жидкое стекло малорастворимо и образует значительное количество грубодисперсных частиц геля кремнекислоты.

Указанные выше свойства растворов жидкого стекла (выделение аморфного кремнезема на воздухе) требуют, чтобы растворы этого реагента на обогатительной фабрике готовились каждый раз в одних и тех же условиях.

Воздействие жидкого стекла на минералы может значительно изменять состояние их поверхности. Жидкое стекло гидрофилизует поверхность минералов, однако его действие отличается избирательностью, заметной даже при разделении минералов с одинаковыми катионами.

В количествах, превышающих обычные для флотации (например, при расходе 1,1—1,2 кг/т), жидкое стекло обычно уже не проявляет избирательности действия. Но при высоких температурах (выше 60 °С) оно при больших расходах десорбирует собиратель с кальцита («процесс Петрова»).

В области очень малых расходов жидкое стекло по отношению к ряду минералов проявляет активирующее действие. Это установлено для апатита, флюорита и даже для малахита и церуссита — при флотации последних изоамиловым ксантогенатом. Причины такой активации находятся в стадии исследования.

Избирательность подавляющего действия жидкого стекла может быть значительно повышена применением его вместе с кальцинированной содой и солями поливалентных металлов, а также после обработки кислотами.

Установлено, что сложная проблема селективного разделения кальцита и флюорита (минералов с общими катионами) не может быть удовлетворительно решена при применении одного жидкого стекла, но решается с хорошими результатами при использовании этого реагента совместно с солями алюминия. В других случаях соли алюминия и других поливалентных металлов совместно с жидким стеклом с положительными результатами применялись для отделения шеелита от кальцита и апатита.

Большое практическое применение нашел способ повышения избирательности действия жидкого стекла, разработанный Н. С. Петровым. Он основан на применении большого количества жидкого стекла при повышенной температуре пульпы (60 °С и выше), благодаря чему подавляющее и селективное действие жидкого стекла значительно повышается.

Способ Н. С. Петрова нашел применение прежде всего для флотации шеелито-кальцитовых руд. При этом сначала кальцит и шеелит переводят другим карбоксильным собирателем в коллективный концентрат, который сгущается и обрабатывается при температуре 60—80 °С в течение 30—60 мин жидким стеклом при расходе его 8—15 кг/т концентрата. Благодаря такой обработке шеелит сохраняет способность к флотации, а кальцит утрачивает ее. Используя эти различия между шеелитом и кальцитом, их разделяют, подвергая вторичной флотации. Установлено, что при обработке минералов жидким стеклом по этому способу олеиновая кислота избирательно десорбируется жидким стеклом, главным образом с кальцита.

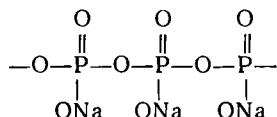
Механизм подавляющего действия жидкого стекла еще не вполне ясен. Можно, однако, утверждать, что наиболее существенную роль в данных случаях играют сильногидратированные мицеллы кремневой кислоты. Закрепление этих мицелл на поверхности минералов должно подавлять флотацию. Такой механизм воздействия жидкого стекла хорошо согласуется

с тем, что этот регулятор способен подавлять в известных условиях самые разнообразные по составу минералы и сравнительно легко десорбируется при одном лишь разбавлении раствором или в результате обыкновенной промывки минерала водой. Подтверждением этого является также увеличение подавляющего действия жидкого стекла с повышением его модуля (при повышении модуля увеличивается содержание кремневой кислоты). Вместе с тем следует учитывать и действия силикатных ионов жидкого стекла, а также ионов H^+ и OH^- , которые являются потенциалопределяющими по отношению к кварцу и силикатным минералам.

Во всем этом следует искать объяснения причин избирательности подавляющего действия жидкого стекла на различные минералы, проявляющегося при сравнительно небольших расходах этого реагента.

Соли фосфорных и полифосфорных кислот — тринатрийфосфат ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$), гексаметафосфат натрия ($Na_6P_6O_{18}$) и триполифосфат натрия ($Na_5P_3O_{10}$).

Молекулы полифосфатов состоят из цепей



Эти реагенты — очень сильные гидрофилизаторы поверхности многих минералов и оказывают подавляющее действие на флотацию почти всех минералов.

Электролиты, имеющие в своем составе ионы, одноименные с ионами минерала

Экспериментально установлено В. А. Глембоцким подавление действия сульфатов натрия и калия и серной кислоты на флотацию барита, целестина и англезита, т. е. минералов, содержащих сульфат-ионы. Вместе с тем такие электролиты, как соляная и азотная кислоты, хлораты и нитраты щелочных металлов и др., не содержащие сульфат-ионов, не подавляют флотацию указанных выше минералов.

Применяемые органические реагенты-подавители

Использование в качестве реагентов-подавителей высокомолекулярных органических веществ известно давно (с 30-х годов), когда были испытаны для этой цели крахмал, декстрин, квебрахо, желатина и др. Однако практическое применение реагентов этого типа развилось лишь после второй мировой войны.

Такие реагенты весьма перспективны. Они обладают своеобразным избирательным действием на флотацию отдельных минералов. Развитие производства полимеров создает реальную базу синтеза и производства реагентов.

Органические реагенты-подавители, по С. И. Горловскому, делятся на четыре класса:

1. Неионогенные — полимеры, содержащие неионогенные полярные группы — OH , $>\text{CO}$ и т. п. (крахмал, оксиэтилцеллюлоза и др.).

2. Анионные — полимеры, содержащие анионные полярные группы — COOH , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSC}_3\text{H}$ и т. п. (карбоксиметилцеллюлоза, лигносульфонаты и др.).

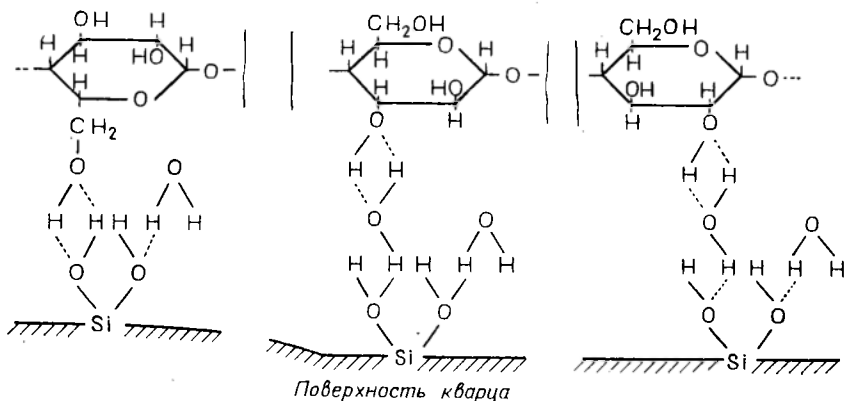


Рис. 46. Схема закрепления крахмала на кварце

3. Катионные — полимеры, содержащие катионные полярные группы — NH_2 , $=\text{NH}$ и т. п. (поливиниламин, хитозан, сополимеры винилпиридина и др.).

4. Амфотерные — полимеры, содержащие анионные и катионные полярные группы (гидролизованный полиакриламид, казеин и другие белки).

Реагенты 3-й и 4-й групп могут содержать также и неионогенные полярные группы.

Взаимодействие органических подавителей с поверхностью минералов различно у реагентов отдельных групп.

Неионогенные реагенты закрепляются на минералах своими полярными группами (чаще всего гидроксильными) с помощью довольно прочных связей. Здесь главную роль играют, по-видимому, водородная связь между водородом гидроксила и атомами кислорода, азота, серы или фтора, находящимися на поверхности минерала. Хотя энергия водородной связи в 3—20 раз меньше энергии химической связи, огромное ко-

личество гидроксильных групп может привести к устойчивому закреплению молекул реагента на минерале. Это косвенно подтверждается плохой десорбцией реагента с минерала при отмывке горячей водой. Схема закрепления крахмала на кварце показана на рис. 46.

Анионные подавители обладают полярными группами, вступающими в химическую связь с поверхностью многих минералов. Поэтому эти реагенты закрепляются на минералах не только водородными связями, но и химическим взаимодей-

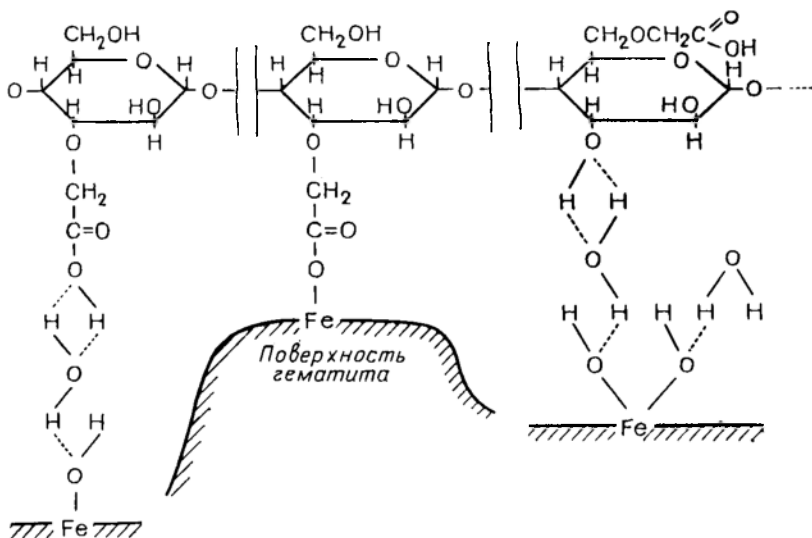


Рис. 47. Схема закрепления карбоксиметилцеллюлозы на гематите

ствием карбоксильных групп и сульфогрупп с катионами, находящимися на поверхности минералов. Такие реагенты закрепляются очень прочно (рис. 47). Химическая связь подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии. Кроме того, не исключено, что на закрепление этих реагентов влияют и электростатические силы. Об этом косвенно свидетельствует уменьшение сорбции реагента с повышением значения pH среды [20].

Катионные подавители весьма слабо связываются с поверхностью минералов. Часть катионных подавителей легко удаляется при отмывке водой. Однако слои реагента, непосредственно прилегающие к поверхности, закрепляются на ней устойчиво. Следовательно, здесь действуют не только электростатические силы и водородные связи, но имеет место и химическая связь. Амфотерные подавители закрепляются на минералах, по-видимому, так же, как и катионные.

Подавляющее действие органических реагентов в принципе связано с комплексом явлений: десорбцией собирателя с поверхности минералов, препятствием закрепления собирателя на минерале и гидрофилизацией поверхности подавителем. Во многих случаях эти процессы протекают одновременно. Но роль их для отдельных типов реагентов различна.

Опыты показали, что почти все органические полимеры практически не вытесняют с поверхности минералов сорбированные на них собиратели анионного и катионного типа. Но закрепившиеся предварительно на минералах полимеры препятствуют последующей сорбции собирателя. Такое действие для некоторых собирателей заметнее при повышении щелочности среды, когда образуются мицеллы собирателя, диффузия которых к поверхности минерала между молекулами полимера затруднена. Однако катионные полимеры, не вытесняющие с поверхности анионные собиратели, оказывают такое действие на катионные собиратели.

Водорастворимые полимеры весьма гидрофильны. Размеры их молекул значительно превышают размеры углеводородных радикалов собирателей. Поэтому сорбция органических полимеров на поверхности сильно ее гидрофилизует даже тогда, когда на поверхности находятся молекулы собирателя. Именно гидрофилизация поверхности является основой их подавляющего флотационного действия.

§ 2. РЕАГЕНТЫ-АКТИВАТОРЫ

Основным назначением действия реагентов-активаторов является улучшение взаимодействия реагентов-собирателей с поверхностью определенных минералов.

Механизм действия реагентов-активаторов

Действие реагентов-активаторов осуществляется созданием на поверхности минералов активных центров, на которых закрепляется собиратель, либо удалением с поверхности гидрофильной пленки, чаще — путем ее растворения (рис. 48).

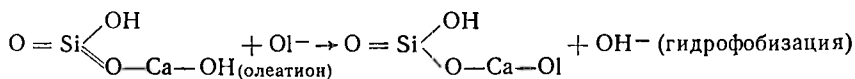
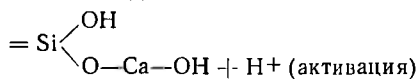
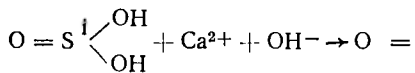
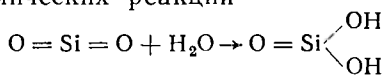
Механизм 1 — образование на поверхности минералов, не взаимодействующей с собирателем, пленки, на которой активно закрепляется собиратель. По этому механизму протекает при флотации процесс сульфидизации окисленных минералов с помощью сернистого натрия (рис. 48, 1). Окисленные минералы сами по себе неспособны взаимодействовать с ксантогенатом. На их поверхности образуется пленка сульфида металла (часто даже заметная макроскопически), на которой и закрепляется собиратель.

Механизм 2 — закрепление на поверхности минералов ионов-активаторов, с которыми затем взаимодействует собиратель.

Примером такого механизма активации флотации является активация флотации кварца собирателем с карбоксильной полярной группой с помощью предварительного закрепления на ней ионов двух- и трехвалентных металлов (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} и др.) (рис. 48, 2а).

Такая активация кварца — явление нежелательное, поскольку флотация кварца собирателями анионного типа, как правило, подавляется. Но активация все же имеет место, но не за счет специального добавления различных солей, а вследствие присутствия в жидкой фазе солей жесткости, продуктов растворения минералов и деталей аппаратуры. В этом случае особенно велика роль так называемых неизбежных ионов [49].

Активацию кварца ионами металлов, находящимися в пульпе, можно представить в виде последовательных химических реакций



Другой пример — активация флотации сфалерита ионами меди (рис. 48, 2б).

Механизм 3 — растворение и удаление с поверхности вторичной гидрофильной пленки с последующим взаимодействием собирателя со свежееобнаженной поверхностью.

Пример — удаление с помощью кислоты с поверхности пирита пленки гидроокислов железа и закрепление затем на пирите ксантогената (рис. 48, 3).

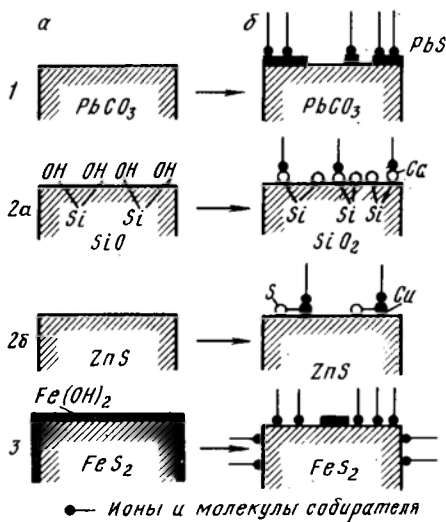


Рис. 48. Схема разных механизмов действия реагентов-активаторов. Состояние поверхности минералов: а — до добавления активатора; б — после добавления активатора

Применяемые реагенты-активаторы

Сернистый натрий (Na_2S) — сульфидирует окисленные минералы цветных металлов по механизму 1. Гетерогенная химическая реакция сульфидизации происходит на поверх-

ности церуссита (PbCO_3) англезита (PbSO_4), малахита $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, азурита $[(\text{CuCO}_3)_2 \times \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Будучи солью сильного основания и слабой кислоты, сернистый натрий образует щелочные растворы. Получающаяся при его гидролизе сероводородная кислота H_2S диссоциирует в две стадии на ионы



Эта диссоциация зависит от щелочности пульпы: чем выше ее pH, тем больше в растворе S^{2-} и, наоборот, с понижением pH возрастает концентрация ионов SH^- и молекул H_2S .

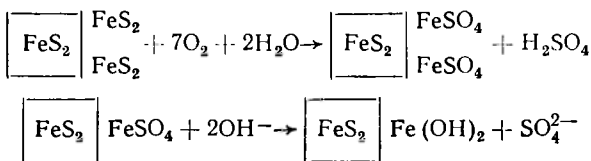
Ионы серы подавляют флотацию сульфидов. Сульфидные же ионы образуют на минералах сульфиды, взаимодействие которых описано выше. Пленка сульфидов на окисленных минералах легко отслаивается от них при перемешивании. Она также окисляется растворенным в воде кислородом, и активирующее действие сернистого натрия во времени затухает. Поэтому целесообразна дробная дозировка сернистого натрия, периодическая подача его в пульпу двумя-тремя порциями.

Расход сернистого натрия колеблется в пределах 200—300 г/т руды. В присутствии сульфата цинка, сульфата железа, а также тонких шламов этот расход может возрастать.

Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) активирует флотацию ксантогенатом сфалерита и немного пирита и пирротина. Действует в основном по механизму 2, образуя на поверхности минералов взаимодействующие с собирателем соединения. В щелочной среде образуется малорастворимая гидроокись меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, и активация флотации происходит медленней. В кислой среде концентрация ионов Cu^{2+} выше, и активация осуществляется быстрее. Как показано Л. Я. Шубовым, С. В. Дуденковым и И. И. Херсонской, медный купорос, влияя на окислительно-восстановительные реакции, может способствовать также переводу ксантогената в диксантогенид, активно закрепляющийся на отмеченных минералах и гидрофобизирующий их поверхность.

Расход медного купороса 200—400 г/т руды. Он возрастает в присутствии цианидов, связывающих медь в комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{CN}_2)]^-$. При слишком высоких концентрациях медного купороса ионы меди связывает находящийся в пульпе ксантогенат (с образованием ксантогената меди), и расход активатора возрастает.

Серная кислота применяется в качестве активатора при флотации сильноокисленных пиритных руд, в частности — для оживления флотации пирита, подавленного сильнощелочной средой. Здесь действует механизм 3. При взаимодействии кислорода и воды с пиритом на его поверхности образуется сульфатосульфат железа, а в объеме жидкой фазы — серная кислота



В щелочной среде серная кислота нейтрализуется, и сульфатные ионы вытесняются с поверхности гидроксильными ионами с образованием сульфогидрата железа

При сильном окислении в щелочной среде на поверхности пирита может образовываться не только это поверхностное соединение, но и новая фаза — пленка окисного и закисного железа или их труднорастворимых основных сульфатов.

При добавлении серной кислоты пленки растворяются, на поверхности образуются сульфидосульфаты, взаимодействующие с сульфгидрильными собирателями.

Кислород, как это показано наиболее полно И. Н. Плаксиным и его школой, активирует флотацию многих минералов. При этом существует optimum времени и степени взаимодействия минералов с кислородом. Оптимальное взаимодействие сульфидных минералов с кислородом является необходимым условием их взаимодействия с ксантогенатом.

Взаимодействие сульфидных минералов с кислородом имеет индивидуальный характер, что способствует повышению селективности их флотации.

§ 3. РЕАГЕНТЫ-РЕГУЛЯТОРЫ pH СРЕДЫ

Реагенты-регуляторы pH среды влияют на флотацию: изменяя форму нахождения собирателей в воде (ионную, молекулярную), выводя из воды нежелательные ионы, пептизируя (или коагулируя) тонкие шламы, а также путем непосредственной адсорбции ионов H^+ и OH^- на минералах.

Примером удаления нежелательных ионов является предотвращение активации кварца ионами железа путем добавления соды, которая переводит железо в нерастворимую в воде гидроокись. Непосредственное влияние водородных и гидроксильных ионов на флотацию может быть прослежено в нескольких направлениях [20, 50]. Ионы H^+ и OH^- , адсорбируясь на минерале, влияют на устойчивость гидратных слоев и, следовательно, могут изменять гидратированность поверхности минерала. Адсорбция ионов H^+ и OH^- может происходить как в отсутствии, так и в присутствии собирателя, поскольку собиратель и эти ионы могут закрепляться на разных участках поверхности минерала. Ввиду этого изменение концентрации водородных ионов может привести иногда к увеличению количества закрепленного собирателя без одновремен-

ного улучшения флотационных показателей или даже при их некотором ухудшении.

Кроме того, эти ионы могут влиять на закрепление собирателя и даже вытеснять его с поверхности минерала.

Закрепление ионов водорода или гидроксидов во внутренней или внешней обкладках двойного электрического слоя будет изменять электрическое состояние поверхности минерала и тем самым влиять на закрепление ионов собирателя в диффузионном слое или непосредственно на поверхности.

Для таких минералов, как кварц, силикаты, гидроокислы, ионы H^+ и OH^- являются потенциалопределяющими, а их адсорбция весьма интенсивна, что объясняет высокую чувствительность указанных минералов к изменению щелочности пульпы и значительную зависимость результатов их флотации от изменения pH пульпы.

Известь, являющаяся дешевым реагентом, наиболее широко используется как регулятор щелочности пульпы и подавитель пирита. Известь применяется в виде специально приготовляемого известкового молока, представляющего суспензию частиц $Ca(OH)_2$ в его водном насыщенном растворе [в 1 л воды при температуре 20 °C растворяется 1,26 г $Ca(OH)_2$]. Расход извести на обогатительных фабриках в среднем составляет 1,5—2 кг/т. Перемешивание пульпы усиливает подавление флотации пирита известью.

§ 4. ПЕПТИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ-РЕГУЛЯТОРОВ

Некоторые реагенты-регуляторы используются при флотации как пептизаторы шламов для ослабления их отрицательного влияния на результаты флотации. В пептизированном состоянии шламы не флотируют и меньше влияют на флотацию частиц обычных для флотации размеров. Пептизирующим действием обладают некоторые электролиты, причем для эффективной пептизации необходимо, чтобы один из ионов электролита-пептизатора был бы потенциалопределяющим по отношению к пептизируемому веществу.

В качестве пептизатора при флотации широко используется жидкое стекло, расход которого при этом обычно меньше, чем при применении его как подавителя.

Универсальными, хотя и малоизбирательными пептизаторами, являются натриевые соли фосфорной кислоты — гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия и др.

При флотации природногидрофобных минералов существенным пептизирующим действием обладают спирты (основным действием которых является пенообразование). Такой эффект выявлен при флотации углей [21].

В литературе описаны многие технические реагенты-регуляторы флотации всех четырех рассмотренных групп [42, 50].

ФЛОТАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ И ГИДРОФОБНОСТИ

Глава I

ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПУЗЫРЬКОВ

Образование минерализованных пузырьков является основным актом флотации. Его удобнее рассматривать в схематизированном виде, когда образуется агрегат, состоящий из одного пузырька и одной частицы минерала. Возникновение такого агрегата называют элементарным актом флотации.

Минерализация пузырьков при флотации осуществляется двумя принципиально различными путями: при соприкосновении частиц с пузырьками и при возникновении на частицах пузырьков газов, выделяющихся из раствора. Первый механизм исследован более детально, хотя имевшаяся ранее недооценка второго механизма представляется неоправданной.

Образование минерализованных пузырьков может быть исследовано термодинамическим и кинетическим методами. Первый метод позволяет лишь в первом приближении оценить принципиальную возможность образования агрегат-пузырек. Второй, более перспективный, устанавливает механизм образования таких агрегатов, а также роль отдельных факторов, определяющих вероятность и скорость осуществления элементарного акта флотации и тем самым — всего процесса флотации.

До последних лет считалось, что прилипание частиц минералов к пузырькам обязательно сопровождается образованием трехфазного периметра смачивания и определяется величиной

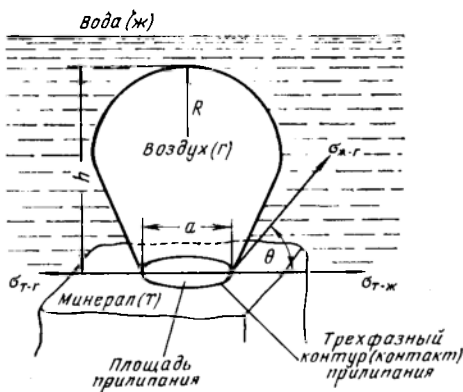


Рис. 49. Схема прилипания пузырька газа к твердой поверхности:

θ — краевой угол; a — диаметр площади прилипания; R — радиус кривизны поверхности пузырька; h — высота пузырька; $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{т-ж}$ и $\sigma_{ж-г}$ — поверхностное натяжение на разделах фаз соответственно твердой и газообразной, твердой и жидкой и жидкой и газообразной.

Очертание пузырька показано условно

краевого угла (рис. 49). Однако в свое время К. Ф. Белоглазов предположил возможность закрепления частиц на пузырьке и без образования трехфазного периметра смачивания, за счет адсорбции аполярных радикалов собирателей в поверхности пузырька.

Эта «адсорбционная» гипотеза вызвала в свое время оживленную дискуссию. В дальнейшем Б. В. Дерягин и С. С. Духин обосновали возможность устойчивого прилипания малых минеральных частиц к пузырькам за счет дальнедействующих поверхностных сил (в частности, сил Лондона — Ван-дер-Ваальса) [13].

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИЛИПАНИЯ ЧАСТИЦЫ МИНЕРАЛА К ПУЗЫРЬКУ ВОЗДУХА

При флотации система из менее устойчивого состояния (разобщенные пузырьки и подготовленные к флотации частицы) переходит в более устойчивое (агрегат минерал — пузырек). Принципиальная возможность осуществления такого процесса может быть установлена на основании второго закона термодинамики. Применение в данном случае термодинамики равновесных систем несколько условно, поскольку приходится иметь дело с процессами кинетическими неравновесными. Согласно этому закону, всякий процесс или реакция могут протекать самопроизвольно только в направлении, соответствующем уменьшению свободной энергии данной системы. Свободной энергией называется та часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу при постоянных температуре и объеме. Связанная же часть внутренней энергии (характеризуемая энтропией) не может быть превращена в работу. Если процесс приводит к возрастанию свободной энергии системы, то для его осуществления необходимо затратить работу, источник которой находится вне данной системы.

При определении термодинамическим методом возможности данного процесса рассчитывается свободная энергия системы до и после его осуществления.

При анализе возможности образования комплекса минерал — пузырек учитываемой свободной энергией системы является поверхностная энергия на поверхностях раздела: твердое — газ (т — г), твердое — жидкость (т — ж) и жидкость — газ (ж — г). Количество свободной энергии определяется в этом случае суммой произведений поверхностных энергий на соответствующие площади поверхностей раздела. При этом упрощенно принимается, что пузырек имеет строго шарообразную форму. Неточность такого допущения показана В. И. Мелик-Гайказяном [29].

Термодинамический анализ возможности прилипания частицы минерала к пузырьку при их столкновении

Основное уравнение, характеризующее возможность самопроизвольного прилипания частицы минерала к пузырьку, выводится следующим образом.

Запас свободной энергии системы до прилипания частицы к пузырьку (рис. 50, а)

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

где $S_{ж-г}$ и $S_{т-ж}$ — площади поверхностей раздела жидкость — газ и твердое — жидкость; $\sigma_{ж-г}$ и $\sigma_{т-ж}$ — поверхностная энергия на этих же разделах.

Запас свободной энергии системы после прилипания частицы к пузырьку (рис. 50, б) W_2 , отнесенный к площади прилипания в 1 см²,

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

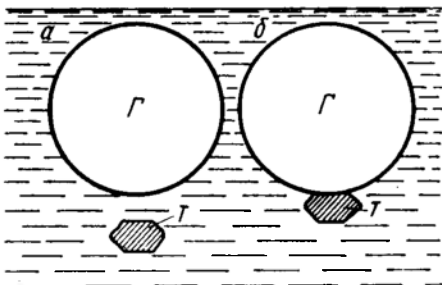


Рис. 50. Схема состояния флотационной системы до и после прилипания частицы к пузырьку

Уменьшение свободной энергии системы ΔW имеет место при условии

$$\Delta W = W_1 - W_2 = \sigma_{ж-г} + \sigma_{т-ж} - \sigma_{т-г} > 0$$

или

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

Этим соотношением нельзя пользоваться для расчетов, поскольку поверхностные энергии твердых тел пока не могут быть измерены. Поэтому приходится заменять указанные величины известными ($\sigma_{ж-г}$ и равновесным краевым углом θ). Обе эти величины могут быть непосредственно измерены. При равновесном закреплении пузырька воздуха на твердой поверхности¹ из условий равновесия точки на трехфазном контакте справедливо следующее соотношение:

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

В этом случае силы, стремящиеся передвинуть линию, по которой пузырек контактирует с твердой поверхностью (трех-

¹ Допущение о таком равновесии весьма условно, поскольку ему мешает гистерезис смачивания.

фазный периметр смачивания), влево и вправо, взаимно уравновешиваются (см. рис. 49).

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

Это уравнение справедливо для площади прилипания, равной 1 см^2 . Если же рассмотреть прилипание частицы с учетом деформации пузырька и изменения его поверхности, то получим более точное уравнение (2), мало отличающееся от уравнения (1) [20]:

$$\Delta W = \frac{W_1 - W_2}{S_{т-г}} = \sigma_{ж-г} \left(\frac{S_{ж-г} - S'_{ж-г}}{S_{т-г}} - \cos \Theta \right), \quad (2)$$

где $S'_{ж-г}$ — граничащая с водой поверхность, которую имеет пузырек после прилипания; W_2 — свободная энергия системы после прилипания с учетом деформации и изменения поверхности пузырька.

Уравнения (1) и (2) показывают, что убыль свободной энергии системы тем больше, чем больше краевой угол. Другими словами, чем гидрофобнее поверхность минерала, тем лучше его прилипание к воздушному пузырьку¹.

Уравнения (1) и (2) свидетельствуют о том, что убыль свободной энергии системы тем меньше, чем ниже $\sigma_{ж-г}$, т. е. флотационная активность поверхности снижается при снижении $\sigma_{ж-г}$. Однако на практике реагенты-пенообразователи, которые всегда несколько уменьшают $\sigma_{ж-г}$, повышают интенсивность флотации.

Это объясняется тем, что пенообразователи снижают величину $\sigma_{ж-г}$ очень незначительно (на $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$). С другой стороны, эти реагенты улучшают условия флотации, уменьшая размеры пузырьков воздуха, увеличивая их устойчивость в пульпе и пене и уменьшая давление газов на площадь прилипания, равное $\frac{2\sigma}{r}$, где σ — поверхностное натяжение, r — радиус площади прилипания. В итоге преобладает действие пенообразователей, направленное в сторону улучшения процесса флотации.

Термодинамический анализ возможности возникновения на частице минерала пузырька газов, выделяющихся из раствора [20]

Растворимость газов в воде тем меньше, чем ниже давление (закон Генри). Поэтому при понижении давления из воды, содержащей растворенные газы в количестве, близком к насыщению, будут выделяться мельчайшие пузырьки газов.

¹ Всегда считалось, что краевой угол характеризует степень гидрофобности твердой поверхности. В последнее время появились работы В. И. Мелника-Гайказяна, подробно рассматривающего и уточняющего это общее положение [28].

Возникшие пузырьки обладают свободной поверхностной энергией, следовательно, для их образования необходимо затратить определенную работу W_1 .

В общем случае

$$W_1 = W_a + W_6 + W_b,$$

где W_a — работа образования новой поверхности раздела фаз; W_6 — работа образования полости (разрыва сплошности воды); W_b — работа заполнения этой полости водяным паром (необходимая для испарения воды).

$$W_a = 4 \pi R^2 \sigma_{ж-г}; \quad W_6 = \frac{4}{3} \pi R^3 p \quad \text{и} \quad W_b = -\frac{4}{3} \pi R^3 p_n,$$

где R — радиус пузырька; p — давление в пузырьке; p_n — упругость пара жидкости.

Отсюда

$$W_1 = 4 \pi R^2 \left[\sigma_{ж-г} - \frac{R}{3} (p_n - p) \right].$$

Если пузырек возникает не в объеме воды (будучи со всех сторон окруженным ею), а на твердой поверхности, то приходится затрачивать работу

$$W_2 = S_2 \sigma_{ж-г} + S_1 \sigma_{ж-г} - S_1 \sigma_{т-ж} + W_6 + W_b,$$

где S_1 — площадь поверхности прилипания; S_2 — площадь поверхности пузырька (приближенно имеющая форму шарового сегмента).

Пренебрегая величинами W_b и W_6 (поскольку W_1 в основном определяется величиной W_a) и произведя ряд преобразований, получаем

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}}{\sqrt[3]{3 \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2} + 1}}. \quad (3)$$

Величина отношения $W_1 : W_2 > 1$. Следовательно, образование пузырька на твердой поверхности требует меньшей затраты энергии, чем это необходимо при возникновении пузырька в объеме воды. Чем больше θ , тем легче пузырьку газов возникнуть на данной поверхности [20].

Другими словами, чем гидрофобнее поверхность частицы минерала, тем вероятнее образование на ней пузырьков газов, выделившихся из раствора.

Комбинированный способ прилипания пузырька к твердой поверхности

Кроме двух отмеченных способов образования агрегатов минерал — пузырек при флотации имеет место и третий, комбинированный способ (выявленный и исследованный В. И. Классеном), при котором на частице минерала вначале возникает, выделяясь из раствора, мелкий пузырек. К этому пузырьку прикасается более крупный пузырек, обладающий достаточной подъемной силой для увлечения зерна в пену. Крупный пузырек сливается («коалесцирует») с мелким и лишь затем прилипает к зерну [20].

Мелкий пузырек как бы активизирует поверхность минерала, улучшая ее прилипание к другим пузырькам. При таком «коалесцентном» механизме прилипания зерна к пузырьку убыль свободной энергии системы больше, чем при слипании их при простом столкновении.

§ 2. КИНЕТИКА ПРИЛИПАНИЯ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ К ПУЗЫРЬКАМ

Кинетический анализ процессов образования комплекса минерал — пузырек при флотации, в отличие от термодинамического анализа, производится с максимально возможной расшифровкой молекулярного механизма этих процессов при обязательном учете изменений, происходящих с течением времени.

Такой анализ был осуществлен благодаря работам советских ученых: А. Н. Фрумкина, П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина и др., давших новые представления относительно сущности процессов смачивания и свойств гидратных слоев, окружающих зерна и пузырьки воздуха в водной среде.

Разрушение прослойки воды, отделяющей частицу минерала от пузырька воздуха

Прослойка воды, разделяющая сближающиеся частицу и пузырек, состоит из двух областей, обладающих различными свойствами. Относительно толстый слой воды h_1 , несколько удаленный от поверхностей частицы и пузырька, не обладает какими-либо особыми свойствами (рис. 51, а). У поверхностей же зерна и пузырька имеются более устойчивые гидратные слои.

Прослойка неизменной воды удаляется из щели между частицей и пузырьком относительно легко и тем скорее, чем меньше площадь щели между ними. Однако при очень большой скорости столкновения пузырька с частицей и большим ускорении движения воды эта прослойка как бы затвердевает и удаление ее в это мгновение затрудняется.

Наиболее важный этап прилипания наступает тогда, когда соприкасаются гидратные оболочки, окружающие частицу минерала и пузырек воздуха (рис. 51, б). Молекулы воды в гидратных оболочках находятся в силовом поле поверхностей и связаны друг с другом, образуя своеобразный каркас. Для разрушения гидратных оболочек необходимо произвести опре-

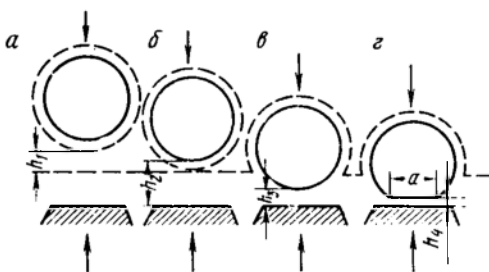


Рис. 51. Стадии прилипания сближающихся пузырька и частицы с образованием краевого угла смачивания

деленную работу. На рис. 52 показано изменение свободной энергии гидратной прослойки по мере ее утончения, происходящего при сближении поверхностей пузырька и твердого тела.

Вначале, до соприкосновения гидратных оболочек частицы и пузырька, утончение прослойки воды между ними происходит без возрастания свободной энергии этой прослойки, поскольку удаляется вода, молекулы которой легкоподвижны. Начиная с точки б, свободная энергия возрастает. Для компенсации временного возрастания свободной энергии системы приходится затрачивать дополнительную энергию.

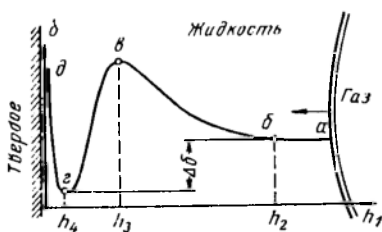


Рис. 52. Изменение свободной энергии прослойки воды при ее утончении

По достижении некоторого критического расстояния h_3 (см. рис. 51, в) прослойка воды становится тонкой и крайне неустойчивой. Начиная с этого момента, свободная энергия прослойки при дальнейшем утончении ее начинает резко снижаться. Следовательно, в данной стадии прилипания осуществляется самопроизвольно с очень большой скоростью. Пузырек скачком прилипает к частице, контактируя с ней по определенной площади диаметром a (см. рис. 51), называемой площадью контакта, окруженной трехфазным контуром

(периметром) прилипания (см. рис. 49). На твердой поверхности обычно остается тончайшая пленка молекул воды толщиной h_4 (см. рис. 51, г), находящаяся в равновесии с парами воды внутри пузырька. Эта пленка прочно связана с поверхностью и является как бы ее продолжением. Удаление этой пленки связано с увеличением свободной энергии (участок г—д кривой на рис. 52).

Кинетика соприкосновения частицы минерала с пузырьком

Для слипания частиц минералов с пузырьком, находящихся в пульпе, необходимо прежде всего их соприкосновение. Оно зависит от соотношения размеров пузырьков и частиц, а также от скорости потоков, их сталкивающих. В схематизированных условиях, когда одиночная частица падает на всплывающий шаровидный пузырек, вероятность соприкосновения находится в прямой зависимости от массы частицы (рис. 53).

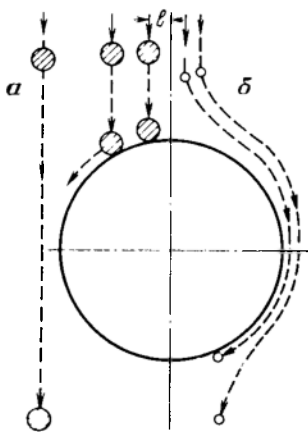


Рис. 53. Схема соприкосновения с пузырьком частиц разных размеров: крупных (а) и мелких (б)

Крупная частица, обладающая достаточной массой, под действием инерционных сил движется почти прямолинейно и соприкасается с пузырьком, если прицельное расстояние l меньше суммы радиуса пузырька и диаметра частицы.

Мелкая частица, обладающая малой массой, имеет небольшую силу инерции и увлекается в сторону потоками жидкости, обтекающими пузырек. При определенных условиях они все же приближаются к нижней сфере пузырька, чаще же проходят мимо него. Наряду с таким «дальним» гидродинамическим взаимодействием существует «ближнее» взаимодействие, связанное с затруднением вытекания жидкости из зазора между пузырьком и частицей.

И все же, несмотря на указанные препятствия, мелкие, «безынерционные» частицы могут соприкасаться с поверхностью пузырька. Как показали Б. В. Дерягин и С. С. Духин, это происходит по двум причинам. Во-первых, возникает прижимная сила, обусловленная тем, что выше экваториальной плоскости линии тока жидкости все же стремятся приблизиться к пузырьку и увлекают за собой частицы [13]. Во-вторых, в кормовой области пузырька имеются завихрения, также способствующие сближению с ним мелких частиц [20].

После того как частицы минералов по тем или иным причинам сблизилась с поверхностью пузырька, для осуществления прилипания необходимо преодоление энергетического барьера, связанного с удалением устойчивых слоев воды (рис. 52). Для крупных частиц это могут быть механические инерционные силы. Для частиц с малой массой по Б. В. Дерягину и С. С. Духину на первый план выступают дальндействующие поверхностные силы — молекулярные и электростатические [13]. При одноименных зарядах пузырька и частицы они отталкиваются друг от друга, при разноименном — притягиваются.

Величины электрокинетических потенциалов пузырька и частицы могут не совпадать. Тогда, согласно развитой Б. В. Дерягиним теории гетерокоагуляции, по мере приближения к нулю поверхностного потенциала хотя бы одной поверхности силы отталкивания превращаются в силы притяжения.

При одноименном заряде на больших и очень малых расстояниях превалируют силы молекулярного притяжения, на среднем расстоянии — силы электростатического отталкивания (рис. 54, кривая 1). При нулевом заряде пузырька барьер электростатических сил отталкивания исчезает (рис. 54, кривая 2) и, при разноименных зарядах поверхности и частицы возрастают силы притяжения (рис. 54, кривая 3). Последняя ситуация может быть достигнута с помощью адсорбции реагентов на поверхностях пузырьков и частиц. Например, катионоактивные реагенты, сорбируясь пузырьком, сообщают ему отрицательный заряд.

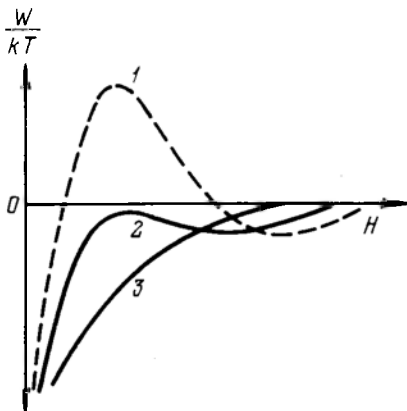


Рис. 54. Результирующие кривые, характеризующие вклад молекулярных сил притяжения и электростатических сил:

W — энергия прослойки; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; H — расстояние между пузырьком и частицей. Заряд пузырька: 1 — одноименный с частицей; 2 — нулевой; 3 — разноименный с частицей

Кинетика прилипания частиц минералов к пузырькам после их соприкосновения

Крупная частица и пузырек должны столкнуться в пупле с некоторой силой, необходимой для преодоления сопротивления водной прослойки. Время их контакта должно быть таким, чтобы вода успела удалиться из зазора между поверхностями частицы и пузырька. Сила столкновения и время

контакта могут быть тем меньше, чем гидрофобнее поверхность частицы минерала.

Влияние реагентов, изменяющих гидратированность поверхности минеральных частиц, на время контакта, необходимое для прилипания, установлено измерениями.

Имеются контактные приборы (конструкции Свен-Нильсона, М. А. Эйгелеса, В. А. Глембоцкого), которые при помощи различных приспособлений позволяют касаться пузырьком, закрепленным в держателе 2 (рис. 55), поверхности порошка, находящегося в кювете 1. Время контакта с пузырьком можно изменять от тысячных долей секунды до минут и часов. При помощи контактных приборов установлено, что реагенты-соби-

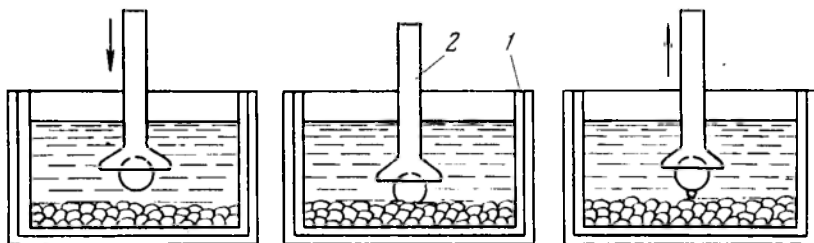


Рис. 55. Схема действия контактного прибора

рателл повышают скорость прилипания. Реагенты-подавители, наоборот, замедляют прилипание.

Существенное влияние на прилипание оказывает также форма частицы. Если частица ударяется о пузырек острым выступом, то условия разрушения гидратной прослойки и удаления воды из зазора улучшаются. Наоборот, при столкновении с пузырьком большой плоскости грани частицы удаление воды затруднено, и прилипание минерала к пузырьку ухудшается. Это было отмечено нами [20] и подтверждено экспериментально Ф. Шпетлом и Ф. Дедеком [48]. Они установили также, что для относительно крупных зерен имеется оптимум скорости их соударения с пузырьком: при слишком большой скорости они отскакивают от поверхности. Так, оптимальная скорость столкновения с пузырьком угольных частиц флотационной крупности лежит в пределах 2—10 см/с.

Столкновение частицы с пузырьком может сопровождаться последующим скольжением ее по поверхности пузырька, во время которого также происходит разрушение гидратной оболочки. Процесс скольжения зерен по пузырькам при флотации экспериментально изучен О. С. Богдановым и другими, а прилипание при первом контакте — Д. И. Брауном и П. Ф. Веланом.

Выше рассматривался механизм слипания при столкновении единичной частицы с пузырьком. В пульпе флотационной машины в каждую секунду происходит бесчисленное количество таких столкновений, и процесс прилипания частиц к пузырькам носит статистический характер. Определенная часть этих столкновений оканчивается прилипанием зерен к пузырькам. В других случаях гидратные оболочки не могут быть разрушены, и прилипания не происходит. Следовательно, при флотации изменением физико-химических и физических факторов создаются условия, обеспечивающие наибольшую вероятность прилипания к пузырькам одних минералов и наименьшую вероятность прилипания других.

Кинетика возникновения на минеральных частицах пузырьков газов, выделяющихся из раствора

Агрегаты минерал — пузырек могут образовываться не только при столкновении частицы с пузырьками, но и в результате выделения последних из раствора [20].

Кинетика возникновения пузырька показана на рис. 56.

После понижения давления и возникшего вследствие этого пересыщения раствора газом в воде пульпы в течение некоторого (весьма короткого) отрезка времени 1 пузырьки не образуются. В это время молекулы газов перемещаются к участкам, где им легче объединиться, разорвать связи, существующие между молекулами воды, и образовать пузырек. Когда в таком участке накопится достаточное количество молекул газов, то они под действием сил Ван-дер-Ваальса (межмолекулярных) в отрезок времени 2 объединяются и образуют зародыш пузырька радиусом R_{min} . Этот процесс протекает очень быстро: время, характеризующее отрезком 2, равно примерно 10^{-12} с. По существу пузырек образуется мгновенно, скачком.

Для того чтобы зародыш пузырька был устойчивым, его радиус должен быть достаточно большим. Капиллярное давление в пузырьке P зависит от его радиуса R и от поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$:

$$P = \frac{2 \sigma_{ж-г}}{R}.$$

Если радиус R будет слишком мал, то давление P возрастет настолько, что газы пузырька (в соответствии с законом Генри)

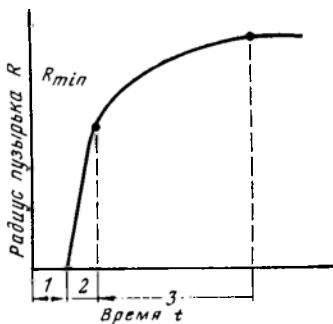


Рис. 56. Кинетика возникновения и роста пузырька на частице при выделении газов из раствора

снова растворятся. Условие устойчивого существования зародыша пузырька состоит в том, что давление газа внутри пузырька не должно превышать внешнего давления газа, при котором происходило насыщение жидкости.

Обозначим через p давление газа, при котором происходило насыщение, p_1 — внешнее давление газа на жидкость после снижения давления. Тогда из условия нерастворения пузырька давление газа внутри него, складывающееся из внешнего p_1 и капиллярного P , должно равняться p . Отсюда

$$p_1 + \frac{2 \sigma_{ж-г}}{R_{\min}} = p;$$

$$R_{\min} \approx \frac{2 \sigma_{ж-г}}{p - p_1} \approx \frac{2 \sigma_{ж-г}}{k(C - C_1)}, \quad (4)$$

где k — постоянная в уравнении Генри; $C - C_1$ — разность конечной и начальной концентрации газов в растворе, или степень пересыщения раствора газом в воде; $p - p_1$ — снижение давления (при условии начальной насыщенности раствора газами).

В дальнейшем, в течение времени, характеризуемого отрезком 3, пузырек увеличивается за счет диффузии в него растворенных газов.

При $\theta > 0^\circ$ зарождающемуся пузырьку легче отодвинуть молекулы воды от твердой поверхности, чем оторвать их друг от друга. Чем менее гидратирована минеральная поверхность, тем легче пузырьку возникнуть на ней.

Как и прилипание частиц к пузырькам при столкновении, выделение пузырьков из раствора на частицах имеет статистический характер. Результаты флотации этими пузырьками определяются вероятностью их возникновения на данных минеральных частицах. Эта вероятность возрастает с увеличением гидрофобности поверхности частиц и пересыщения раствора газов в воде.

Очень часто пузырьки, выделившиеся из раствора, имеют слишком малые размеры и не в состоянии поднять минеральные частицы в пену. Однако и такие пузырьки способствуют ускорению флотации, облегчая прилипание к частицам минерала более крупных пузырьков, имеющих достаточную подъемную силу.

Анализ ограниченных сведений о практике работы машин с выделением газа из раствора и некоторые опыты показывают, что флотация таким путем зависит не только от конечного перепада давления, но и от кинетики понижения давления. Если давление падает резко, и возникает большое пересыщение раствора газом в воде, то пузырьки возникают менее избирательно на частицах даже с весьма различной гидратированностью поверхности. Это приводит к понижению избирательности флотации. Кроме того, в данном случае образуются относительно

крупные пузырьки, и растворенных газов может не хватить для полного извлечения флотлируемых зерен.

Пузырьки возникают из раствора на частицах всех размеров. Поэтому таким путем лучше флотируют мелкие частицы, соприкосновение которых с пузырьком в пульпе затруднительно.

§ 3. ЗАКРЕПЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ НА ПУЗЫРЬКАХ

В пульпе флотационных машин возникают различные силы, стремящиеся оторвать от пузырька прилипшие к нему частицы минерала. К этим силам относятся силы трения, тяжести частиц и силы инерции. Наибольшее значение имеют силы инерции [20]. Минерализованные пузырьки движутся по изогнутым траекториям, то замедляя, то ускоряя свое движение. Силы инерции, пропорциональные массе частиц, обычно стремятся оторвать их от пузырьков. В том же направлении действуют и силы, возникающие при столкновении пузырьков друг с другом, с деталями машины, а также силы трения поверхности пузырьков о пульпу и о другие пузырьки и капиллярное давление в пузырьках.

Работа силы тяжести A при равномерной скорости всплывания пузырька может быть определена по формуле, выведенной К. Ф. Белоглазовым:

$$A = \frac{a^5 \rho_1 g}{8 R},$$

где a — диаметр площади контакта; ρ_1 — плотность минерала в воде; R — радиус пузырька; g — ускорение свободного падения.

Из формулы следует, что отрывающие силы тем больше, чем выше плотность частицы и особенно чем больше ее размеры (при прочих равных условиях размеры площади прилипания пропорциональны размерам частицы). При возникновении инерционных сил вероятность отрыва значительно возрастает. Силы отрыва частиц размером 100 мкм в миллион раз больше, чем частиц размером 1 мкм.

Для того чтобы противостоять этим воздействиям и не отрываться от пузырька, минеральная частица должна закрепиться на нем достаточно прочно.

Общее уравнение, определяющее прочность прилипания пузырька газа к твердой поверхности в статических условиях, выведено еще в 1933 г. Б. В. Кабановым и А. Н. Фрумкиным следующим образом.

Сила прилипания пузырька $F_{пр}$, с которой он удерживается поверхностью минерала, действует по периметру площади контакта пузырька и минерала и равна произведению величины этого периметра πa на значение вертикальной составляющей

поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г} \sin \theta$, как бы притягивающего твердую поверхность к оболочке пузырька:

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

где a — диаметр окружности, по которой пузырек прикрепляется к твердой поверхности (см. рис. 49), см; $\sigma_{ж-г}$ — поверхностное натяжение на разделе жидкость — газ, дин/см; Θ — краевой угол.

Гидростатическая сила подъема пузырька жидкостью F , согласно закону Архимеда,

$$F = Vg\rho,$$

где V — объем пузырька, см³; g — ускорение свободного падения, см/с²; ρ — плотность жидкости, г/см³.

Для определения условий равновесия необходимо учесть, что давление внутри пузырька больше гидростатического давления в окружающей жидкости вследствие капиллярного давления.

Разность давлений в жидкости и газе у основания пузырька составит

$$\frac{2\sigma_{ж-г}}{R} - hg\rho,$$

где h — высота пузырька, см (давление газа во всех участках пузырька практически одинаково, а давление воды у основания пузырька возрастает по сравнению с давлением у его вершины на величину гидростатического давления $hg\rho$).

Эта разность давлений внутри пузырька и вне его приводит к появлению добавочной силы отрыва, равной произведению площади контакта $\frac{\pi a^2}{4}$ на величину добавочного давления $\frac{2\sigma_{ж-г}}{R} - hg\rho$.

Таким образом, полное условие равновесия пузырька на твердой поверхности выражается следующим уравнением:

$$\pi a \sigma_{ж-г} \sin \Theta = Vg\rho + \frac{\pi a^2}{4} \left(\frac{2\sigma_{ж-г}}{R} - hg\rho \right). \quad (5)$$

Из этого уравнения видно, что прочность прилипания тем больше, чем гидрофобнее поверхность (чем больше краевой угол Θ).

Оболочка пузырька связывается с минеральной поверхностью по линии трехфазного контакта. Чем жестче закреплена эта линия, тем прочнее прилипание. Поэтому гистерезис смачивания часто увеличивает устойчивость прилипания. Однако, как показано В. И. Меликом-Гайказяном, однозначная связь прочности прилипания с гистерезисом смачивания отсутствует вследствие того, что он может обуславливаться разными причинами.

Применительно к реальным условиям флотации уравнение (5) преобразовано Н. В. Матвеевко следующим образом. Учитывая, что силы отрыва возникают также вследствие инерции частиц, и отнеся суммарную силу отрыва к единице длины трехфазного периметра, им получено уравнение, характеризующее равновесие удельных флотационных сил:

$$\sigma_{ж-г} \sin \Theta = C \frac{K}{\pi \chi} (\Delta - \rho) d_{кр}^2 + \frac{\chi d_{кр}}{4} \left(\frac{2 \sigma_{ж-г}}{R} - \rho h g \right), \quad (6)$$

где χ — отношение диаметра площади контакта и частицы (безразмерное); C — ускорение отрыва частицы от пузырька, см/с²; K — коэффициент пропорциональности между кубом диаметра частицы и ее объемом (безразмерный); $d_{кр}$ — диаметр частицы критической для флотации крупности, см; R — радиус пузырька, Δ — плотность минерала, г/см³.

Это уравнение позволяет рассчитывать флотируемость частиц в разных условиях.

Если рассмотреть подробнее кинетику отрыва пузырька от твердой поверхности, то можно заметить, что он начинается с сокращения площади прилипания. В этой стадии вода вытесняет воздух с поверхности площади контакта. Этому вытеснению препятствует и капиллярное давление газов внутри пузырька. Следовательно, это давление действует в двух противоположных направлениях, способствуя и препятствуя отрыву частиц от пузырьков. Чем гидрофобнее поверхность, тем труднее осуществляется этот процесс, тем менее вероятен отрыв пузырька от твердой поверхности.

Кроме гидрофобности поверхности на прочность прилипания частиц к пузырьку влияет также наличие на этой поверхности острых выступов и ребер. Наблюдениями П. А. Ребиндера установлено, что острые ребра «... всегда являются труднопреодолимой преградой для периметра смачивания, так что, когда при смачивании тел периметр доходит до ребра, то он задерживается на ребре...» [39].

Все сказанное выше относится к случаю такого прилипания минеральной частицы к минералу, при котором образуется краевой угол смачивания. Однако формирование трехфазного контакта смачивания сопряжено с затратой большой энергии. У очень мелких частиц такое прилипание может не произойти. В последнем случае основную роль при закреплении частиц играет описанный выше механизм гетерокоагуляции.

§ 4. ФОРМЫ АГРЕГАТОВ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ И ПУЗЫРЬКОВ

В результате слипания в пульпе пузырьков и частиц минералов, подготовленных реагентами, образуются разнообразные агрегаты (рис. 57). В простейшем случае такие агрегаты состоят

из одного пузырька и прилипшей к нему единичной частицы. При повышенном количестве в единице объема пульпы флотирующихся минеральных частиц они образуют в нижней сфере пузырька сплошной слой (рис. 57, а). В зависимости от имеющихся условий флотации минеральные частицы занимают от 1—2 % поверхности пузырьков (при основной флотации бедных руд или при очистных операциях флотации) до 20—30 % этой поверхности (при флотации угля очень богатых руд или при перечистных операциях).

Кроме этих видов агрегатов минеральных частиц и пузырьков возможна также флотация единичных крупных частиц груп-

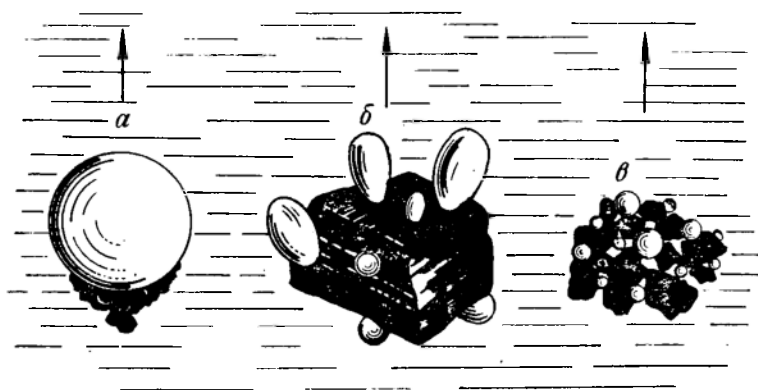


Рис. 57. Агрегаты частиц минералов и пузырьков, образующиеся в пульпе при флотации

пой пузырьков (рис. 57, б) и образование группы слипшихся частиц и пузырьков — так называемых аэрофлокул (рис. 57, в). Для образования таких агрегатов необходимы особые условия, в частности высокая гидрофобность поверхности минералов, хорошая аэрированность пульпы и относительно слабое ее перемешивание в зонах всплывания пузырьков и отстаивания пены. Для образования аэрофлокул, кроме того, необходимо большое количество флотируемых частиц в единице объема пульпы.

Флотация частиц минерала группой пузырьков необходима тогда, когда требуется перевести в пену особенно крупные минеральные частицы.

Аэрофлокулярная флотация приводит к максимальному использованию поверхности и подъемной силы пузырьков, как показал Г. С. Бергер, образование аэрофлокул свидетельствует о наличии хорошо подобранного режима флотации.

Им же установлено, что удаление избытка собирателя из жидкой фазы пульпы (после достаточной гидрофобизации им флотируемых минералов) способствует быстро протекающей

аэрофлокулярной флотации. Кроме того, полезно тонкое диспергирование пузырьков при одновременном слабом перемешивании пульпы (ввиду относительной непрочности аэрофлокул). По-видимому, аэрофлокулярной флотации будет содействовать оптимальное выделение газов из раствора [3].

Глава II

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ НА ФЛОТАЦИЮ

§ 1. ФЛОТИРУЕМОСТЬ ЧАСТИЦ РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ

При флотации в пульпе находятся частицы самых разных размеров, начиная от нескольких десятых долей миллиметра (в отдельных случаях даже от нескольких миллиметров) и кончая тончайшими частицами размером меньше микрона. Практика флотации и многие специальные исследования свидетельствуют о том, что флотирваемость минералов сильно зависит от размера частиц. Определенную роль играет и форма частиц. Наличие острых граней обычно улучшает флотацию.

Оптимальная крупность частиц, при которой достигается лучшая флотирваемость, зависит от их гидрофобности и плотности. Чем выше гидрофобность и меньше плотность, тем более крупные частицы могут флотироваться.

Успешнее всего разделяются флотацией частицы некоторых средних размеров, примерно от 0,1 до 0,02 мм (в отдельных случаях пределы оптимальной крупности могут несколько изменяться).

Частицы средних размеров полей и скорей извлекаются в концентраты и требуют для флотации минимального расхода реагентов.

Наиболее чистые фракции концентратов бывают представлены крупными зернами (если отсутствуют сростки, образующие крупные зерна). Однако раскрытие сростков улучшается при более тонком измельчении, чем и обуславливается повышение качества средних по крупности фракций концентрата. Самые тонкие фракции концентрата имеют пониженное качество в результате худшей селективности флотации мельчайших частиц.

Хвосты флотации получают наиболее чистыми в средних классах крупности. Более крупные частицы обычно несколько обогащены флотирваемым компонентом. Это происходит по двум причинам: вследствие худшей флотирваемости крупных частиц и наличия в последних повышенного количества сростков. Мелкие фракции хвостов обогащены флотирваемыми минералами вследствие пониженной флотирваемости мелких частиц.

При флотации в специальных условиях (в машинах кипящего слоя, пенной сепарации) отрывающие силы сведены к минимуму и создают благоприятные условия флотации крупных частиц. В этих случаях осуществляется максимальная флотация наиболее крупных (до нескольких миллиметров) частиц минералов.

Выявление и устранение причин, вызывающих плохие результаты флотации частиц крайних размеров, весьма важно.

Повышение верхнего предела крупности флотируемых частиц имеет большое промышленное значение. При флотации крупновкрапленных руд достаточно полное разделение сростков может произойти при относительно крупном измельчении руды. Однако руду приходится измельчать тоньше, потому что крупные частицы не могут быть подняты пузырьками на поверхность пульпы. Флотация более крупных частиц в отдельных случаях имеет преимущества:

значительно повышается производительность отделений измельчения, сгущения, фильтрации и сушки (повышение верхнего предела крупности измельчаемых зерен всего с 0,2 до 0,3 мм повышает производительность шаровых мельниц примерно на 30 %);

в отдельных случаях более крупнозернистые концентраты в дальнейшем лучше перерабатываются (например, автоклавная плавка концентратов руд самородной серы протекает более эффективно на крупных продуктах). Крупные частицы графита обладают большей ценностью, чем мелкие.

Устранение отрицательного влияния мельчайших частиц на флотацию более крупных частиц также очень важно, так как позволяет: подвергать обогащению тонковкрапленные и легкошламующиеся руды. Многие из подобных руд, например содержащие охристые минералы молибдена, вольфрама, свинца и других весьма ценных металлов, до сих пор не могут быть использованы промышленностью ввиду того, что эти минералы быстро переходят в тончайшие шламы, которые все еще не могут быть эффективно выделены из руды флотацией; значительно улучшить флотацию (селективность, скорость) многих полезных ископаемых.

§ 2. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА ВЕРОЯТНОСТЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА ПРИ ФЛОТАЦИИ

Размеры минеральных частиц играют большую роль при определении вероятности их прилипания и устойчивого закрепления на пузырьках.

Как показал О. С. Богданов, вероятность флотации определяется произведением вероятностей столкновения частицы с пузырьком $\varphi_{ст}$ и их устойчивого слипания $\varphi_{закр}$, т. е. $\varphi = \varphi_{ст}\varphi_{закр}$.

Вероятность столкновения частицы с пузырьком при прочих равных условиях тем больше, чем крупнее частица и больше ее масса. В этом случае имеется большая разность скоростей движения пузырьков и частиц в пульпе, что естественно делает более вероятным их столкновение. Приближенные расчеты показывают, что вероятность столкновения пропорциональна размерам минеральных частиц (рис. 58, кривая 1). Вероятность же закрепления при увеличении крупности частиц снижается, поскольку при этом возрастают отрывающие силы (рис. 58, кривые 2а и 2б). При большем расходе собирателя в связи с увеличением гидрофобности поверхности вероятность закрепления возрастает. Таким образом, вероятность флотации для мелких частиц зависит в основном от вероятности столкновения их с пузырьками, а для крупных — от вероятности устойчивого закрепления частицы на пузырьке.

В более плотной пульпе, когда вероятность столкновения частиц с пузырьками возрастает, создаются лучшие условия для перевода в пену мелких частиц. Наоборот, крупные частицы часто флотируют лучше в более разбавленной пульпе, когда меньше заметны силы, отрывающие прилипшие частицы от пузырьков.

Влияние размеров частиц на вероятность их прилипания к пузырькам при флотации объясняет лучшую флотируемость частиц средних размеров. При этом вероятности относительно велики и произведение вероятностей столкновения и закрепления получается достаточно большим. При флотации же частиц крайних размеров (слишком крупных или слишком мелких) один из множителей крайне мал, что и определяет небольшую величину произведения вероятностей и, следовательно, плохую флотируемость частиц.

Все сказанное в этом параграфе справедливо для прилипания частиц к пузырькам при их столкновении. Если же минерализованные пузырьки образуются выделением газов из раствора, то столкновение частиц и пузырьков просто не играет роли, и вероятность флотации однозначно определяется устойчивостью закрепления частиц на пузырьках. Следовательно, при таком механизме образования минерализованных пузырьков

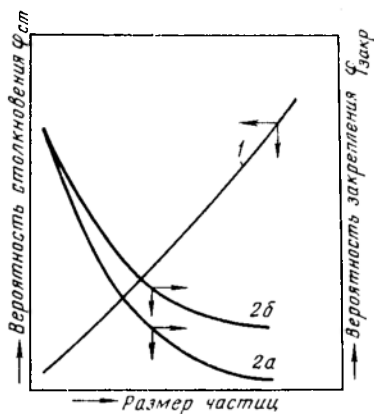


Рис. 58. Влияние размера частиц на вероятность их соприкосновения с пузырьками и устойчивого на них закрепления:

1 — вероятность соприкосновения; 2а — вероятность закрепления при малом расходе собирателя; 2б — то же, при большем расходе собирателя

должна значительно улучшаться флотация тонких частиц [20]. Практика широкого применения так называемой напорной флотации (где происходит большое выделение растворенных газов) для очистки вод от тонких взвесей подтверждает это положение. При пенной сепарации в «кипящем» слое обеспечивается длительный контакт крупных зерен с пузырьками пены и, как следствие, лучшая их флотация.

§ 3. СЛИПАНИЕ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ В ПУЛЬПЕ

Флотируемость частиц минералов во многом зависит от процессов их слипания друг с другом. Это происходит:

- при высокой природной гидрофобности частиц (например, тонкоизмельченная самородная сера слипается в воде в плотные комочки);

- при определенной концентрации в пульпе некоторых электролитов (например, сернокислого кальция и др.);

- при добавлении в пульпу реагентов-собирателей, взаимодействующих с поверхностью минералов.

Подобно тому, как это имеет место при определении вероятности слипания пузырьков с частицами, для взаимослипания последних необходимы достаточно большие вероятности их столкновения и слипания.

Слипание частиц минералов происходит под действием молекулярных сил, некомпенсированных в поверхностных слоях. Слипанию противодействует расклинивающее давление тончайшей прослойки воды между частицами. Следовательно, для слипания частиц необходимо тем или иным путем свести к минимуму расклинивающее давление прослоек воды.

Чтобы установить механизм слипания частиц при флотации, следует их разделить, как это предложено П. А. Ребиндером [39], на процессы коагуляции и процессы флокуляции.

Коагуляция происходит при отсутствии адсорбционных слоев собирателя, например при взаимодействии минеральной поверхности с неорганическими электролитами, находящимися в пульпе. Под действием электролитов диффузный слой ионной оболочки частиц сжимается настолько, что частицы могут сблизиться до расстояния, соизмеримого с радиусом действия молекулярных сил (силы Ван-дер-Ваальса). При этом происходит слипание частиц (рис. 59, а). Процесс гетерокоагуляции, обоснованный Б. В. Дерягиным, рассмотрен выше.

Так как неорганические электролиты обычно не снижают гидратированность поверхности, возникновение коагуляции частиц ни в коей мере не свидетельствует об их возросшей флотационной способности.

Флокуляция происходит при сцеплении аполярных групп реагентов, находящихся на поверхности частиц. Этими группировками могут быть или аполярные (углеводородные) радикалы

реагентов-собирателей, закрепившихся на минералах (рис. 59, б), или аполярные реагенты — масла (рис. 59, в). В обоих случаях флокуляция происходит тем сильнее, чем значительнее гидрофобизация реагентом поверхности, поэтому флокуляция свидетельствует о возросшей флотационной способности поверхности минералов. Однако чрезмерно сильная флокуляция, приводящая к образованию очень крупных тяжелых агрегатов, приводит к подавлению флотации. В этом случае флокулы уподобляются очень крупным зернам, что затрудняет флотацию.

Как бы ни была хорошо подготовлена поверхность минералов к слипанию частиц (коагуляцией или флокуляцией), для осуществления слипания необходимо, чтобы частицы столкну-

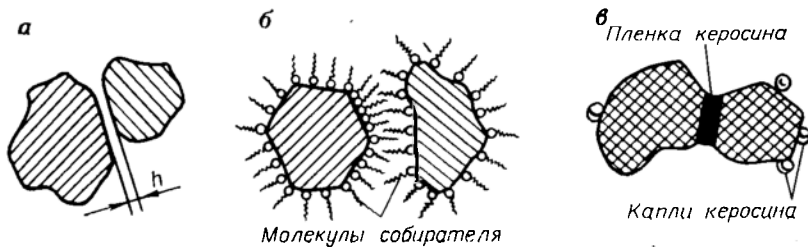


Рис. 59. Схема слипания частиц в пульпе

лись в пульпе друг с другом. При прочих равных условиях процесс слипания частиц зависит от вероятности их столкновения, происходящего при их взаимоперемещении в пульпе вследствие разных скоростей падения частиц и перемешивания пульпы. Для очень тонких частиц приобретает значение перемещение вследствие броуновского движения. Столкновению благоприятствует полидисперсность пульпы (обуславливающая наибольшую разницу скоростей перемещения частиц) и интенсивное перемешивание пульпы (однако не слишком сильное, поскольку могут разрушаться крупные агрегаты частиц).

Вероятность столкновения во многом зависит от плотности пульпы, т. е. от расстояния между частицами. Чем больше плотность пульпы, тем больше вероятность столкновения и слипания частиц.

Наоборот, разбавление пульпы может привести к заметному уменьшению слипания.

Слипание частиц минералов во флотационной пульпе оказывает существенное влияние на технологию флотации.

1. Неизбирательное слипание частиц резко снижает селективность флотации, приводя к заметному ухудшению качества концентрата.

2. Налипание тонких шламовых частиц на более крупные обычно отрицательно сказывается на флотации.

3. Образование крупных, труднофлотируемых агрегатов может привести к увеличению потерь флотируемых минералов в хвостах.

Сильно выраженное слипание частиц вредно отражается на флотации. Поэтому в практике флотации часто используют специальные способы для уменьшения слипания частиц. Они могут быть разделены на физико-химические и физические.

Физико-химические способы уменьшения слипания частиц связаны с добавлением в пульпу реагентов-регуляторов.

Физические способы уменьшения слипания зерен в пульпе связаны с уменьшением вероятности столкновения частиц друг с другом.

Для этого применяют более разбавленные пульпы. Иногда удаляют перед флотацией тонкие шламы, обладающие большой удельной поверхностью и активно участвующие в процессах слипания, или изменяют режим перемешивания пульпы.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ТОНКИХ ШЛАМОВ НА ФЛОТАЦИЮ

При флотации в пульпе всегда, хотя и в разных количествах, присутствуют тонкие шламовые частицы. Они бывают первичными (содержатся в материале, поступающем на обогащение) и вторичными, возникающими при измельчении и истирании материала.

Тонкие частицы отличаются специфическими физическими и физико-химическими свойствами. Это зависит от их малых размеров, минерального состава и от особенностей взаимодействия с поверхностью воды. В тонкие шламы переходят преимущественно мягкие, охристые минералы. Поскольку при измельчении минералы разрушаются в основном по макродефектам зерен и дефектам кристаллической решетки, концентрирующимся на стыках монокристаллических образований, тонкие частицы характеризуются увеличением структурной однородности, падением роли внешних дефектов и ростом вклада поверхностных слоев. Эти слои часто нарушаются трением (происходит так называемая механоактивация частиц). Малый размер частиц обуславливает их огромную удельную поверхность, большую адсорбционную способность и более быстрое растворение.

Весьма тонкие шламовые частицы, находящиеся в пульпе, сильно и разносторонне влияют на флотацию. Крупность этих частиц обычно не превышает 3 мк.

При наличии в пульпе тонких шламов наблюдаются следующие технологические явления:

загрязнение пенного продукта мелкими фракциями пустой породы;

увеличение расхода реагентов;

уменьшение скорости флотации;

ухудшение флотации более крупных зёрен и снижение качества хвостов вследствие плохой флотации тончайших зерен.

Кроме того, разделение флотацией тонких шламовых частиц осуществляется очень плохо.

При флотации различных руд и углей ощутимо и одновременно проявляются далеко не все перечисленные стороны действия тонких шламов на флотацию.

Отмеченное влияние тонких шламов на флотацию объясняется следующими причинами [20].

1. Тонкие шламы в определенных условиях налипают на более крупные, образуя на их поверхности так называемые шламовые покрытия. Они препятствуют прилипанию к пузырьку воздуха механическим путем. Кроме того, тонкие частицы шламового покрова весьма сильно гидратированы, что вызывает гидрофилизацию поверхности частицы и подавление ее флотации.

2. Тонкие шламовые частицы, будучи достаточно флотоактивными, в благоприятных условиях покрывают своеобразной «броней» поверхность воздушных пузырьков. К таким пузырькам минеральные частицы нормальной флотационной крупности прилипают плохо.

3. Тонкие шламовые частицы, имеющие большую удельную поверхность, поглощают из пульпы гораздо большее количество реагентов, чем крупные частицы. Они как бы отнимают у крупных частиц реагенты, необходимые для их флотации.

4. Пониженная скорость флотации шламовых частиц связана также с их большой удельной поверхностью. Для извлечения даже небольших весовых количеств шламов необходимо огромное количество высокодисперсных пузырьков.

5. Мелкие частицы пустой породы часто загрязняют пенный продукт по следующим причинам:

шламовые частицы породы несколько гидрофобизуются реагентами-собирателями и частично флотируются;

масса пузырьков, поднимаясь в пену, захватывает с собой известное количество воды, а вода с пузырьками захватывает часть очень медленно осаждающихся тонких шламовых частиц. Такое попадание в пену частиц без их прилипания к пузырькам иногда называют «механическим выносом» частиц в пену.

6. При флотации сульфидных минералов поверхность тонких частиц обычно сильнее окислена, чем поверхность крупных частиц, что в свою очередь приводит к снижению извлечения.

7. Повышенная сорбционная активность тонких частиц обычно сильно затрудняет разделение отдельных минералов.

Для снижения отрицательного влияния тонких шламов на флотацию могут применяться следующие меры:

добавление специфических реагентов-лептитизаторов, предотвращающих образование шламовых покровов на минералах и пузырьках;

применение более разбавленных пульп, уменьшающих переход тонких частиц пустой породы в пену;

дробная подача в процесс реагентов-собирателей (отдельными порциями), поддерживающая более постоянную концентрацию этих реагентов в пульпе. Таким способом снижается бесполезное поглощение реагентов тонкими шламами, и происходит более равномерная флотация во всех камерах флотационной машины;

применение реагентов, снижающих поглощение собирателя шламами. Например, сернистый натрий устраняет поглощение ксантогената глинами;

предварительная классификация пульпы на песковую и шламовую части с их раздельным контактом с реагентами и раздельной (или совместной) флотацией. При этом можно создать наиболее выгодные условия для взаимодействия частиц разной крупности с реагентами для флотации этих частиц;

добавление к пульпе зернистых фракций;

удаление тонких шламов из пульпы и флотация обесшамленной пульпы.

Целесообразность указанных мер должна быть экспериментально проверена в каждом конкретном случае.

§ 5. ПОВЫШЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ФЛОТАЦИИ ТОНКИХ ЧАСТИЦ

Совместное (коллективное) выделение в пену тонких частиц всех минералов не является трудной проблемой. Добавление в пульпу больших количеств определенных реагентов-собирателей приводит к коллективной флокуляции частиц и их флотации. Однако избирательная флотация тонких частиц является сложной проблемой. В последнее время намечены следующие пути ее решения [20].

Флотация с минералами-носителями состоит в прибавлении к пульпе крупных гидрофобных или гидрофобизированных частиц, на которые в присутствии относительно малых количеств собирателя налипают тонкие частицы определенных минералов. Такие агрегаты легко флотируются. Иногда в качестве минерала-носителя целесообразно применять зернистую часть ранее полученного флотационного концентрата. Такую роль играет, по-видимому, и прием струйной флотации, при которой к питанию присоединяется часть пенного продукта.

Применение эмульсии аполярных реагентов в известной мере аналогично добавлению минералов-носителей. К капелькам прилипают подготовленные шламовые частицы определенных минералов. Этот способ успешно применен для улучшения флотации тончайших частиц цементной меди. Так, на фабриках «Отонмаки» (Финляндия) и «Титания» (Норвегия)

аполярные реагенты используют для улучшения извлечения полезных минералов из шламов.

Флотация тонких частиц газами, выделяющимися из раствора, была обоснована в СССР [20] и нашла дальнейшее развитие за рубежом. При флотации пузырьки выделяются по всему объему пульпы непосредственно на подготовленных к флотации частицах. Процесс выделения газов может тонко регулироваться пересыщением их раствора в воде пульпы и кинетикой изменения этого пересыщения. Практически пересыщение регулируется понижением давления над пульпой — скоростью падения давления и минимальным его значением.

Селективная флокуляция тонких шламов применяется сравнительно недавно. В основе этого метода также лежит идея «укрупнения» флотируемого объекта.

Например, при флотации тонкоизмельченных таконитовых руд вначале тонкоизмельченный материал пептизируется обычными реагентами (жидким стеклом и другими реагентами). Затем подбирают избирательно действующий реагент-флокулянт. В данном случае лучшим реагентом оказался крахмал. После перемешивания с ним сфлокулированные частицы окислов железа осаждаются, а тонкие кремнистые частицы остаются во взвешенном состоянии и удаляются при декантации. Дальнейшая доводка осевшего материала осуществляется флотацией с помощью катионного или анионного собирателя.

Данный метод зависит в основном от избирательности действия флокулянтов, поэтому их подбору должно уделяться большое внимание. Исследования различных флокулянтов — полиакриламида, карбоксиметилцеллюлозы, гидролизованного полиакрилонитрила показали, что только последний является достаточно селективным для некоторых сульфидных минералов.

§ 6. ФЛОТАЦИЯ КРУПНЫХ ЧАСТИЦ

Существует верхний предел крупности флотируемых частиц. Если их размер превышает данный предел, то в принятых условиях эти частицы не могут быть сфлотированы. Достижимый практически верхний предел крупности частиц, извлекаемых в пену при обычной флотации, приведен в табл. 4, где помещены также результаты ориентировочных расчетов верхнего предела крупности, произведенных по уравнению Кабанова — Фрумкина.

Практически могут быть сфлотированы частицы, примерно на порядок меньшие, чем это можно было предположить на основании произведенных расчетов. Причина такого расхождения следующая: в расчетах принято, что отрывающая сила измеряется только массой частицы в статических условиях, а фактически же отрыв частиц от пузырьков происходит под действием инерционных сил. При этом силы отрыва значительно

Верхний предел крупности флотируемых частиц
(по ориентировочным расчетам и достигаемый на практике)

Минералы	Размер наибольших флотируемых частиц, мм	
	расчетный (примерно)	практически
Сульфидные	2—4	0,15—0,25
Несульфидные полярные	3—5	0,2—0,3
Уголь	10—13	1—2
Самородная сера	6—8	0,5—1

возрастают. В статических условиях силы отрыва изменяются пропорционально кубу среднего размера частицы (пропорционально ее объему, обуславливающему массу частицы). При наличии же значительных ускорений движения, как это имеет место фактически, отрывающие силы возрастают еще в большей мере.

По мере увеличения размеров флотируемых частиц возникает своеобразное противоречие. В то время как прочность слипания частиц с пузырьками увеличивается пропорционально примерно первой степени размера частицы, силы, отрывающие ее от пузырька, возрастают пропорционально минимум кубу размера частицы. В результате возникает определенный предел размеров частиц, выше которого они не способны удержаться на пузырьке при флотации. Для подъема крупных частиц в пену нужны очень крупные пузырьки (диаметром более 5 мм), которые крайне неустойчивы и обычно распадаются на более мелкие.

Для флотации очень крупных частиц необходимы следующие условия [20].

1. Максимальная гидрофобизация их поверхности в результате применения повышенных расходов наиболее активных собирателей.

2. Добавление в пульпу практически нерастворимых (аполярных) реагентов, обычно повышающих прочность закрепления частиц на пузырьке.

3. Применение повышенной аэрации пульпы с целью создания условий для групповой флотации крупных частиц несколькими воздушными пузырьками. При этом частица может флотироваться более мелкими устойчивыми пузырьками. Суммарный трехфазный контур прилипания значительно увеличивается, чем снижается удельная (приходящаяся на единицу длины трехфазного контура) сила отрыва. Групповая флотация возможна при высокой аэрации пульпы при повышенном количестве в ней достаточно мелких пузырьков.

Высокая аэрированность пульпы улучшает флотацию крупных частиц и другим, «эстафетным» путем: крупные частицы даже при недостаточно прочном прилипании частиц к пузырьку

кам как бы подтягиваются вверх поочередно серией всплывающих пузырьков.

Увеличение аэрации пульпы не должно сопровождаться слишком сильным ее перемешиванием. Это может быть достигнуто: добавочной аэрацией пульпы и применением специальных, успокаивающих пульпу приспособлений и новых конструкций машин.

4. Создание спокойных восходящих потоков пульпы в средней зоне флотационной машины, облегчающих подъем крупных частиц в пену и сведение к минимуму инерционных сил отрыва.

5. Наличие спокойного, устойчивого, но не особенно толстого пенного слоя, а также осторожное удаление пены, сводящееся к минимуму выпадения частиц из пены в пульпу.

Н. В. Матвеевко рассчитал максимальные диаметры частиц, флотируемых одиночными пузырьками при различных ускорениях отрыва (у машин типа «Механобр» это ускорение колеблется от 100 до 340 м/с²). Эти расчеты количественно подтвердили качественные зависимости, высказанные ранее. Кроме того, показано, что смачиваемость водой играет меньшую роль в определении верхнего предела крупности флотируемых частиц. Главное значение имеют их масса и интенсивность перемешивания.

Если бы минерализованные пузырьки имели при флотации ускорение, равное g , то максимальная крупность флотируемых частиц возросла бы в несколько раз.

Конструктивная реализация перечисленных принципов повышения крупности флотируемых частиц может быть весьма различной. Например, Н. Ф. Мещерякову с помощью спокойных восходящих аэрированных протоков пульпы удалось в 3—5 раз увеличить верхний предел крупности флотируемых частиц сильвинита, фосфорита и серы.

Все приведенные выше положения справедливы для обычного при флотации случая минерализации пузырьков в пульпе. Принципиально иной метод был впервые предложен и обоснован В. А. Малиновским [26]. В этом случае подготовленная к флотации пульпа подается на поверхность пенного слоя, и селективность разделения частиц является результатом вымывания из пены недостаточно гидрофобизированных частиц. В пенном слое крупные частицы удерживаются лучше [20].

Основные причины этого следующие. Во-первых, при подаче пульпы на поверхность пенного слоя осуществляется длительный контакт крупных частиц с пузырьками, необходимый для их слипания. Во-вторых, в пене частицы прилипают к небольшим пузырькам, образуется развитый трехфазный контакт, на единицу длины которого приходится меньшая отрывающая сила. В третьих, в пене практически отсутствуют инерционные силы отрыва, являющиеся главной причиной плохой флотации крупных частиц. Этот метод уже нашел в дальнейшем различные

конструктивное воплощение в Советском Союзе [34] и за рубежом.

Экспериментально установлено, что при пенной сепарации успешно флотируют зерна сильвинита размером до 4 мм, фосфорита — до 1,5—2 мм, арсенопирита — до 3 мм, угля — до 6 мм. Этот метод весьма перспективен.

§ 7. КИНЕТИКА ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Определение кинетики флотации имеет большое теоретическое и прикладное значение, поскольку характеризует развитие процесса флотации во времени в зависимости от различных параметров. Поэтому кинетике флотации уделяли большое внимание; наиболее современное обобщение осуществлено Ю. Б. Рубинштейном и Ю. А. Филипповым [40].

Следует различать два возможных условия осуществления флотации — в машинах периодического и непрерывного действия.

Машины периодического действия используют для лабораторных исследований. Здесь процесс не осложняется перемещением частиц по камерам с потоком пульпы, и поэтому масса частиц отдельных видов изменяется только в результате их извлечения в пену. Кроме того, обычно в лабораторных машинах уровень пульпы поддерживается постоянным добавлением воды, т. е. имеет место добавочное искусственное снижение плотности пульпы во времени.

Для исследованных условий возможен метод расчета, разработанный К. Ф. Белоглазовым. Если принять за n число частиц, подлежащих флотации, находящихся в исходной пульпе, а за x — число этих частиц, перешедших в пенный продукт к моменту времени t , то к этому времени в пульпе будет оставаться $n - x$ частиц.

При прохождении сквозь пульпу в единицу времени N пузырьков за время dt пройдет Ndt пузырьков и сфлотируется dx частиц.

Число столкновений частиц с пузырьками за время dt будет пропорционально $N(n - x)dt$. Обозначив вероятность устойчивого закрепления частиц на пузырьках через $\varphi_{\text{закр}}$ и учтя все другие обстоятельства, влияющие на флотацию (флотационную активность поверхности частиц, условия удаления пены и т. п.), можно следующим образом определить число частиц dx , сфлоторированных за время dt :

$$dx = N(n - x) \varphi_{\text{закр}} dt. \quad (7)$$

Перенося влево величину $n - x$ и интегрируя, получим

$$\int_0^x \frac{dx}{n - x} = \ln \frac{x}{n - x} = \int_0^{t_1} N \varphi_{\text{закр}} dt.$$

Деля числитель и знаменатель первого интеграла на n и заменяя $\frac{x}{n}$ через ε (извлечение в долях единицы), получим

$$\ln \frac{1}{1-\varepsilon} = \int_0^t N \varphi_{\text{закр}} dt. \quad (8)$$

Величина $\ln \frac{1}{1-\varepsilon}$ может быть названа коэффициентом удельной скорости флотации. Его величина не зависит от того, сколько частиц минерала было сфлотировано за время, предшествующее рассматриваемому.

Кривые изменения коэффициента удельной скорости флотации, построенные в координатах $\ln \frac{1}{1-\varepsilon} - t$ на ос-

новании результатов дробной флотации, могут иметь три принципиально отличные формы (рис. 60). Прямолинейная зависимость (кривая 1) свидетельствует о том, что флотация протекает все время с постоянной скоростью. Выпуклая форма кривой 2 свидетельствует об уменьшении скорости флотации к концу процесса. Это может быть следствием удаления из пульпы в первые минуты более легкофлотируемых зерен,

уменьшения концентрации реагентов в пульпе. Вогнутая форма кривой 3 показывает, что к концу флотации ее скорость возрастает, причиной этого может быть выведение тонких шламов из пульпы в первые минуты флотации, повышение извлечения за счет более длительного контактирования минералов с реагентами, улучшение аэрации пульпы в последних камерах флотационной машины.

Как отмечалось, уравнение (7) получено для идеализированных условий. Априори принято, что флотация протекает в так называемых свободных условиях, когда имеется избыток пузырьков, и их поверхность относительно свободна (прилипшие частицы не препятствуют прилипанию других частиц). Опыты показали, что степень минерализации поверхности пузырьков начинает сказываться на кинетике флотации при занятости более 50 % поверхности пузырьков [4]. По другим источникам, эта «критическая занятость» поверхности равна 20 %. Второе допущение — наличие достаточной подъемной силы у всех пузырьков

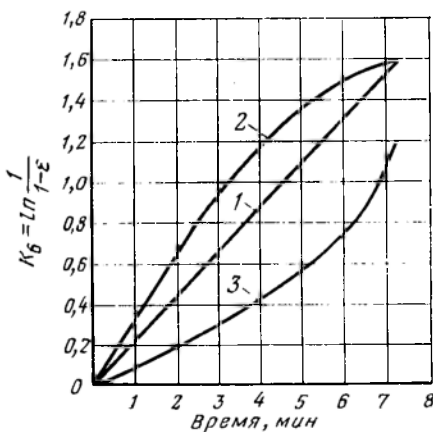


Рис. 60. Изменение коэффициента удельной скорости флотации

(реально же мелкие пузырьки могут не поднять в пену крупные зерна). Третье допущение — отсутствие флокуляции частиц, особенно неселективной. Четвертое допущение — отсутствие отрицательного влияния тонких шламов (в предыдущей главе показано, сколь сильным оно может быть). И, наконец, пятое допущение — отсутствие перемещения пульпы вдоль флотационной машины, сопровождающегося перемешиванием пульпы.

Поэтому уравнение К. Ф. Белоглазова далеко не всегда характеризует реальный флотационный процесс.

Заметим, что уравнения, близкие рассмотренному, могут быть выведены и на основе закона действия масс. В работе [40] показано, как это было сделано И. Н. Плаксиным, В. И. Классеном и Г. С. Бергером.

В процессе совершенствования описанного выше подхода разработано много кинетических моделей флотации. В ряде случаев по аналогии с кинетикой химических реакций принимается следующее уравнение кинетики флотации:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K(1 - \varepsilon)^n,$$

где ε — извлечение флотируемого минерала в пену (в долях единицы).

Результаты многих опытов показали, что величина показателя степени n для отдельных случаев изменяется от 1 до 6. Но теоретические обоснования этого отсутствовали.

Попытки объяснить указанные изменения величины показателя n (т. е. порядка изменения скорости флотации) привели к учету неоднородности частиц по флотационным свойствам. Простейшим подходом было бы разделение частиц на два вида: которые можно сфлотировать и нельзя. Но такой упрощенный подход очень неточен, в реальной флотационной пульпе имеется целый спектр частиц, различающихся по флотационным свойствам. Это привело к созданию моделей, учитывающих указанное обстоятельство; после небольших преобразований уравнение (8) принимает в этом случае следующий вид:

$$\varepsilon = \int_0^{\infty} (1 - e^{-Kt}) \varphi(K) dk,$$

где K — коэффициент удельной скорости флотации в уравнении К. Ф. Белоглазова; t — время.

Величина $\varphi(K)$ является функцией распределения частиц по флотируемости. Подробный анализ этого уравнения и методов расчета функций распределения приведен в литературе [40].

Были сделаны попытки учета и других видов неоднородностей: разделяли всю пульпу, находящуюся во флотационной камере, на собственно пульпу и пену, учитывали разную продол-

жительность пребывания различных частиц в камере. В последнем случае получили общее уравнение

$$\varepsilon = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (1 - e^{-Kt}) \varphi(K) E(t) dK dt,$$

где $E(t)$ — функция распределения материала по времени пребывания частиц в камере.

Это уравнение учитывает также влияние перемещения частиц по камерам флотационной машины с потоком пульпы.

Дальнейшее развитие моделей кинетики флотации связано с попытками учета влияния размеров камер, скоростей потоков, условий перемешивания пульпы и других факторов. Эти исследования еще не завершены.

Установление закономерностей изменения кинетики флотации имеет существенное значение при решении ряда практических вопросов. Например, на этой основе могут быть установлены оптимальная скорость перемещения пульпы по флотационным камерам и продолжительность пребывания в них пульпы. Очевидно существует оптимальное значение скорости потока пульпы по камерам.

С одной стороны, ее увеличение в общем случае повышает скорость флотации, с другой же стороны, при чрезмерном увеличении скорости потока пульпы продолжительность ее пребывания в камерах флотационной машины может снизиться настолько, что влияние этого фактора будет превалировать над повышением скорости флотации и в итоге снизится извлечение флотируемых минералов в концентрат.

Глава III

ФЛОТАЦИОННЫЕ ПЕНЫ

§ 1. СВОЙСТВА ПЕН И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Флотационная пена должна обладать следующими свойствами¹:

Удерживать всплывшие с пузырьками частицы флотируемых минералов. Опытами установлено, что значительная часть флотированного материала (около половины) выпадает из пены обратно в пульпу, в результате чего резко замедляется флотация и снижается извлечение.

¹ В Советском Союзе основные исследования строения и свойств пен проведены П. А. Ребиндером [39] и Г. О. Ерчиковским.

В пене должно происходить дополнительное обогащение концентрата вследствие избирательного выпадения частиц пустой породы (этот процесс называют иногда вторичной концентрацией).

Пена не должна быть чрезмерно устойчивой и должна легко разрушаться после удаления из флотационной камеры. В противном случае будут затруднения при транспортировании, сгущении и фильтрации пенных продуктов. Эффективность перемешивающих флотаций заметно снижается при неполном разрушении поступающей в эти операции пены.

Лучшее использование пены и регулирование ее свойств при флотации осуществляются совместным изменением физических и физико-химических условий.

К физическим факторам, определяющим технологические свойства пены, относятся толщина пенного слоя, скорость и способ удаления пены из флотационной камеры, количество и дисперсность пузырьков и минеральных частиц, поступающих из пульпы в пену, и, наконец, интенсивность движения пульпы в подпенном слое.

К физико-химическим факторам относятся изменения реагентного режима, влияющие на устойчивость жидких прослоек, разделяющих пузырьки, и на прочность прилипания к ним минеральных частиц.

§ 2. СТРОЕНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ ПЕН

Флотационные пены состоят из пузырьков воздуха, разграниченных прослойками воды. К поверхности пузырьков прилипают одной или несколькими границами минеральные частицы, находящиеся в этих прослойках. Некоторые частицы (пустая порода, мельчайшие шламовые частицы) находятся в водных прослойках.

При флотации получают пены различного строения. По этому признаку флотационные пены делятся на три основных типа: пленочно-структурные, агрегатные и пленочные (рис. 61).

Пленочно-структурные пены встречаются при флотации наиболее часто и главным образом при обогащении частиц обычной флотационной крупности. Строение этих пен отличается следующими особенностями:

крупность пузырьков воздуха в верхних слоях пены больше, чем в нижних;

толщина прослоек воды, разделяющих пузырьки воздуха в пене, уменьшается по мере приближения к поверхности пены;

слой пены имеет относительно большую высоту (от 0,05 до 0,20 м);

более крупные пузырьки обычно значительно деформированы.

По сравнению с пенами других типов пленочно-структурные пены содержат относительно большое количество воды, особенно в нижних слоях. Устойчивость этих пен изменяется в широких пределах, подвижность их весьма значительна.

Агрегатные пены состоят из относительно крупных частиц, устойчиво скрепленных множеством пузырьков воздуха. Размеры последних — меньшие, чем у пленочно-структурных пен, хотя и наблюдается аналогичное распределение пузырьков разных размеров по высоте. Пены содержат относительно неболь-

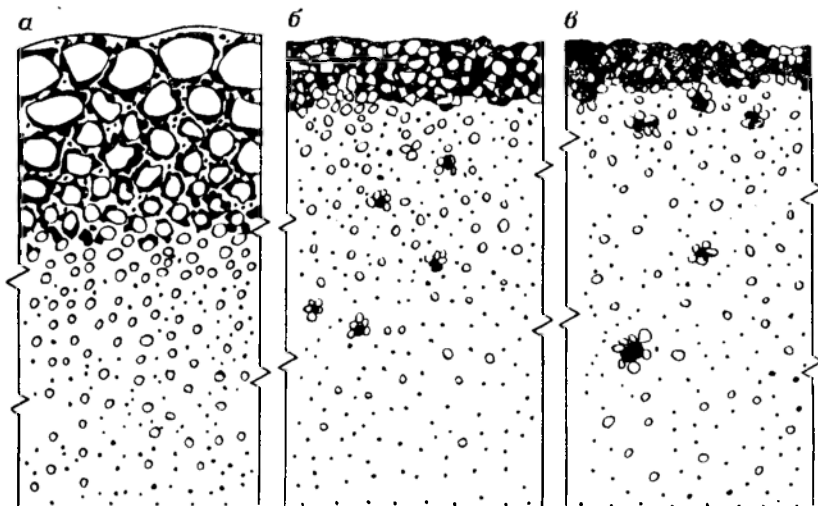


Рис. 61. Строение флотационной пены:

а — пленочно-структурная пена; б — агрегатная пена; в — пленочная пена

шое количество воды и являются достаточно устойчивыми, но при падении в желоб легко разрушаются с характерным шелестом.

Пленочные пены очень схожи с агрегатными, но имеют небольшую толщину, равную размерам всего нескольких частиц. Минеральные частицы, составляющие пленочные пены, очень крупные, небольшой плотности и обычно сильногидрофобные.

Некоторое представление о строении и технологических свойствах пены можно получить, наблюдая ее поверхность. Хорошая пена обычно состоит из достаточно мелких, минерализованных пузырьков воздуха, разрушающихся на поверхности пены без образования больших ($> 0,05$ м) пузырей с вязкой оболочкой. Такая пена должна отличаться большой подвижностью и не обладать чрезмерной вязкостью. Если при флотации образуется сухая пена, состоящая из чрезмерно минерализованных мелких пузырьков, то эти пузырьки становятся

очень устойчивыми. Дополнительное обогащение концентрата в такой пене происходит плохо.

Иногда наблюдается появление над поверхностью пены брызг, что свидетельствует о чрезмерной хрупкости (неустойчивости) пены, чаще всего вследствие избыточной концентрации пенообразователей. Такая пена обычно мало нагружена и свидетельствует о неудовлетворительно подобранном реагентном режиме.

Своеобразным признаком, характеризующим хорошую флотацию, является появление на поверхности пены пузырьков размером 0,01—0,03 м, частично покрытых пленкой минеральных частиц, так что на верхушках пузырьков остаются свободные участки.

По внешнему виду пены (ее строению, минерализации, цвету) можно довольно правильно судить о степени отрегулированности флотационного процесса. Поэтому при регулировке процесса необходимо запомнить, какой пене соответствует получение лучших результатов и в каких условиях это имеет место.

§ 3. УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН

Устойчивость флотационных пен определяет их основные технологические свойства. В процессе отстаивания пена частично разрушается, теряя при этом значительную долю минеральных частиц.

Содержание твердого в пене снижается гораздо значительнее, чем извлечение с ней флотируемых минералов. Это показывает, что в первую очередь из пены выпадают частицы пустой породы.

Элементарным актом разрушения пены является слияние составляющих пену пузырьков друг с другом. Такое слияние происходит после значительного утончения прослоек воды, разделяющих пузырьки, при отсутствии у них достаточной устойчивости.

Утончение прослоек воды происходит по следующим причинам.

1. Вода, находящаяся в прослойках, разделяющих пузырьки, стекает вниз наиболее интенсивно в первые минуты существования пены. Этому процессу (синерезису) способствует давление в пене, возникающее вследствие непрерывного поступления в нее снизу массы пузырьков, а также давление вышележащих слоев пены.

Вследствие стекания воды прежде всего утончаются водные прослойки верхних слоев пены. В нижних же слоях прослойки значительное время «подпитываются» стекающей сверху водой и утончаются значительно позже. Поэтому, как правило, разрушение пены начинается с ее верхних слоев.

2. Вода прослоек испаряется. Особенно заметное количество воды испаряется с поверхности пены в окружающую ее атмосферу. Внутри пузырьков пены быстро создается насыщение паром воды, и дальнейшее испарение внутрь пузырьков прекращается.

3. После известного утончения прослоек пены значительную роль начинает играть всасывание жидкости в треугольники Гиббса (рис. 62), возникающие вследствие различной кривизны отдельных участков пузырьков пены. Капиллярное давление P , «оттягивающее» пленку внутрь пузырька, определяется уравнением

$$P = \frac{2 \sigma_{ж-г}}{r},$$

т. е. обратно пропорционально радиусу кривизны поверхности пузырька r . Поэтому давление в участках прослоек воды, ограниченных менее изогнутыми поверхностями, меньше, чем в участках с большей кривизной, ограничивающих поверхностей: $P_1 > P_2$. В результате в прослойках пены возникают токи воды в направлении к утолщенным участкам, и происходит всасывание в них воды.

4. Во флотационных машинах на пену оказывают также механическое воздействие потоки пульпы и пеносниматели. Бурление пульпы под пеной и волнообразные колебания пульпы вызывают взаимоперемещение пузырьков пены, способствуя стеканию воды и деформации прослоек в пене. Такое же влияние оказывает горизонтальное перемещение пены, особенно гребками, на далекое расстояние.

Главные факторы, повышающие устойчивость пены:

молекулы реагентов-пенообразователей, адсорбируясь на поверхности пузырьков (рис. 63, а), повышают устойчивость последних;

при трехфазной пене к поверхности пузырьков прилипают частицы флотируемых минералов. Эти частицы механически препятствуют сближению пузырьков и чрезмерному утончению разделяющих их водных прослоек (рис. 63, б). Опыты подтверждают, что минеральные частицы, достаточно прочно удерживаются

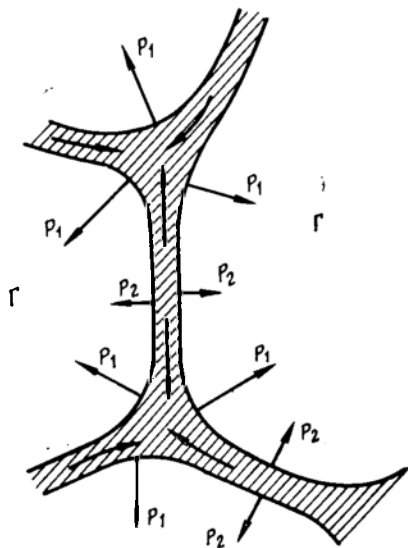


Рис. 62. Схема всасывания воды из плоских участков прослоек пены в «треугольники Гиббса»

живающиеся в пене, очень сильно повышают ее устойчивость.

Стабилизирующее влияние сфлотированных частиц тем сильнее, чем они гидрофобнее, поскольку их закрепление на пузырьках с образованием сплошной минеральной корки устойчивее.

Устойчивость пены также сильнее повышается мелкими частицами, а также частицами плоской формы, поскольку такие частицы полнее покрывают поверхность пузырьков.

Исследования показывают, что если в пульпе в результате взаимодействия собирателей с катионами металлов образуются субмикроскопические взвеси, то устойчивость пены снижается

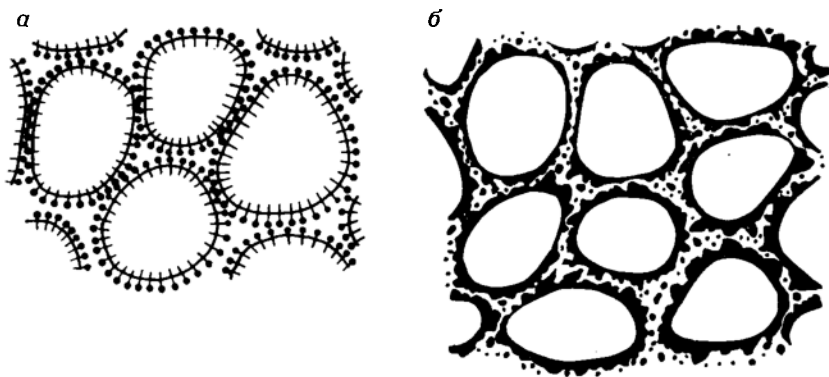


Рис. 63. Схема стабилизации пены реагентами-пенообразователями (а) и минеральными частицами (б). Частицы и особенно молекулы реагента показаны непропорционально большими

(по А. К. Лившицу и С. В. Дуденкову). По-видимому, тончайшие частицы, налипая на поверхность пузырьков, уменьшают ее гидратированность. Кроме того, будучи очень небольшими, эти частицы не могут препятствовать механическим путем утончению прослоек до критических размеров.

§ 4. ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ФЛОТАЦИОННЫХ ПЕН

Реагенты влияют на устойчивость флотационной пены, изменяя строение и состав адсорбционных слоев на поверхности пузырьков и характер минерального покрытия этой поверхности.

Изменение строения и состава адсорбционных слоев реагентов на поверхности пузырьков пены в более простом случае достигается применением одного реагента-пенообразователя и оптимизацией его концентрации (расхода).

Реагенты-стабилизаторы водных прослоек, по П. А. Ребиндеру, можно разделить на три основные группы:

растворимые в воде вещества, образующие истинные (молекулярно-дисперсные) растворы. К этим реагентам относятся спирты, скипидары и т. д.;

поверхностно-активные вещества, образующие в воде коллоидные или полукolloидные растворы. Концентрируясь в адсорбционном слое, эти вещества образуют твердообразные структуры-студни (санонин и т. п.);

аполярные вещества, мало растворимые в воде (керосин и т. п.).

Все реагенты повышают устойчивость пен, однако в избыточных количествах они действуют различно. Если реагенты второй группы даже при больших расходах оказывают стабилизирующее действие на пену, то реагенты первой группы при больших расходах резко уменьшают устойчивость пены. Такое понижение устойчивости пены реагентами первой группы объясняется тем, что избыточная концентрация гетерополярных молекул уже не повышает, а, наоборот, снижает гидратированность поверхности пузырьков. В этом случае образуется второй адсорбционный слой молекул вспенивателей, полярные группы которых сцепляются с полярными группами первого слоя молекул, а гидрофобные радикалы обращены в воду.

Если к пене, образованной реагентами-пенообразователями первой группы, добавить реагент третьей группы (например, керосин), то устойчивость пены значительно снизится. Керосин при достаточно больших расходах полностью уничтожает пену, полученную при помощи реагентов первой группы. Такое действие малорастворимых в воде реагентов-масел объясняется тем, что они покрывают внутреннюю поверхность пузырьков, образуя на ней слой и как бы вытесняя из него гетерополярные молекулы пенообразователя внутрь водной прослойки.

Действие реагентов на устойчивость флотационно пены во многом зависит от того, как они изменяют прочность прикрепления минеральных частиц к пузырькам. Реагенты, увеличивающие эту прочность, тем самым повышают устойчивость пены. Реагенты-подавители, снижающие прочность прилипания сфлотированных зерен к пузырькам, способствуют удалению этих зерен из пены и тем самым уменьшению ее устойчивости.

§ 5. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ В ПЕННОМ СЛОЕ

Содержание флотируемого минерала по высоте пенного слоя обычно изменяется весьма значительно. При хорошо отрегулированном процессе верхние слои пены содержат меньшее количество частиц пустой породы, чем нижние (рис. 64).

Причиной этого является постоянно происходящее в пене перемещение вверх (с пузырьками) более гидрофобных частиц и вниз (с водой) — частиц более гидрофильных. Перемещающиеся

вверх в пене пузырьки воздуха увлекают за собой достаточно прочно прилипшие к ним частицы. На эти частицы действует подъемная сила F .

Изменение этой силы по высоте слоя пены и ее зависимость от различных факторов установлены недавно В. И. Мелик-Гайказяном с сотрудниками с помощью экспериментов. У нижней границы подпенного слоя F возрастает, затем (по-видимому, вследствие значительной коалесценции пузырьков у нижней границы пены и дефицита их поверхности) резко снижается.

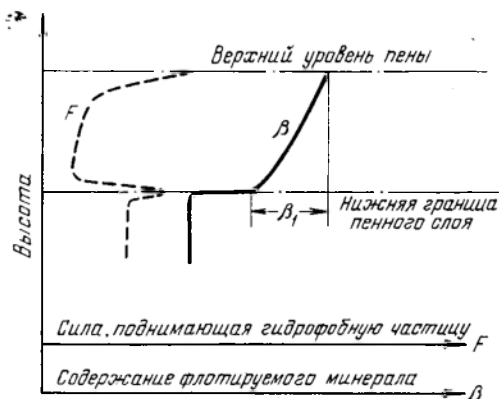


Рис. 64. Изменение по высоте слоя пены подъемной силы, действующей на гидрофобную частицу (F) и содержания флотуемого минерала (β). β_1 — повышение содержания вследствие вторичного обогащения в пене

В дальнейшем F возрастает, достигая максимума у верхнего уровня пены (см. рис. 64).

Возрастанию F способствуют повышение гидрофобности частиц и гистерезиса смачивания. С чрезмерным ростом расхода пенообразователя (понижением поверхностного натяжения на разделе жидкость — газ) F для крупных частиц убывает.

Более гидрофильные частицы, менее прочно прикрепленные к пузырькам (или находящиеся внутри водных прослоек, разделяющих пузырьки), увлекаются вниз стекающими

потоками воды. Таким образом, верхние слои пенного слоя содержат наиболее чистый концентрат.

На практике вторичное обогащение концентрата в пенном слое бывает не всегда значительным. Часто в средней зоне пенного слоя концентрируются зерна пустой породы, и вторичное обогащение концентрата в пене бывает небольшим. Для улучшения вторичной концентрации требуется создание специальных условий:

необходимо поддерживать оптимальную толщину пенного слоя, согласованную со скоростью удаления пены;

необходимо создать наиболее благоприятные условия для увеличения скорости нисходящего движения частиц пустой породы в пене. Для этого реагентами придают пене некоторую эластичность, с тем чтобы между пузырьками свободно проходили частицы пустой породы, т. е. чтобы в местах сопряжения пузырьков оставались свободные каналы для стекания воды с частицами пустой породы. Кроме того, необходимо строгий

регулировкой реагентного режима добиться менее прочного прилипания частиц пустой породы к пузырькам пены, т. е. максимальной гидрофилизации их поверхности.

Нисходящее движение в пене частиц пустой породы можно усилить равномерным, осторожным орошением поверхности пены водой, благодаря чему увеличивается количество воды, стекающей между пузырьками пены (Г. А. Пиккат-Ордынский, В. И. Классен). Особенно эффективен этот прием тогда, когда к воде, используемой для орошения, добавляется реагент-подаватель, облегчающий отделение от пузырьков пены прилипших к ним частиц пустой породы. Однако в практике флотации орошение пены пока применяют неоправданно редко.

Для получения более богатого концентрата (например, в перечистных операциях флотации) при помощи пеносъемника снимают верхние слои пены. При этом получают богатые продукты. В тех операциях флотации, из которых выходят отвалы хвосты (последние камеры машин основной или контрольной флотации), стремятся снять всю пену, в том числе и нижние ее слои с концентрирующимися в них крупными зернами полезного минерала. В этом случае качество концентрата снижается, но хвосты получаются более бедные.

§ 6. РАЗРУШЕНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ ПЕН

После удаления из флотационной камеры пена должна быть разрушена. Однако не всегда удается подобрать такой реагентный режим, который обеспечивал бы одновременно высокую эффективность флотации и получение легкоразрушающейся пены. Устойчивость пены чрезмерно возрастает благодаря присутствию в пульпе тонких шламов. Поэтому часто прибегают к специальным механическим и физико-химическим приемам разрушения пены в желобах флотационных машин.

Основным механическим приемом разрушения пены является применение сильной струи воды. При этом во избежание чрезмерного обводнения пенных продуктов расход воды должен быть минимальным. На некоторых обогатительных фабриках применяют несложные механические приспособления, при помощи которых непрерывно изменяется направление струи воды, рассекающей пену в разных направлениях. Желоба, в которые поступает пена, должны быть достаточно широкими и глубокими. Иногда пену пропускают через сгустительные воронки или через сетчатые центрифуги.

В последнее время обнадеживающие результаты получены при воздействии на пену ультразвуковых и звуковых колебаний.

Физико-химические способы разрушения пен заключаются в добавлении к ним различных реагентов (кислоты, керосина, пенообразователей первой группы и др.).

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ФЛОТАЦИИ

§ 1. ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ

Под термином «ионная флотация» подразумевается несколько сходных флотационных процессов, применяемых для извлечения растворенных в воде веществ. Основные работы проведены А. М. Гольманом [10]. Известны следующие разновидности этих процессов.

Собственно ионная флотация основана на взаимодействии с ионами раствора противоположно заряженных ионов собирателя, ранее закрепившихся в поверхности пузырьков воздуха. Катионы извлекаются анионными, а анионы — катионными собирателями. Механизм взаимодействия собирателя и иона сходен с описанными в главе III раздела второго «Реагенты-собиратели».

Ионную флотацию до сих пор применяют для извлечения анионов ортофосфорной кислоты четвертичными аммониевыми основаниями, анионов окислов хрома — бромистым цетилэтилдиметиламмонием, катионов радиоактивных металлов — алкилсульфатами. Ионы уранила (UO_2^{2+}) вначале переводятся с помощью карбонатных ионов CO_3^{2-} в ураннитрокарбонатный анион $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, который извлекают катионным собирателем с образованием на поверхности пузырька комплекса $[\text{R}_4\text{N}]_4^+ [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

Флотация гидрофобных осадков основана на образовании многими цветными металлами с собирателями нерастворимых в воде тонкодисперсных частиц, флотирующихся мелкими пузырьками газов. Применяется для извлечения ртути из промывных вод с помощью ксантогенатов (в кислой среде), никеля и кобальта и других металлов. Расход ксантогената близок к стехиометрическому. Регенерация ксантогената осуществляется обработкой концентрата щелочью (при этом металлы выпадают в виде гидроокисей).

Многие металлы извлекают с помощью натриевых мыл, переходящих в малорастворимые металлические мыла. Извлечение осадков достигает 90—95 %.

Флотация гидрофобизированных осадков имеет ту особенность, что извлекаемые металлы вначале переводят в осадок, а затем флотируют с помощью собирателей (подобно тонким минеральным частицам). Например, из сточных вод можно извлекать ионы тяжелых металлов, осаждая их ферроцианидами калия и флотацией осадка желатиной; ионы цинка после осаждения его в виде сульфида, флотацией с помощью

лауриламины. Изменяя рН среды, можно стадийно осаждают определенные группы ионов, проводя затем их селективную флотацию. Например, при низких значениях рН можно извлечь гидроокись железа и, повышая постепенно рН, выделить последовательно гидроокиси меди, цинка, никеля и кобальта.

Пенное фракционирование основано на адсорбции поверхностно-активных ионов в поверхности пузырьков, выносящих их в пену. Пенное фракционирование применяют для очистки сточных вод от органических веществ, в частности от моющих веществ (например, алкилбензосульфонов), которые не поддаются биологическому разрушению.

Флотоэкстракция осуществляет концентрирование гидрофобных соединений в слое органической жидкости, покрывающей поверхность аэрируемого водного раствора. По существу является комбинацией флотации и жидкостной экстракции, потребляя меньше экстрагента, чем последняя.

Все разновидности ионной флотации имеют значительные перспективы развития.

§ 2. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ

Электрофлотацией называется пеннофлотационное разделение минералов и выделение из воды взвесей с помощью газов, образующихся при электролитическом разложении воды. В последние годы этот процесс начали применять для обогащения ряда тонковкрапленных руд и особенно для очистки сточных вод. Технологическими опытами показана возможность эффективной электрофлотации мелких частиц многих минералов — касситерита, барита, а также очистки различных сточных вод.

Преимуществом электрофлотации является необычная возможность флотации гидрофильных тонкодисперсных частиц без добавления собирателей. Недостатком (возможно временным) является относительная дороговизна и невысокая производительность процесса.

Осуществляется электрофлотация в машинах, описанных ниже, там же охарактеризованы главные закономерности электролитической аэрации пульпы.

Причина специфической возможности электрофлотации гидрофильных частиц без предварительной гидрофобизации их поверхности реагентами-собирателями пока окончательно не установлена. Она может быть связана со следующими особенностями этого процесса: электрохимическими воздействиями на систему, наличием у пузырьков электрических зарядов, высокой дисперсностью пузырьков и отсутствием перемешивания суспензии.

Экспериментальное исследование всех этих факторов было осуществлено А. М. Гольманом с соавторами [11]. Последовательным искусственным исключением действия отдель-

ных факторов показано, что главной (общей) причиной возможности флотации гидрофильных частиц является их прилипание к тонкодисперсным пузырькам газов без образования краевого угла смачивания (вследствие гетерокоагуляции) или при очень малых (доли градуса) его значениях, при практически полном исключении перемешивания. Поэтому, несмотря на небольшую прочность прилипания, частицы удерживаются на пузырьках, и флотация осуществляется. В данном случае создаются также оптимальные условия для флокулярной флотации. Тем не менее, наличие определенных данных о влиянии заряда пузырьков (Г. Н. Назарова и др.), а также об электрохимических воздействиях на флотационную систему вызывает необходимость продолжения исследований.

Если дело только в высокой дисперсности пузырьков и спокойствии среды, то вакуумная флотация (более дешевая) должна быть не менее эффективной, чем электрофлотация [11, 20].

Раздел четвертый

ФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Глава I

ФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ

Флотационными машинами называются аппараты, в которых осуществляют флотацию. В них происходит аэрация пульпы, избирательная минерализация пузырьков частицами с достаточно гидрофобной поверхностью, образование, выстаивание и удаление минерализованной пены.

К флотационным машинам предъявляются следующие требования.

1. Они должны с максимальной скоростью и селективностью выделять флотируемые частицы минералов в пенный продукт.

2. Машины должны быть высокопроизводительными и неэнергоемкими. Аэрация пульпы и характер ее движения должны обеспечивать высокую удельную производительность машин (отнесенную к единице объема пульпы). Удельный расход электроэнергии должен быть минимальным.

3. Машины должны быть удобны и надежны в эксплуатации. Они должны иметь простую конструкцию, малоизнашивающиеся детали, обладать возможностью быстрого (поузлового) ремонта, занимать небольшую площадь (последнее обусловило стремление применять крупные машины с гораздо большими объемами камер, чем прежде). Машины не должны заливаться. Их пуск после остановки должен осуществляться легко.

4. Конструкции машин должны позволять осуществлять требуемую схему флотации (с возвратом промежуточных продуктов) без большой потери высоты.

Кроме конструктивных особенностей необходимо, чтобы флотационные машины наилучшим образом обеспечивали селективную минерализацию пузырьков в пульпе и пене. Для этого необходима реализация всех условий образования оптимальных агрегатов минерал — пузырек, рассмотренных выше.

Совершенная аэрация пульпы предусматривает максимальное ее насыщение высокодисперсными пузырьками воздуха, равномерно распределяющимися в объеме пульпы. В зонах минерализации пузырьков должен быть микротурбулентный режим перемешивания пульпы, обеспечивающий достаточную частоту столкновения пузырьков с частицами минералов и значительное выделение растворенных газов, осуществляющих и активирующих флотацию.

В зонах всплывания минерализованных пузырьков должны сводиться к минимуму силы, отрывающие частицы от пузырьков. Здесь должно быть спокойное перемещение пульпы преимущественно вверх.

Под пеной перемешивание пульпы должно быть минимальным; пена должна в течение оптимального времени выстаиваться (для обеспечения вторичной концентрации в ней минералов) и удаляться, не подвергаясь разрушению в машине.

§ 1. ПРОЦЕСС АЭРАЦИИ ПУЛЬПЫ

Процесс аэрации пульпы состоит из следующих стадий: получения пузырьков воздуха, коалесценции (слияния) части этих пузырьков и их движения в пульпе.

Пузырьки получают различными способами: механическим воздействием на струю воздуха, пропусканием воздуха сквозь мелкие отверстия, выделением из пульпы растворенных в ней газов, а также в редких случаях, электролизом.

В практике чаще всего используется диспергирование воздуха механическим воздействием среды; при этом всегда имеет место определенное выделение газов из раствора. Как основной метод аэрации пульпы выделение газов из раствора получило применение в процессах флотационной очистки оборотных и сточных вод. Пропускание воздуха сквозь поры часто применяли еще вначале развития флотации. Интерес к такому методу аэрации возобновился в связи с появлением новых конструкций флотационных машин (колонной, пенной сепарации).

Диспергирование воздуха механическим воздействием среды. На поверхности струи воздуха, перемещающейся в воде, возникают вихри, вызывающие распадение струи на отдельные пузырьки. Это распадение происходит тем скорее и размеры получаемых при этом пузырьков тем меньше, чем больше скорость перемещения струи воздуха относительно воды и чем ниже поверхностное натяжение на их разделе. Во флотационных машинах диспергирование воздуха во много раз усиливается турбулентностью потоков жидкости, приводящей к появлению сил различной величины и направленности, вызывающих не только разрыв воздушных полостей, но и жидкости (кавитацию). Скорость жидкости в разных точках поверхности относительно крупных пузырей будет различной. Следовательно, в разных точках поверхности пузырей на них будет действовать разное давление, что приведет к деформации и дроблению пузырей на более мелкие.

Размер газовых пузырьков, образующихся в турбулентном потоке жидкости, качественно характеризуется следующим уравнением [30]:

$$d \approx L^{2/3} \left(\frac{\sigma_{ж-г}}{k' \rho} \right)^{3/5} \frac{1}{v^{6/5}} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^{1/5},$$

где d — размер пузырьков, см; L — начальный размер пузырька,

см; $\sigma_{ж-г}$ — поверхностная энергия на границе воздух — вода, Дж/м²; k' — коэффициент сопротивления пузырьков; ρ_1 — плотность газа, г/см³; ρ — плотность жидкости, г/см³; v — скорость однородного изотропного потока, см/с.

Эта формула имеет существенное ограничение, не учитывая того, что достаточно мелкие пузырьки дробятся на еще более мелкие с большим трудом ввиду их высокой «капиллярной жесткости» и небольших размеров пузырьков по сравнению с размерами вихрей. В этом случае особенно велика роль понижения поверхностного натяжения с помощью реагентов-пенообразователей.

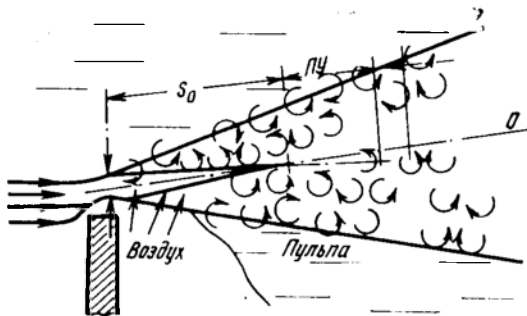


Рис. 65. Схема турбулентного следа, образуемого лопастью вращающегося импеллера:

S_0 — начальный участок; ПУ — переходный участок; ОУ — основной участок

Аналитически (Х. Шубертом) и экспериментально установлено, что лучшее диспергирование происходит при большом количестве турбулентных импульсов в объеме жидкости, т. е. при наличии мелкомасштабной турбулентности. В последнее время привлекла внимание возможность использования для диспергирования воздуха мелкомасштабных пульсаций, происходящих в пристенном слое жидкости. Как показано Н. Ф. Мещеряковым и Ю. В. Рябовым, такая турбулизация потока зависит не только от его скорости, но и от смачиваемости твердой поверхности: чем гидрофобней эта поверхность, тем при меньших скоростях возникает турбулизация пристенного слоя жидкости [30].

Введение струи воздуха в пульпу осуществляется обычно с помощью импеллера той или иной конструкции. Схема диспергирования струи воздуха, выбрасываемого в пульпу лопастью импеллера, приведена на рис. 65 (по В. Е. Рожнову).

Образование пузырьков при выделении газов из раствора происходит вследствие понижения давления в пульпе и создания таким путем пересыщения раствора газов в воде.

Понижение давления в пульпе происходит по следующим причинам [20].

1. При вихревом движении пульпы в осевых участках вихрей всегда имеется пониженное давление.

При очень малых значениях радиуса F (в осевой зоне вихря) давление резко уменьшается, и газы выделяются из раствора в виде пузырьков, содержащих также пары воды.

2. За движущимися деталями аэраторов (например, за лопастями импеллера) создаются области пониженного давления, в которых происходит кавитация. В выбрасываемой аэратором пульпе давление продолжает пульсировать, причем пульсации переходят в вихри. Перемещающееся изменение давления в пульпе вокруг аэратора вызывает выделение растворенных газов воздуха с образованием мелких пузырьков.

В отличие от кавитации в чистой жидкости, в водовоздушной смеси вокруг аэратора большинство образовавшихся каверн сохраняется ввиду диффузии в них растворенных газов. В вихрях в пульповоздушной смеси центробежные силы увлекают пузырьки внутрь каверны и затем выбрасываются через зону замыкания струй, ограничивающих каверну. Хотя явления, происходящие в области замыкания струй, ограничивающих каверну, полностью не изучены, установлено, что из области замыкания периодически отселяются хлопочущие массы жидкости, удаляющиеся от аэратора.

Величина разрежения за лопастями аэратора Δh (как и насоса) определяется уравнением

$$\Delta h = \frac{30}{\pi} \varphi \frac{QH}{nzSb},$$

где φ — коэффициент; Q — расход жидкости; H — высота напора; n — частота вращения; z — число лопастей; S — статический момент средней линии тока в меридиональном сечении относительно оси вращения; b — высота лопасти.

При анализе процесса возникновения пузырьков, выделяющихся из раствора газов на частицах минералов, установлено, что он зависит от поверхностного натяжения воды и смачиваемости ею поверхностей. Разрыв абсолютно гомогенной воды требует затраты большой энергии. Прочность на разрыв чистой дегазированной воды достигает 9,8 МПа. Поэтому пузырьки образуются прежде всего на участках ослабления сплошности воды — на микроскопических твердых частицах, в ней присутствующих, и особенно на достаточно гидрофобных поверхностях минеральных частиц. Но даже на гидрофильной частице пузырьку возникнуть легче, чем в объеме жидкости.

Схема образования пузырька при выделении газов из растворов показана на рис. 66. После изменения условий растворимости газов (понижение давления в пульпе) имеется некоторый период времени I , названный «индукционным» [20], в течение

которого молекулы газов диффундируют к центрам зародышеобразования до создания количества газов, достаточного для образования пузырька критического размера. После этого молекулы газов благодаря флуктуациям скрепляются друг с другом, и скачком возникает устойчивый зародыш пузырька радиусом $R_{\min}$ (отрезок 2). В дальнейшем пузырек растет за счет диффузии в него газов (отрезок 3).

Размеры критического зародыша пузырька определяются уравнением, выведенным независимо Я. И. Френкелем и В. И. Классеном [20]:

$$R_{\min} = \frac{2 \sigma_{ж-г}}{K(C - C_1)} = \frac{2 \sigma_{ж-г}}{p - p_1},$$

где $\sigma_{ж-г}$ — поверхностное натяжение на разделе жидкость — газ; K — постоянная в уравнении Генри; $C - C_1$ — пересыщение раствора газов в воде; $p - p_1$ — снижение давления (при условии начальной насыщенности раствора газов).

Расчеты, приведенные в этой формуле, хорошо совпадают с данными, полученными опытным путем.

Таким образом, чем больше пересыщение раствора газов в воде и ниже поверхностное натяжение, тем меньше размеры устойчивых зародышей пузырьков газов, выделяющихся из раствора. В присутствии пенообразователя и при перепадах давления, существующих во флотируемой пульпе, диаметр таких зародышей составляет 8—15 мкм.

Расчет числа зародышей пузырьков n , образующихся в единице объема жидкости, можно произвести по уравнению, выведенному Я. Б. Зельдовичем:

$$n = \frac{b_1 D}{R_{\min}^4} \sqrt{\frac{8 \pi \sigma_{ж-г}}{KT}},$$

где b — коэффициент; D — аналоги коэффициента диффузии; K — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Подставляя в это уравнение предыдущее, получим

$$n = \left[\frac{K(C - C_1)}{2 \sigma_{ж-г}} \right]^4 \sqrt{\frac{8 \pi \sigma_{ж-г}}{KT}}.$$

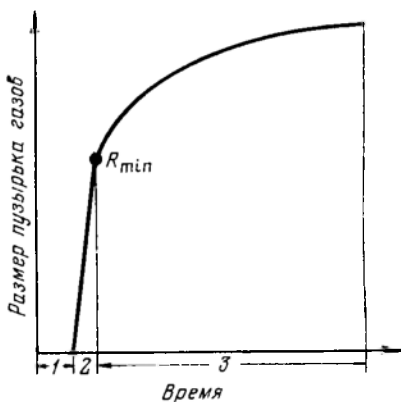


Рис. 66. Схема кинетики образования пузырька при выделении газов из раствора

Следовательно, число зародышей пузырьков газов, выделяющихся из раствора, тем больше, чем выше пересыщение раствора газов и чем меньше поверхностное натяжение. Эти зависимости подтверждены экспериментально Н. Ф. Мещеряковым [30]. При вакууме 933 гПа и флотационных концентрациях соснового масла из воды выделяется 90—96 % растворенных газов в объеме 300—400 мл на 1 л воды. Размеры уже выросших пузырьков 0,1—0,3 мм, их суммарная поверхность в 1 л воды 3—7 м².

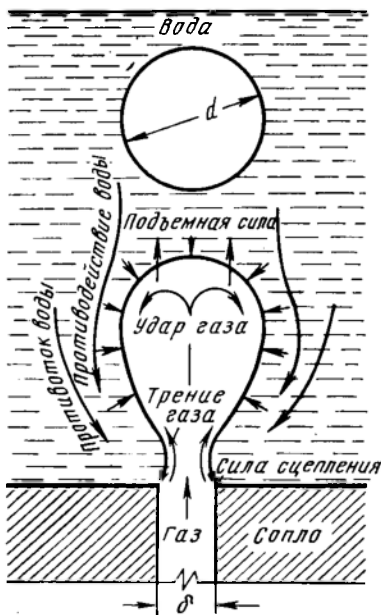


Рис. 67. Силы, действующие на пузырек, выходящий из поры

Образование пузырьков при прохождении газов сквозь пористые перегородки (ткани, перфорированная резина, пористая керамика и т. п.). Силы, действующие на пузырек газа, выдавливаемый сквозь пору диаметром δ , приведены на рис. 67. При достаточно медленном выдавливании воздуха, исключающем его истечение в виде сплошной струи, зависимость размера пузырьков от величины отверстия может быть определена из условия равновесия между подъемной силой пузырька и прочностью его прикрепления к кромке поры, определяемой уравнением Фрумкина—Кабанова. При малых отверстиях аэратора (менее 4—5 мм) эти силы играют основную роль.

Образование пузырьков газов при электролизе является основным методом аэрации пульпы при электрофлотации.

Впервые газы электролиза были применены при флотации в 1904 г. Ф. Эльмором и в более обоснованной форме в 1946 г. Н. Ф. Олофинским. А. А. Мамаков показал полезность комбинированной аэрации пульпы электролизными и обычными газами.

Пузырьки водорода и кислорода возникают на катоде и аноде вследствие разряда на них соответственно ионов водорода и гидроксила. Согласно закону Фарадея, количество выделившихся газов эквивалентно количеству пропущенного электричества. Каждые 26,8 А·ч выделяют 11,2 л водорода и 5,6 л кислорода. Минимальное напряжение, необходимое для начала электролиза воды, обычно составляет 1,6—1,7 В. Оно несколько

выше теоретического вследствие так называемого перенапряжения электродов и зависит от их материала, температуры и шероховатости поверхности. Размер пузырьков зависит главным образом от смачиваемости электродов водным раствором материала электродов и рН среды. Определенное влияние оказывает также электрическое поле у электродов: увеличение его напряженности повышает дисперсность пузырьков. Важна и скорость образующихся пузырьков, так как их скопления могут экранировать поверхность электродов.

Однако наблюдения показывают, что при осуществлении электрофлотации перечисленные факторы играют количественно подчиненную роль. Преобладающее влияние оказывает характеристика поверхности электродов. Пузырьки газов возникают не на всей поверхности электродов, а на определенных участках, где имеются мельчайшие выступы.

Опыты Б. М. Матова показывают, что при электрофлотации на электродах выделяются пузырьки газов, размеры которых характеризуются определенной кривой распределения. Она зависит от условий электролиза, степени шероховатости и кривизны поверхности электродов, поверхностного натяжения и температуры. Оказалось, что природа электрода не играет существенной роли, как и плотность тока на электроде. Определяющими факторами являются микрорельеф поверхности электрода и ее кривизна. Если электрод проволоочный, то чем тоньше проволока, тем мельче образующиеся на ней пузырьки.

В. А. Глембоцкий и другими экспериментально установлено, что при электрофлотации получают мельчайшие пузырьки. Такие размеры пузырьков также могут быть достигнуты только выделением газов из раствора в определенных условиях (при медленном течении этого процесса). Основная масса пузырьков при электрофлотации имеет диаметр от 10 до 1000 мкм при среднем размере 35—40 мкм.

Особенностью электролитической аэрации пульпы является то, что газовые пузырьки приобретают электрические заряды одноименные с зарядом электрода. Этот заряд пузырьки, как показала Г. Н. Назарова, удерживают определенное время.

Слияние (коалесценция) пузырьков — процесс обратный диспергированию, приводящий к укрупнению пузырьков. Он широко развит во всех зонах флотационной пульпы.

Коалесценции пузырьков способствуют невысокая устойчивость их оболочек (тонких слоев воды, разделяющих пузырьки), частое взаимное столкновение пузырьков и большая разница в их размерах.

Решающим фактором, определяющим кинетику и, следовательно, развитость коалесценции пузырьков, является концентрация и свойства поверхностно-активных веществ, находящихся в пульпе. От этого зависит устойчивость гидратных слоев, разделяющих пузырьки. Здесь во многом справедливы

закономерности, описанные при рассмотрении кинетики прилипания пузырьков к твердым поверхностям.

Поэтому кроме основной задачи реагентов-пенообразователей — улучшения диспергирования воздуха разными методами — существенно уменьшение в их присутствии процессов коалесценции пузырьков.

Значительную роль в предотвращении коалесценции пузырьков играет «бронирование» их поверхности минеральными частицами, рассмотренное в разделе, посвященном трехфазным пенам.

Всплывание пузырьков в пульпе — особенно минерализованных пузырьков — является важным звеном аэрации пульпы. В настоящее время относительно ясно установлены закономерности всплывания одиночных пузырьков в спокойной жидкости.

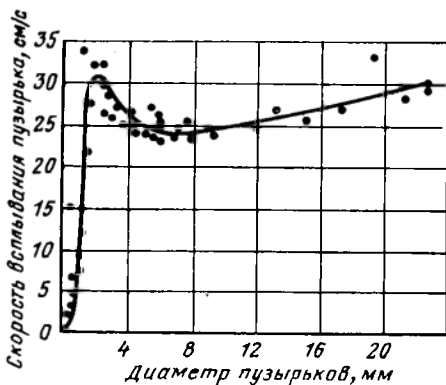


Рис. 68. Скорость всплывания в воде одиночных пузырьков различной крупности

Эти закономерности значительно отличаются от закономерностей падения в жидкости твердых тел вследствие деформации пузырьков (особенно крупных) и изменения их объема с понижением гидростатического давления по мере всплывания. Зависимость скорости всплывания одиночных пузырьков от их размера приведена на рис. 68. Очень мелкие пузырьки (мельче 0,5—0,8 мм) имеют правильную шарообразную форму, и скорость их всплывания может быть рассчитана по формуле Стокса.

Результаты опытов показывают, что скорость всплывания пузырьков зависит от присутствия поверхностно-активных веществ. Скорость всплывания крупных пузырьков снижается ими в два — три раза, мелких — до полутора раз.

Но все сказанное выше касалось одиночных пузырьков, свободных от минеральных частиц и всплывающих в спокойной, чистой воде. В реальных условиях ситуация крайне осложняется. Пузырьки всплывают в перемешиваемой с различной интенсивностью жидкости, в стесненных условиях (группами). На их поверхности находятся частицы минералов разной крупности и плотности, снижающие плавучесть пузырьков. Наконец, при флотации пузырьки часто поднимаются в виде различных минераловоздушных комплексов — аэрофлокул (см. рис. 57). В отдельных случаях, при слишком большой минеральной нагрузке пузырьки не только не всплывают вверх, но

даже увлекаются потоками пульпы в аэратор, где они разрушаются и деминерализуются.

Поэтому в реальных условиях можно рассчитывать только некоторую среднюю скорость (см/с) перемещения вверх массы воздуха в пульпе во флотационной машине, которая может быть определена по уравнению

$$w = \frac{H}{T} = \frac{Hq}{Q_0 M},$$

где H — высота слоя пульпы, см; T — продолжительность пребывания воздуха в пульпе, с; q — количество воздуха, поступающего в пульпу, л/с; Q_0 — объем аэрированной пульпы, л; M — среднее содержание воздуха в пульпе (по объему), %.

В качестве примера приведем данные о средней скорости всплывания пузырьков воздуха во флотационной машине механического типа с радиальным импеллером.

Содержание в пульпе твердого, %	Средняя скорость перемещения воздуха в пульпе вверх, см/с
0	4,05
15	3,39
35	2,88
50	3,70

С повышением плотности пульпы возрастает ее вязкость и турбулентность потоков, что замедляет всплывание пузырьков. Но в слишком плотной пульпе воздух диспергируется хуже, и скорость подъема воздуха в виде крупных пузырей возрастает.

По высоте камеры машин механического типа скорость всплывания пузырьков изменяется следующим образом. В нижней зоне благодаря максимальной дисперсности пузырьков, большей плотности пульпы и интенсивному вихревому ее движению средняя скорость перемещения пузырьков вверх минимальна. С уменьшением глубины вихревое движение пульпы ослабляется, размер пузырьков увеличивается вследствие, и скорость перемещения пузырьков вверх возрастает. В подпенном слое ввиду большого скопления пузырьков скорость их всплывания снова замедляется.

Аэрированность пульпы характеризуется размерами пузырьков воздуха, их количеством и равномерностью распределения в пульпе [20].

Аэрированность пульпы определяет скорость процесса флотации, его технологические результаты и в некоторой мере расход реагентов. Наибольшая скорость флотации достигается при оптимальной аэрированности пульпы. При этом также несколько улучшается разделение частиц отдельных минералов, флотация крупных частиц и уменьшается расход реагентов (пеннообразователей и собирателей).

Крупность пузырьков воздуха, находящихся во флотационной пульпе, изменяется в весьма широких пределах.

Подобно ситовому составу измельченной руды она характеризуется кривой, имеющей четко выраженный максимум.

Фотографированием, проведенным в Механобре с помощью перископа, получена характеристика крупности пузырьков во флотационных машинах. Таким образом, установлено, что во флотационных машинах механического типа при оптимальном расходе пенообразователя главная масса пузырьков имеет диаметр 0,4—0,8 мм (рис. 69). Во флотационных машинах пневматического типа средний диаметр пузырьков находится в пределах 2—3 мм.

Содержание и распределение пузырьков в пульпе во многом предопределяет производительность флотационной машины.

Производительность машин при прочих равных условиях находится в прямой зависимости от объема аэрированной зоны.

Таким образом, в высокопроизводительных флотационных машинах в пульпу должно поступать большое количество воздуха. Он должен тонко диспергироваться и долго удерживаться в пульпе (достаточной высотой слоя пульпы, вихревым ее движением, снижающим вертикальный вектор скорости пузырьков).

Оценка аэрированности пульпы производится разными, в общем не вполне совершенными методами.

Чаще всего применяется просто осуществляемое определение количества воздуха, подаваемого тем или иным способом. Известны примеры установки различных расходомеров

в трубах, по которым поступает воздух,—измерительных патрубков, шаровых анемометров и др. [30]. Иногда этот расход воздуха относится к единице объема пульпы, находящейся во флотационной машине, или к единице площади поверхности этой пульпы. Принципиальным недостатком этого метода является отсутствие учета других, не менее важных показателей аэрации—равномерности распределения воздуха в пульпе и времени пребывания воздуха в пульпе (т. е. учету эффективности использования вводимого воздуха). Поэтому измерение расхода воздуха может применяться только для ограниченных целей.

Несколько лучше пользоваться определением количества воздуха, выходящего из пульпы на отдельных участках ее поверхности. Это осуществляется погружением в пульпу в этих точках перевернутого стеклянного цилиндра, наполненного во-

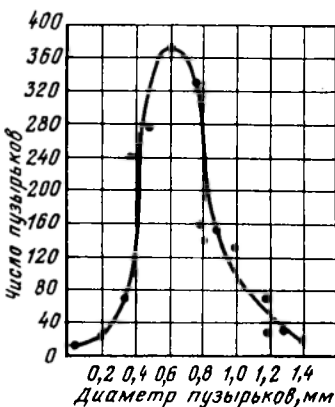


Рис. 69. Характеристики крупности пузырьков воздуха во флотационной машине механического типа

дой. Но и в этом случае остаются неясными дисперсность пузырьков и их распределение по объему пульпы.

Еще больше информации дает метод точечного опробования всего объема пульпы с помощью специальных приспособлений и последующей статистической обработкой полученных результатов. Таким путем можно количественно оценить среднее содержание воздуха и равномерность его распределения в объеме пульпы. Рассмотрение изменения этих показателей и расхода воздуха при разной плотности пульпы (рис. 70) подтверждает несовершенство суждения об аэрированности пульпы

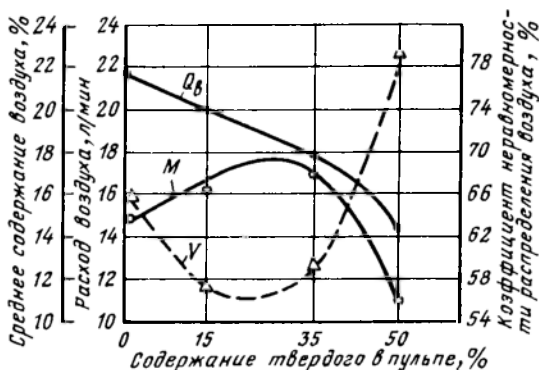


Рис. 70. Изменение показателей аэрированности пульпы во флотационной машине в зависимости от плотности пульпы:

Q_B — расход воздуха; M — среднее содержание воздуха в пульпе; V — коэффициент неравномерности распределения воздуха в пульпе

только по расходу воздуха. С увеличением плотности пульпы количество засасываемого аэратором воздуха монотонно снижается. Однако содержание воздуха в пульпе вначале возрастает. Это связано с лучшим диспергированием воздуха и с увеличением сопротивления всплыванию пузырьков. В результате продолжительность пребывания воздуха в пульпе возрастает, достигая 20 с. При очень плотной пульпе диспергирование воздуха резко ухудшается, крупные пузырьки распределяются в пульпе очень неравномерно и быстро из нее выходят.

Дисперсность пузырьков часто определяют прямым фотографированием, осуществляемым либо с помощью перископа, погружаемого в отдельные точки пульпы, либо выведением из них пузырьков в прозрачную трубу, заполненную водой. При этом известные осложнения возникают в связи с неточностью отбора пробы пульпы и возможной коалесценцией пузырьков в этой пробе при всплывании в трубе.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ МАШИН

Число различных конструкций флотационных машин достигает нескольких сотен, и их строгая классификация по какому-либо одному признаку затруднительна. общепринятой является классификация флотационных машин, основанная на способе аэрации пульпы, приведенная в табл. 5.

Кроме того, флотационные машины подразделяют по принципу продольного перемещения в них пульпы на машины корытного типа общего уровня и камерные (рис. 71). Первые состоят из одной камеры, вытянутой в длину. Подготавливаемая к флотации пульпа поступает в один конец камеры и перемещается по ней к противоположному концу, где выходят хвосты. Пену удаляют по всей длине камеры через ее боковые борта в желоба. Уровень пульпы по всей камере одинаков.

Т а б л и ц а 5

Классификация флотационных машин (основная)

Тип	Основной способ аэрации пульпы	Конструктивные особенности	Машины
I. Механический	Перемешиванием пульпы с воздухом импеллерами, или засасываемым	1. Лопастные импеллеры 2. Роторный импеллер	«Механобр», с кипящим слоем, МФУ-63, «Гумбольдт», «Минемет» «Фагергрэн»
II. Пневмомеханические	Совместное применение способов I и II	1. С пальцевым аэратором 2. С вибрационным аэратором 3. Диспергирование в пристенном слое пульпы	Машина «Механобр» с пальцевым аэратором Вибрационная С коническим аэратором
III. Пневматические	Вдуванием в пульпу воздуха	1. Патрубочные (аэролифтные) 2. Подача питания на пенный слой 3. С камерой в виде колонны 4. Подача воздуха через мелкие отверстия	Глубокая «Механобр» Пенной сепарации Колонная «Апатит»
IV. С понижением давления в пульпе	Выделением газов из раствора	1. Создание вакуума над пульпой 2. Насыщение воздухом пульпы под давлением и его понижение до атмосферного	Вакуумная Компрессионная
V. Электрофлотационная	Электролизом воды		Электрофлотационная

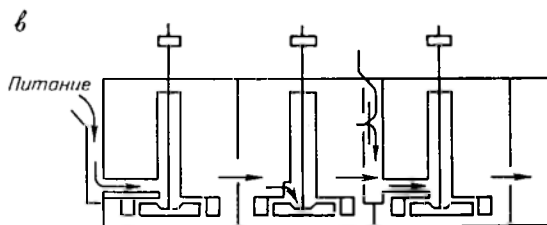
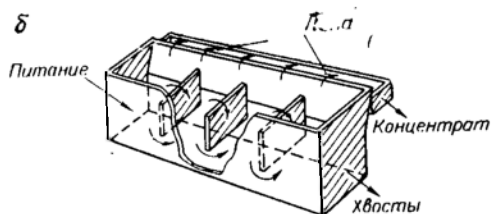
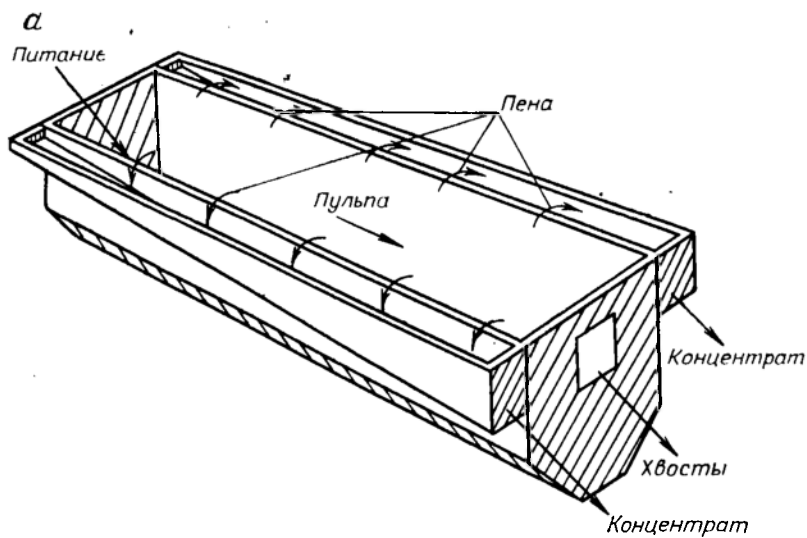


Рис. 71. Схемы типов флотационных машин, различающихся по принципу продольного перемещения пульпы:

a — машина корытного типа; *б* — машина общего уровня; *в* — машина камерного типа

Флотационные машины общего уровня отличаются от предыдущих тем, что длинная камера разделена перегородками, не доходящими до дна и не достигающими уровня пульпы на отдельные отсеки. В отсеках находятся аэрирующие устройства.

Машины камерного типа состоят из отдельных, часто спаренных камер, сообщающихся через отверстия со специальными устройствами, позволяющими регулировать уровень пульпы в каждой отдельной камере.

Камерными обычно бывают машины механического и пневмомеханического типа, корытными — машины пневматического типа, компрессорные и электрофлотационные. Прямоточные машины бывают как механического, так и пневматического типа.

Кроме того, существуют так называемые монокамерные флотационные машины (обычно механического и пневмомеханического типа), состоящие из одной камеры, устанавливаемой на сливе мельницы, между ней и классификатором. В этих машинах подвергают флотации грубоизмельченную пульпу и выделяют из цикла измельчения — классификации часть свободных зерен минералов.

В настоящее время применяют не менее сотни различных конструкций флотационных машин. В Советском Союзе в данное время только при флотации углей применяют флотационные машины четырнадцати конструкций. Многие конструкции описаны в работах [1, 20, 30, 35, 42].

Ниже приведены характерные, чаще применяемые представители отдельных типов и современных конструкций.

§ 3. ФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ МЕХАНИЧЕСКОГО ТИПА

В машинах этого типа импеллеры (мешалки) разных конструкций засасывают воздух из атмосферы и его диспергируют.

Флотационными машинами «Механобр» механического типа оснащены многие отечественные обогатительные фабрики. Они изготавливаются Новосибирским заводом «Труд», Воронежским и Усольским заводами горно-обогатительного оборудования.

Флотационная машина «Механобр» (рис. 72) состоит из сдвоенных прямоугольных камер, первая из которых называется всасывающей, а вторая — прямоточной.

Всасывающая камера имеет карман 1, соединенный с центральной частью импеллера 3 патрубком 2. Над импеллером находится статор, состоящий из диска 4 с отверстиями и направляющих 5, расположенных под углом около 60° к радиусу. Вал импеллера 6 помещен в центральную трубу 7, верхняя часть которой герметически соединена с корпусом подшипника. Доступ воздуха в центральную трубу осуществляется через отдельную

трубку 8 с выходом наружу. Количество засасываемого воздуха можно регулировать. Нижняя часть центральной трубы переходит в стакан 9, соединенный с надымпеллерным диском. В боковых стенках стакана имеются отверстия. Во всасывающей камере к одному из них присоединяется патрубок 2. В прямоточной камере это отверстие закрыто пробкой 10. Кроме того, имеются еще два отверстия 11, расположенные друг против друга и служащие для подвода (при необходимости) промпродуктов. Одно из этих отверстий может быть подсоединено к

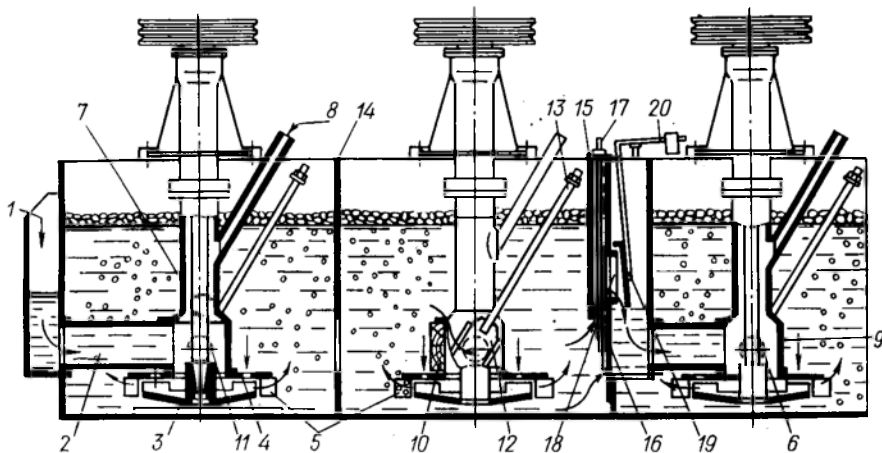


Рис. 72. Флотационная машина «Механобр» механического типа (продольный разрез)

промпродуктовому патрубку. Другое можно закрывать шибером 12, причем степень открытия отверстия можно изменять на ходу машины тягой 13, чем регулируется количество пульпы, поступающей на импеллер.

Всасывающая и прямоточная камеры разделены между собой полуперегородкой 14 и представляют собой прямоточную машину с одинаковым уровнем пульпы.

Уровень пульпы регулируют специальным устройством в конце прямоточной камеры, состоящим из металлического короба 15, открытого сверху и снизу. Внизу стенки имеется отверстие 16, величина которого регулируется заслонкой при помощи стержня 17. Выше расположено отверстие 18, прикрываемое крышкой 19. Положение этой крышки регулируется рычагом 20 с контргрузом на конце. Таким образом, каждая пара камер отделена от следующих камер, и всю машину в целом можно рассматривать как камерную, состоящую из сочетаний двух отделений прямоточного типа.

При работе машины «Механобр» на центральную часть импеллера всасывающей камеры поступает исходная пульпа по патрубку 2. Сквозь отверстия в диске 4 некоторое количество пульпы поступает на периферическую часть импеллера. Выбрасываемую импеллером пульпу направляющими пластинками 5 статора выводят так, что непосредственно вокруг импеллера не образуется сильных вихревых потоков пульпы, препятствующих выбрасыванию ее импеллером. Таким способом достигается высокая производительность импеллера по пульпе и, следовательно, обеспечивается засасывание большого количества воздуха. В мелких вихревых потоках пульпы (отстоящих от импеллера дальше, чем обычно) происходит диспергирование воздуха. Статор, как и расположенные на дне ребра, настолько гасит крупные вихри, что верхняя часть пульпы остается достаточно спокойной и без установки успокоительных решеток. Вертикальные ребра уменьшают вращение пульпы в камере. Пена удаляется гребками. Камерный продукт переходит в прямоточную камеру. В ее импеллере циркуляция пульпы происходит несколько иначе, чем в предыдущей камере. На осевую часть поступает пульпа не через отверстие, закрытое пробкой 10, а через отверстие 11, регулируемое шибером 12. В остальной работе импеллеров в обеих камерах идентична. Крупные пески выходят из камеры через отверстие 16, причем количество проходящей пульпы регулируется при помощи стержня 17. Основная часть пульпы удаляется через отверстие 18. Уровень пульпы в камерах регулируется полуавтоматически. На рычаге 20 противовес установлен таким образом, чтобы заслонка 19 неплотно прикрывала отверстие при определенном давлении пульпы, зависящем главным образом от уровня пульпы в камере. При случайном повышении этого уровня выше заданного давление на заслонку увеличивается, отверстие открывается больше, и количество пульпы, вытекающей через отверстие, возрастает. При понижении уровня пульпы ниже заданного давление на заслонку снижается, и отверстие прикрывается. Таким способом восстанавливается заданный уровень пульпы в камере. Флотатору остается только иногда регулировать положение груза на рычаге и положение шиберов у отверстия 16.

У машины «Механобр» имеется ряд конструктивных решений, облегчающих ее применение. Так, например, азратор и весь приводной механизм собраны в один блок, который можно при необходимости быстро заменить запасным. Этим значительно упрощается ремонт флотационных машин и уменьшается их простой. Смазка большого числа точек централизована, она осуществляется при помощи ручной станции густой смазки и автоматических дозирующих питателей.

Междукамерный карман с регулятором уровня пульпы может быть установлен в любой камере машины. Многокамерную машину легко собирать из отдельных двухкамерных секций

в зависимости от производительности и схемы флотации. В отдельных случаях устанавливают одну камеру. Возможность различной компоновки промпродуктовых и выводных патрубков позволяет легче, чем на других флотационных машинах, осуществить различные схемы флотации и перераспределить камеры по отдельным операциям.

В процессе многолетней эксплуатации машин «Механобр» они были существенно улучшены. Импеллер и нижнюю часть

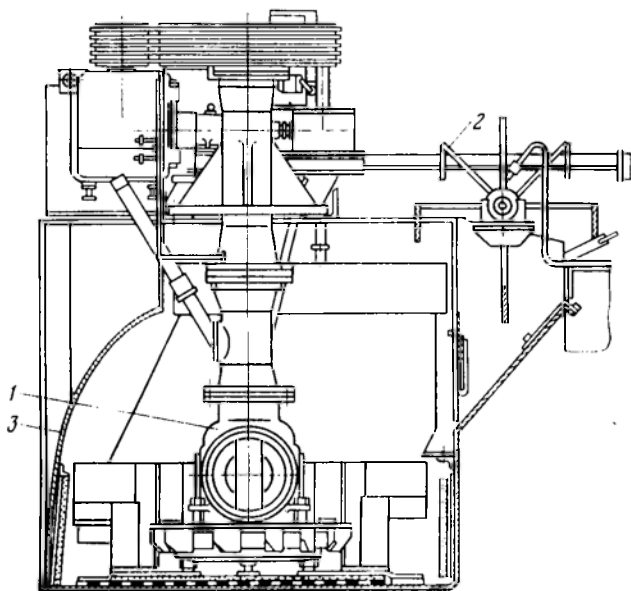


Рис. 73. Флотационная машина «Механобр» серии ФМР (поперечный разрез)
1 — блок импеллера; 2 — пеноуловщик; 3 — задняя стенка

стакана гуммируют (покрывают слоем износоустойчивой резины). Появилась серия модифицированных машин Механобра (ФРМ), у которых задняя стенка выполнена изогнутой в сторону пенного порога (рис. 73). Для увеличения производительности машин увеличено отверстие в надимпеллерном колпаке для засасывания питания. Лопasti пеноуловщика имеют шарнирную подвеску. У крупных машин («Механобр-6», «Механобр-7») подъем и опускание шиберов производят с помощью электродвигателя.

Техническая характеристика флотационных машин «Механобр» механического типа приведена в табл. 6.

Флотационные машины с кипящим слоем нескольких типов сконструированы в Государственном научно-исследовательском институте горнохимического сырья (ГИГХС)

Техническая характеристика флотационных машин механического типа «Механобор»

Показатели	Тип машины и условное обозначение				
	ФМР-2 М-1	ФМР-4 М-3	ФМР-10 М-5	ФМР-25с М-6	ФМР-63с М-7
Размер камеры, мм	500×500	700×700	1100×1100	1750×1600	2200×2200
Глубина камеры, мм	550	700	1000	1000	1200
Объем камеры, м³	0,14	0,38	1,35	3,260	6,2
Импеллер:					
диаметр, мм	200	300	500	600	750
частота вращения, об/мин	700	460	330	280	240
окружная скорость, м/с	8	7,3	8,5	8,8	9,4
Количество засасываемого воздуха, м³/мин (на один импеллер)	0,25	0,50	1,0	2,5	7—9
Мощность электродвигателя, кВт:					
на две камеры	1,7	—	—	—	—
на одну камеру	—	1,5	4,5	10,0	20,0
Производительность по потоку пульпы, м³/мин	0,15—0,25	0,4—0,6	1,5—2,5	3,5—6,0	7—12

Н. Ф. Мещеряковым. Вначале проводилось усовершенствование машин типа «Механобр». Над импеллером выше, чем обычно, установлена решетка 1 из полос углового железа со щелями между ними в 6—8 мм (рис. 74, а). Живое сечение такой решетки составляет всего 15—20 % от всей ее площади. На передней стенке камеры установлен циркуляционный желоб 2, соединенный с колпаком 3 трубой 4. Аэрация осуществляется импеллером 5 со сатором 6. Воздух засасывается через трубку 7. В передней стенке камеры на 230—250 мм ниже пенного слоя находится щель 8 с сечением, несколько большим, чем сечение желоба 2. Все отверстия в статоре 6 и колпаке трубы 3 закрыты металлическими пластинами. Пенный порог находится на высоте 100—150 мм. Питание можно подавать в такие камеры самотеком (на поверхность пульпы или решетки) или засасывать импеллером.

Решетка гасит турбулентные потоки и над ней образуется область с высоким содержанием минеральных частиц — «кипящий слой». Он засасывается импеллером 5 и циркулирует через отверстие 8, желоб 2, трубу 4, надимпеллерную трубу 3 и через щели решетки.

Решетка 1 четко разделяет камеру по высоте на нижнее отделение аэрации и диспергирования воздуха и верхнее отде-

ление минерализации и всплывания пузырьков. В кипящем слое обеспечивается многократный контакт пузырьков и частиц. При выбросе пульпы из щелей решетки происходит образование на частицах пузырьков газов, выделяющихся из раствора. Пузырьки получают большую, чем обычно, минеральную нагрузку. Спокойное состояние пульпы и наличие ее входящих потоков сводит к минимуму деминерализацию пузырьков, значительно (в 1,5—2 раза) повышая скорость флотации и в 3—4 раза увеличивая крупность извлекаемых частиц.

В дальнейшем была разработана еще более совершенная конструкция машины с кипящим слоем, так называемая аэролифтно-механическая машина (рис. 74, б). Она представляет собой камеру 1 с кипящим слоем. У задней стенки камеры, по всей ширине установлен аэролифт 2 (высотой 1,8—2,0 м), в который вставлена перфорированная трубка 3 для дополнительного подвода сжатого воздуха. В верхней части камеры расположена под углом 30° беспровальная решетка 4 со щелями 7—9 мм и живым сечением 25—30 % (в дополнение к первой решетке 5). На решетку 4 через распределительное устройство 6 поступает питание. Частицы, перемещаясь по решетке, подвергаются флотации. Их оставшаяся часть поступает на решетку 5 вместе с аэрированной в аэролифте циркулирующей нагрузкой. Часть питания поступает на пенный слой. Кипящий слой над решеткой 5 циркулирует, как и в предыдущем случае. Данная машина обладает высокой производительностью и позволяет флотировать очень крупные частицы (до 3 мм). Она особенно пригодна для флотации крупнозернистого материала.

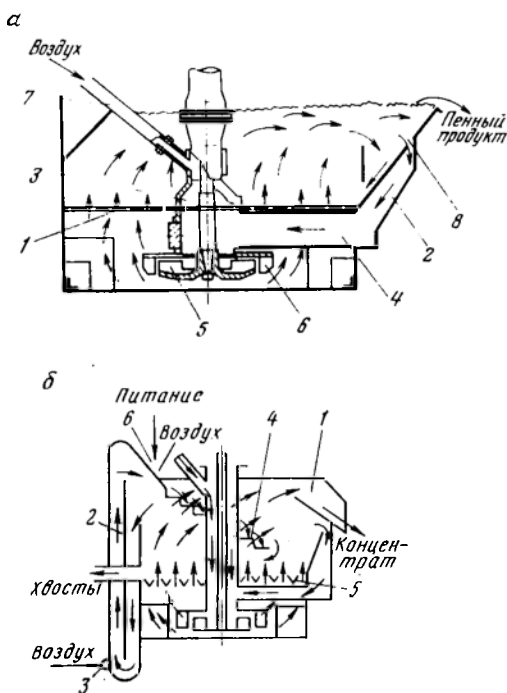


Рис. 74. Флотационные машины с кипящим слоем:

а — начальный вариант; б — аэролифтно-механическая машина

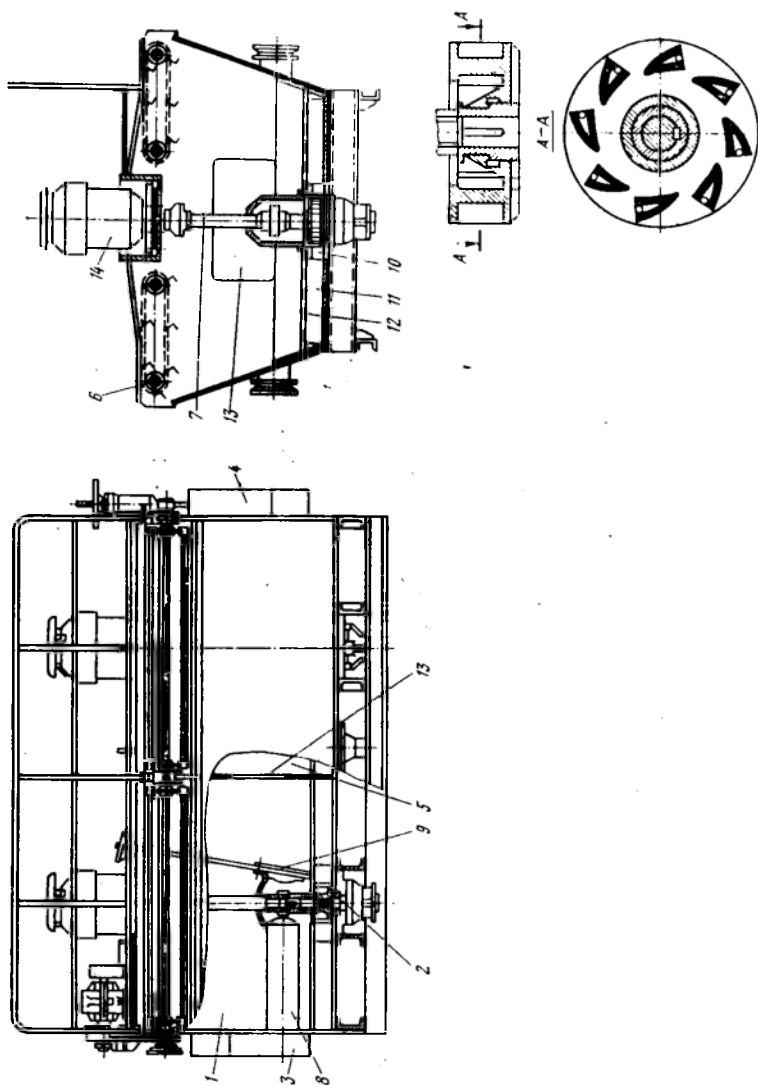


Рис. 75. Двухкамерная секция флотационной машины МФУ-63:

1 — всасывающая пульту камера (головная); 2 — блок импеллера; 3 — загрузочный карман; 4 — промежуточный карман; 5 — прямоточная камера; 6 — цепной скребковый пеностъемник; 7 — вал; 8 — загрузочная труба; 9 — шибер для регулирования внутрикамерной циркуляции; 10 — статор; 11 — ребра; 12 — усокопительная решетка; 13 — окно для перехода пульты; 14 — двигатель

Машины этого типа применяют для флотации калийных солей.

Флотационная машина МФУ-40-63 является характерным представителем машин, применяемых в отечественной угольной промышленности. Ее изготавливают из трех двухкамерных секций — всасывающей и прямоточной (рис. 75). Импеллер выполнен по типу рабочего колеса насоса с раздельной подачей пульпы в межлопастные каналы, а воздуха — по большому периметру внутрь лопастей, т. е. в зону максимальных скоростей и наименьших давлений. Это позволяет регулировать соотношение количеств засасываемого импеллером воздуха и проходящей через него пульпы, достигая оптимальной аэрации при минимальном расходе энергии. Воздух засасывается через отверстие внизу камеры, снабженное клапаном (на случай остановки машин).

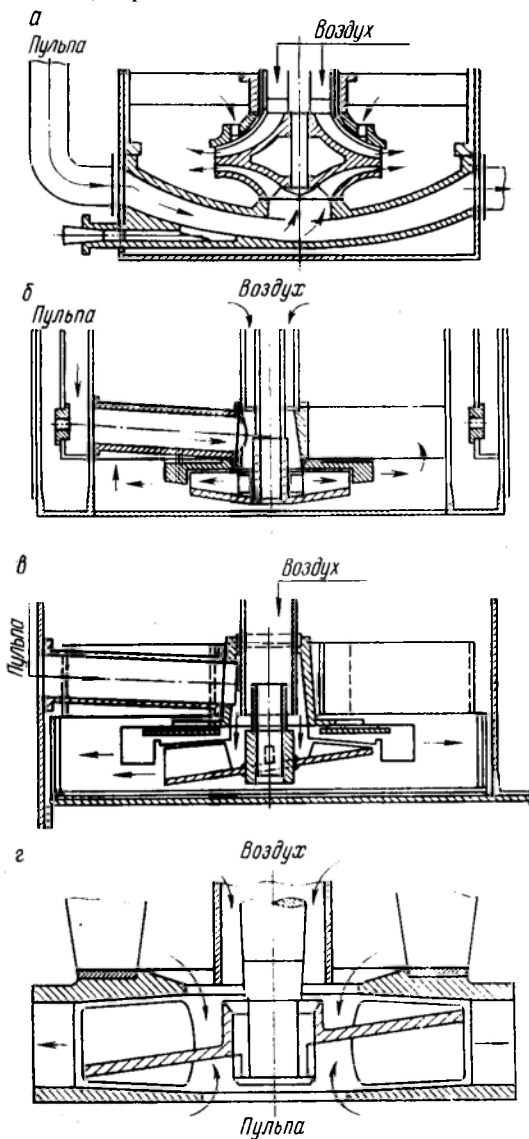


Рис. 76. Импеллеры флотационных машин фирмы «Гумбольдт»:

а — двойной круговой; б — центробежный с горизонтальным диском; в — односторонний с наклонным диском; г — двусторонний с наклонным диском

Флотационная машина фирмы «Гумбольдт» (ФРГ) интересна различными вариантами исполнения импеллера. Их эволюция от типа а до типа г (рис. 76) сопровожда-

лась значительным сокращением удельного расхода электро-энергии. Двусторонний импеллер с наклонным диском имеет лопасти над и под ним (рис. 76, з). Нижняя часть импеллера засасывает пульпу по трубе из предшествующей камеры. Воздух засасывается сверху по трубе, окружающей вал импеллера. При вращении импеллера вертикальные колебания, вызванные вращением наклонного диска, резко усиливают перемешивание

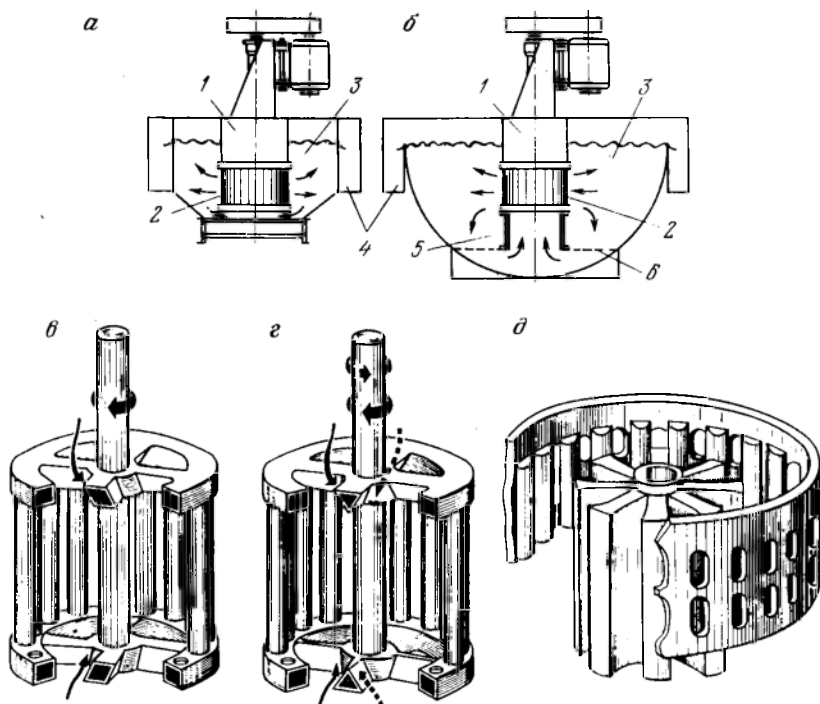


Рис. 77. Флотационная машина «Фагергрэн»:

а — стандартная камера; *б* — реконструированная; *в* и *г* — стержневые роторы; *д* — резиновые цельнолитые ротор и статор; 1 — блок импеллера; 2 — статор; 3 — камера; 4 — ценные желоба; 5 — цилиндр; 6 — решетка

пульпы и, следовательно, ее аэрацию. Работа этого типа аэра-тора весьма эффективна. К тому же, интенсивное перемешива-ние пульпы у дна камеры снижает опасность скопления в ниж-ней зоне крупных частиц минералов.

Флотационную машину «Фагергрэн» широко применяют за рубежом (где по данным фирмы действует более 250 000 машин «Фагергрэн»). Она обычно камерного типа, но иногда бывает и прямоточной. Аэрирующее устройство вначале состояло из стержневого ротора (рис. 77) и такого же статора, прикрепленного к днищу камеры.

Статор состоит из двух колец, между которыми установлены вертикально стержни. Сверху на статор опирается труба, внутри которой проходит вертикальный вал с ротором типа беличьей клетки (рис. 77, в, г). Внутри ротора снизу и сверху находятся пропеллеры типа осевого нагнса или крестовин трапециевидного сечения. Ротор и статор гуммируют.

Вращаясь с большой скоростью (10 м/с), ротор засасывает снизу пульпу, сверху — воздух, которые смешиваются и выбрасываются потоками между стержнями ротора в зону интенсивных ударов между ротором и статором. Воздух тонко диспергируется в пульпе и выбрасывается с ней в камеру, где и происходит флотация.

Горизонтальная направленность потоков пульпы, выбрасываемой ротором, и их высокая аэрированность позволяют вести эффективную флотацию при небольшой высоте слоя пульпы (700 мм), при большой площади поверхности пульпы. Это обуславливает низкий удельный расход электроэнергии (не более 2 кВт·ч/т руды).

Пену удаляют с двух сторон камеры. Высокая аэрация пульпы позволяет осуществить это самотеком.

Последняя модификация машин «Фагергрэн» оборудована цельнолитыми резиновыми ротором и статором (рис. 77, д). Этим резко уменьшено число деталей (в стержневых роторе и статоре их соответственно 43 и 108). Новый аэратор, сохраняя прежний уровень аэрации, позволяет снизить окружную скорость ротора на 25 %. Появилась возможность применения крупногабаритных камер объемом более 11 м³, имеющих удельную производительность на единицу площади пола в два раза выше, чем машины прежней конструкции. Машина последней конструкции получает широкое применение в США, Канаде, Италии и в других странах.

§ 4. ФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ ПНЕВМОМЕХАНИЧЕСКОГО ТИПА

У этих машин в механические аэраторы подают под давлением атмосферный воздух.

Флотационная машина с пальцевым аэратором конструкции института «Механобр» (рис. 78).

Пальцевый импеллер представляет собой полый конус, закрепленный на полом же валу 3. Нижняя часть конуса имеет фланец с расположенными на ней пальцами круглого сечения. Успокоитель пульпы 4 состоит из вертикальных пластин, расположенных по радиусу. Передняя, наиболее изнашиваемая часть лопастей — съемная. Для предотвращения оседания крупных частиц между нижней частью лопастей и днищем камеры имеется зазор шириной 180 мм. Лопасты успокоителя не только предотвращают бурление поверхности пульпы, но и способствуют диспергированию воздуха. Воздух поступает из воздухоудки в коллектор 5 и затем в полый вал. Основное дисперги-

рование воздуха происходит при его истечении через отверстия между пальцами. Здесь же ввиду большой турбулентности потоков образуется множество небольших зон с повышенным давлением, в которых активно растворяется воздух, выделяющийся из раствора по выходе пульпы из успокоителя. Обиль-

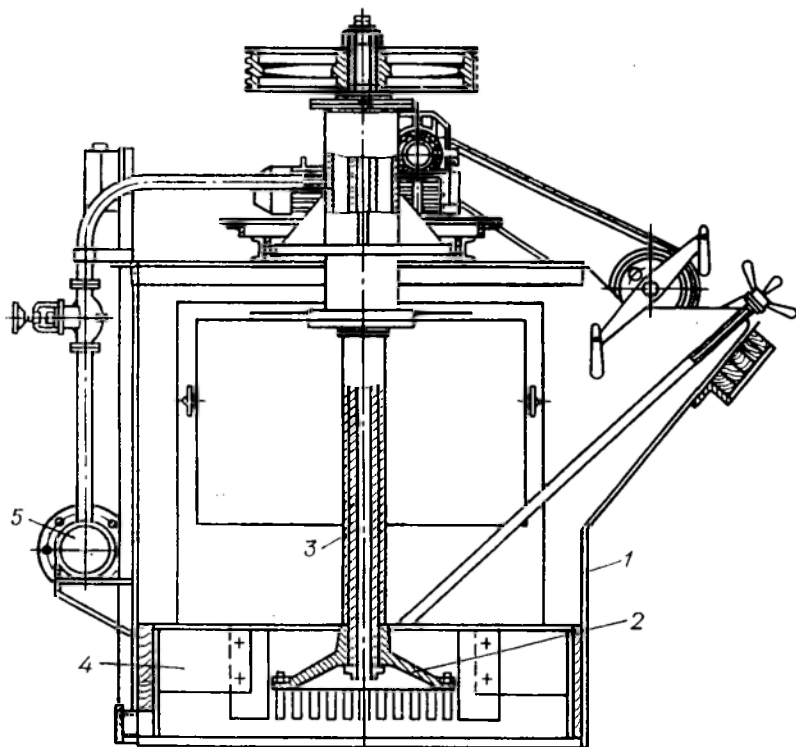


Рис. 78. Флотационная машина с пальцевым аэратором (конструкции института «Механобр»):

1 — камера; 2 — аэратор; 3 — полый вал; 4 — статор; 5 — трубопровод сжатого воздуха

ное пенообразование позволяет удалять пену самотеком, без каких-либо пеноъемников.

У машины можно гибко регулировать расход воздуха в каждой камере, высоту пенных порогов, возвращение части пены на перефлотацию (с осуществлением струйной флотации), величину донного потока. Простота конструкции машины сочетается с ее высокой производительностью и технологической эффективностью.

Выявленные преимущества пневмомеханических машин послужили основанием для частичной замены ими механических машин типа «Механобр».

Флотационная машина с вибрационным аэратором реализует ряд попыток применения звуковых колебаний для диспергирования воздуха. Один из вариантов конструкции приведен на рис. 79. Машина состоит из камеры 1, электромагнитного вибратора 2, соединенного полым валом 3 с импеллером 4. Сжатый воздух через трубку 5 подается в импеллер, представляющий собой диск из листового железа. В диске имеются конические отверстия 6, распределенные рав-

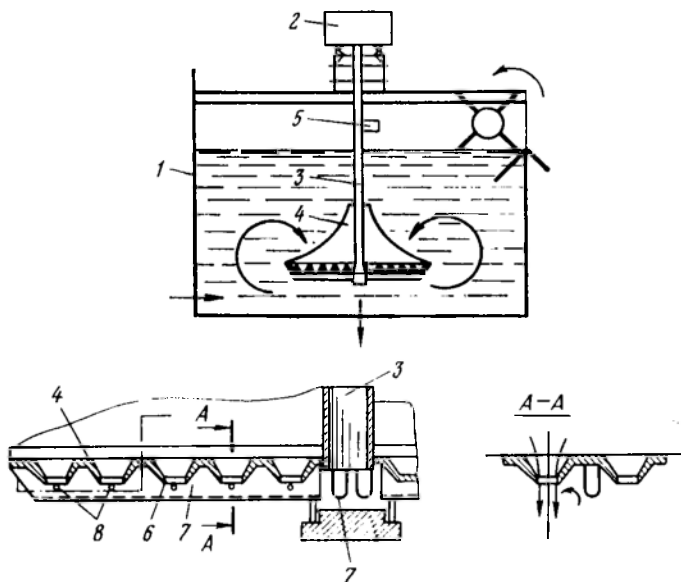


Рис. 79. Флотационная машина с вибрационным аэратором

номерно по всей площади диска. На его нижней стороне имеются радиальные трубы 7, выведенные к полому валу и снабженные отверстиями 8, расположенными соосно с отверстиями 6. При вибрации диска благодаря конической форме отверстий 6 пульпа в камере циркулирует так, как это показано на рис. 79, создавая зоны разрежения при выходе из отверстий. Сюда поступает воздух из отверстий 8, кроме того, выделяются растворенные газы. Циркуляция пульпы задерживает пузырьки в нижней зоне камеры. В верхней зоне пульпа относительно спокойна.

Другие конструкции аэраторов. Известно много других оригинальных конструкций аэраторов, используемых во флотационных машинах пневмомеханического типа. Из них заслуживают особого внимания циклонные и конические аэраторы.

Циклонные аэраторы используют быструю круговую циркуляцию пульпы, вводимой по касательной (тангенциально) в не-

большие камеры — аэраторы под давлением, создаваемым насосом. В осевой части этой камеры создается пониженное давление. В эту зону засасывается или подается под небольшим давлением воздух. Он диспергируется турбулентными пульсациями, возникающими на границе между воздушным вихрем и вращающейся жидкостью, а также ударами водовоздушной смеси о стенки камеры и о более спокойную пульпу, в которую эта смесь выбрасывается. И в циклонных аэраторах, и вокруг них происходит также интенсивное выделение растворенных газов. Опыты показали, что имеет место оптимальное соотношение таких факторов, как давление и расход жидкости, а также расход воздуха.

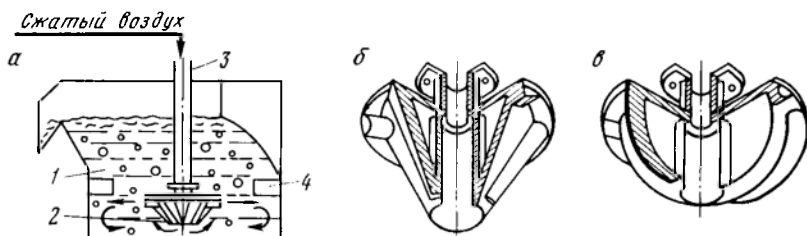


Рис. 80. Флотационная машина с коническим аэратором (а):
1 — камера; 2 — аэратор; 3 — вал; 4 — успокоительные пластины; б — конический аэра-
тор; в — полусферический аэратор

Конические аэраторы представляют собой вращающиеся усеченные конусы, обращенные вверх основанием, закрытым диском (рис. 80). На внешней поверхности конуса (или полусферы) имеются выступы (рифли). Сжатый воздух подается внутрь конуса; он выходит затем через отверстие в вершине конуса и перемещается вдоль его поверхности вверх. При вращении конуса окружные скорости в верхней его части выше, чем в нижней. Поэтому пульпа перекачивается поверхностью конуса снизу вверх по восходящей спирали. Образуется пристенный турбулентный слой; выступы на поверхности аэратора вызывают дополнительную пульсирующую турбулизацию. За выступами возникают полости, при замыкании которых также происходит диспергирование воздуха. Частые и значительные перепады давления обуславливают выделение газов из растворов. Данный тип аэраторов представляется весьма перспективным.

§ 5. ФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО ТИПА

В машинах этого типа нет механических аэраторов; они действуют, используя энергию воздуходувок (компрессоров), вакуум-насосов или насосов, расположенных вне машины.

Глубокая аэролифтная (патрубочная) машина (рис. 81, а) является одной из более совершенных аэролифтных машин, превосходящих в 2—3 раза глубиной более старые мелкие машины (высота ванны достигает 2—3 м). Эта машина корытного типа. Имеет по всей длине аэрационное отделение 1 и флотационные отделения 2, ограниченные перегородками 5. От продольного воздушного коллектора в машину выведены вертикальные патрубки 3, имеющие на концах резиновые наконечники 4, являющиеся простыми клапанами,

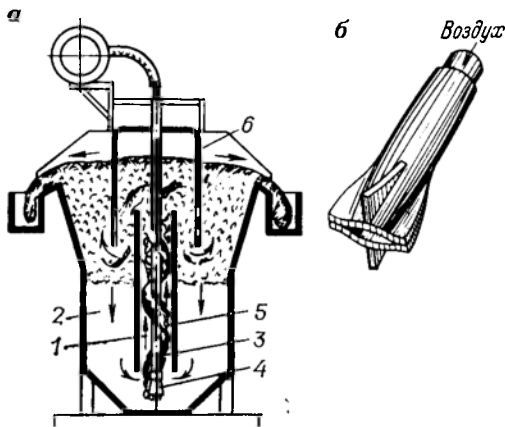


Рис. 81. Глубокая аэролифтная машина:
а — разрез; б — резиновый наконечник (клапан)

предотвращающими попадание в патрубки пульпы после остановки подачи сжатого воздуха и их засорение (рис. 81, б).

Сжатый воздух, выходящий из патрубков, проходит более половины аэрационного отделения сплошной струей или в виде воздушных пробок и лишь затем распадается на крупные пузырьки. Мелкие пузырьки получаются также в вихревых потоках, создаваемых перегородками 5. Ввиду многократного подъема пульпы на большую высоту со значительным уменьшением по этой причине гидростатического давления в глубоких машинах значительно развито образование пузырьков выделением газов из раствора. В глубоких машинах данного типа аэрированность в 2 раза выше, чем в мелких. Около трети объема пульпы аэрируется так сильно, что превращается в пену, самотеком поступающую в желоба.

Поскольку высота машины относительно велика и разность гидростатического давления, столбов аэрированной и малоаэрированной пульпы в отделениях 1 и 2 весьма значительна, в глубоких патрубочных машинах скорость движения пульпы

в аэрационном отделении гораздо больше, чем в мелких патрубочных машинах. Следовательно, достигается более интенсивное вихревое движение пульпы в зонах дробления воздуха, и пузырьки, образующиеся в глубоких машинах, имеют очень небольшие размеры, приближающиеся к размерам пузырьков в машинах механического типа. Циркулируя по вертикали и постепенно перемещаясь вдоль ванны, пульпа приближается к ее концу, где находится обычно разгрузочное устройство.

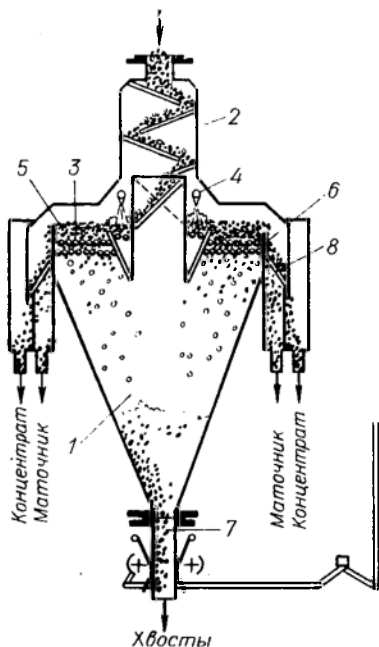


Рис. 82. Флотационная машина пенной сепарации

Флотационные машины пенной сепарации принципиально отличаются от всех других конструкций тем, что у них вся исходная пульпа подается сверху на пенный слой. Более гидрофобные частицы удерживаются в пене, а менее гидрофобные под действием силы тяжести и стекающей воды проходят сквозь пену и выпадают из нее. Другими словами, в пене происходит вторичная концентрация минералов, описанная выше.

Машина для пенной сепарации конструкции института Госгорхимпроект показана на рис. 82. Она состоит из флотационной камеры корытного типа 1, вдоль середины которой расположено загрузочное устройство 2, выполненное в виде желобчатого делителя, равномерно распределяющее питание по длине машины. Под поверхностью пульпы, на глубине 150—200 мм расположены трубчатые аэраторы 3 (ряд резиновых трубок с мельчайшими отверстиями), в которые подается сжатый воздух. В присутствии пенообразователя на поверхности пульпы образуется слой достаточно устойчивой пены. На начальный участок пены с помощью брызгал 4 подается небольшое количество воды, чем усиливается выпадение из пены гидрофильных частиц.

Пена с удерживающимися в ней частицами самотеком или с помощью гребков удаляется через пороги 6 в желоба. В случае флотации водорастворимых солей из пены через сетки 8 выделяется маточник. Хвосты удаляются через разгрузочное устройство 7.

Машины для пенной сепарации, сконструированные и испытанные институтом Госгорхимпроект, дали весьма положи-

тельные показатели. Установлено, что в них успешно флотируют очень крупные частицы сильвина (до 3—4 мм), фосфорита (до 1,5 мм), сульфидных минералов до 2 мм, угля (до 3—4 мм).

Своеобразная конструкция машины пенной сепарации, так называемый глубокий пенный сепаратор МПСГ, разработан институтом Госгорхим-проект для решения обратной задачи — не для флотации сверхкрупных частиц, а для флотационного выделения тонких глинистых шламов из сильвинитовой пульпы. Эта конструкция отличается большой высотой камеры (6 м), высокой производительностью.

В машинах пенной сепарации разделение минералов происходит в основном путем использования их вторичной концентрации в пенном слое, поэтому здесь с большим успехом применяют орошение пены водой и растворами.

Основным недостатком машины пенной сепарации, не устраненным до сих пор, является относительная ненадежность пневматических аэраторов, конструкция которых нуждается в улучшении.

Колонная флотационная машина представляет собой круглую или квадратную камеру шириной около 1 м и высотой около 7—9 м (рис. 83).

Питание подается выше середины, но ниже мощного пенного слоя, занимающего около $\frac{1}{3}$ высоты колонны, и перемещается сверху вниз. Аэрацию осуществляют внизу с помощью различных аэраторов с мелкими отверстиями. Лучше всего применять резиновые трубки с проколотыми отверстиями. В колонне осуществлен противоток падающих частиц и всплывающих пузырьков, причем вследствие большого пути, проходимого пузырьками, они сталкиваются с частицами гораздо чаще, чем

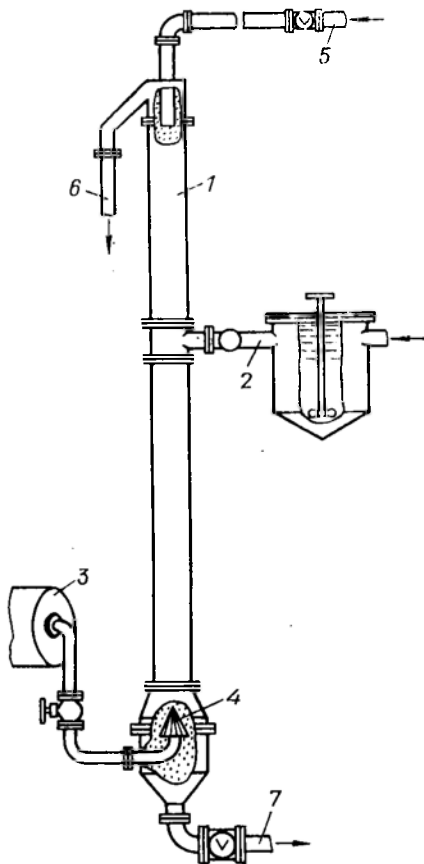


Рис. 83. Колонная флотационная машина:

1 — колонна; 2 — подача питания; 3 — подача воздуха под давлением; 4 — корпус с пористой поверхностью (диффузор); 5 — промывная вода; 6 — выпуск пенного продукта; 7 — выпуск хвостов

в машинах других конструкций. Для повышения избирательности флотации путем вторичной концентрации пену орошают водой.

Скорость нисходящих потоков пульпы не должна превышать скорость всплывания пузырьков. В противном случае происходит локальное скопление пузырьков, приводящее к их коалесценции и образованию воздушных пробок.

Колонные машины малозергоемки и занимают всего 5—10 % площади, необходимой для машин других конструкций с равноценной производительностью.

Флотационная машина «Апатит», сконструированная Г. А. Головановым, имеет камеры корытного типа объемом по 30 м³, у дна которых расположены пневмогидравлические аэраторы, являющиеся небольшими струйными аппаратами типа эжекторов. Сжатый воздух и инжестируемая им вода под давлением подаются в камеру смещения и из сопла с большой скоростью выбрасываются в пульпу. Тонкая эмульсионная их смесь в виде факелов распределяется по всему объему пульпы камеры. Обильная аэрация приводит к получению большого количества легкоподвижной пены.

Машина хорошо зарекомендовала себя при флотации апатитовых руд с большим выходом пенного продукта.

Эжекторные флотационные машины используют для аэрации пульпы струйные насосы, через которые прокачивается пульпа, эжектирующая воздух из атмосферы. Воздух диспергируется при турбулентном течении пульпы с большой скоростью. Специальное очертание диффузора (наличие в нем сужения) вызывает растворение части пузырьков. При выходе пульпы из эжектора давление падает, и происходит значительное выделение газов из раствора (до 20 г газов из 1 м³ пульпы). Это приводит к улучшению извлечения из пульпы тонкодисперсных шламовых частиц.

Недостаток машин — существенный абразивный износ аэратора. У вакуумных флотационных машин используют для аэрации пульпы только выделение газов из раствора.

Флотационные машины с понижением давления над пульпой были предложены еще в 1906 г. и в свое время применялись на обогатительных фабриках в несколько реконструированном виде. В настоящее время они сохранились только на нескольких старых английских углеобогатительных фабриках. Но эти машины имеют значительные перспективы усовершенствования. В настоящее время выделение газов из раствора начинают все шире применять для очистки сточных вод.

Камера машины с понижением давления 1, имеющая форму двух усеченных конусов (рис. 84), заканчивается наверху цилиндрическим участком 6, вокруг которого находится кольцевой желоб 7. Цилиндр и желоб герметически закрыты колпаком 2; из которого по трубке 3 вакуум-насосом отсасывается

воздух (до разрежения 665—806 гПа). Пульпа, предварительно перемешанная с воздухом (для увеличения концентрации в ней растворенных газов), поступает из зумпфа 4 по трубе 5 в камеру машины. Хотя зумпф и расположен на 6—7 м ниже камеры, пульпа поднимается вверх вследствие разности давлений — атмосферного и под колпаком 2. Труба 5 постепенно расширяется и заканчивается сверху концентрическими кольцами еще большего диаметра. По мере подъема пульпы по трубе уменьшается давление, под которым находится пульпа. Еще большее снижение давления происходит в камере 1. Поэтому из пульпы выделяются растворенные газы, образуя пузырьки на минеральных частицах. Особенно широко осуществляется аэрофлокуляционная флотация. Минерализованная пена, заполняющая стакан 6, самотеком поступает в кольцевой желоб 7 и оттуда по трубе 8 выводится из машины. Для того чтобы пена могла вытечь из сосуда с пониженным (против атмосферного) давлением, приходится делать трубу 8 значительной длины (8—11 м). Кроме того, вытекание пены регулируется количеством воды, добавляемой по трубе 9.

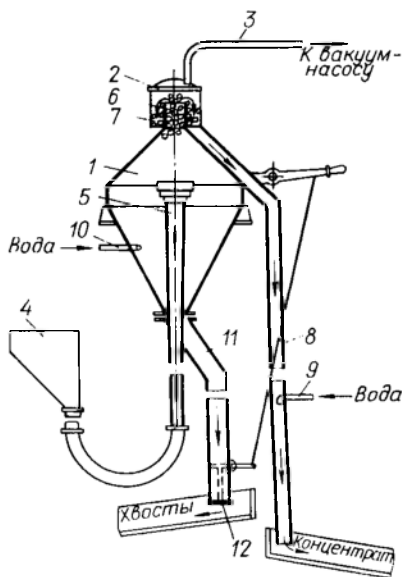


Рис. 84. Вакуумная флотационная машина

Камерный продукт опускается на дно камеры. Для того чтобы на стенках последней не скапливался осевший материал, в нижнюю зону подают воду по трубке 10, направленной по касательной к камере. Таким способом в ней создается медленное вращательное движение пульпы. Камерный продукт удаляется по трубе 11 длиной 7—10 см. Скорость разгрузки (уровень пульпы в камере) регулируется задвижкой 12 при помощи рукоятки и троса.

Диаметр камеры равен обычно 1,5—2 м; расход энергии на один аппарат 3—4 кВт. Производительность одного аппарата диаметром 1,5 м (на сульфидной руде) 25—50 т/сут.

Особенностью вакуумной машины является практически полное отсутствие вихревого движения пульпы, чем сводятся к минимуму силы, отрывающие частицы от пузырьков.

Основные недостатки вакуумных машин — их громоздкость (особенно по высоте) и малая производительность. Эти машины

при условии их существенного усовершенствования могут быть применены при флотации частиц очень крупных или чрезмерно мелких. Флотация крупных частиц может быть осуществлена в машинах такого типа вследствие того, что в них созданы хорошие условия для флотации частиц несколькими пузырьками воздуха и сведены к минимуму силы, отрывающие частицы от пузырьков. Практика работы некоторых английских углеобогачительных фабрик свидетельствует, например, о том, что в машинах с понижением давления можно флотировать частицы угля размером 5 мм.

В напорных (компрессионных) флотационных машинах также используют преимущественно аэрацию пульпы путем выделения газа из раствора. Однако получение пересыщенного раствора газов в воде достигается не созданием вакуума над пульпой (как в вакуумных машинах), а предварительным сжатием азрированной пульпы (или загруженной воды). Затем жидкость выбрасывается в корытную камеру, давление в ней снижается до атмосферного, и флотация осуществляется газами, выделяющимися из раствора (рис. 85).

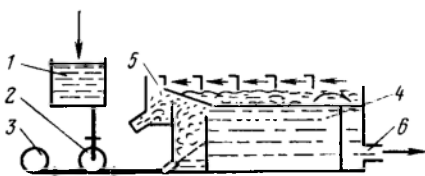


Рис. 85. Компрессионная флотационная машина

1 — чан исходного продукта; 2 — насос для перекачки пульпы (или воды) и насыщения ее воздухом; 3 — насос для подачи реагентов; 4 — флотационная камера; 5 — желоб для пенного продукта; 6 — хвосты (или очищенная от примесей вода)

Машины этого типа используют при очистке воды от различных тонкодисперсных примесей (твердых частиц и эмульсионных капелек). Но она, по-видимому, перспективна и для флотации руд и углей, особенно в случае высокой дисперсности частиц (мельче 20—30 мкм).

§ 6. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ

В машинах этого типа аэрация пульпы осуществляется исключительно путем электролиза воды.

Конструкции электрофлотационных машин весьма различны. Они продолжают возникать и совершенствоваться. Пока их можно разделить на две группы: машины с движением жидкости между электродами и машины с прямоточным движением жидкости.

Машины первой группы приведены на рис. 86. На схеме показана электрофлотационная машина, у которой верхний электрод сделан в виде крупноячеистой сетки, пропускающей пузырьки, возникающие на нижнем электроде. В варианте машины, приведенном на рис. 86, б, электролизер находится вне камеры. Относительно небольшое количество газов, образу-

щихся при электролизе, дополняется аэрацией пульпы с помощью эжектора. Идея дополнительной аэрации пульпы в электрофлотационных машинах представляется весьма перспективной и может иметь различное конструктивное воплощение.

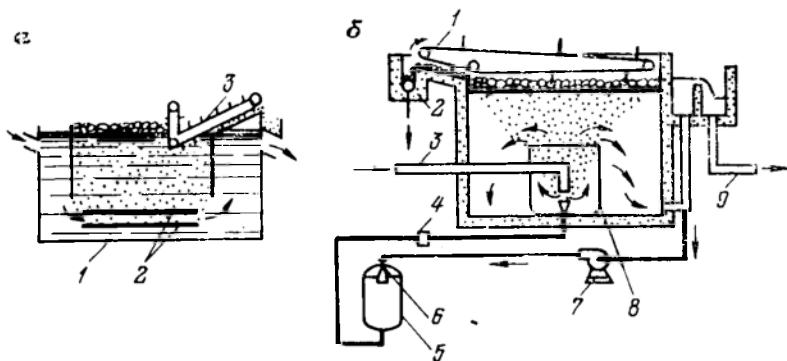


Рис. 86. Электрофлотационные машины с движением жидкости между электродами:

а: 1 — камера; 2 — электроды; 3 — пеносъемник; *б:* 1 — пеносъемник; 2 — пенный желоб; 3 — подача питания; 4 — электролитическая камера; 5 — бак; 6 — эжектор; 7 — насос; 8 — камера смешения; 9 — выход пенного продукта

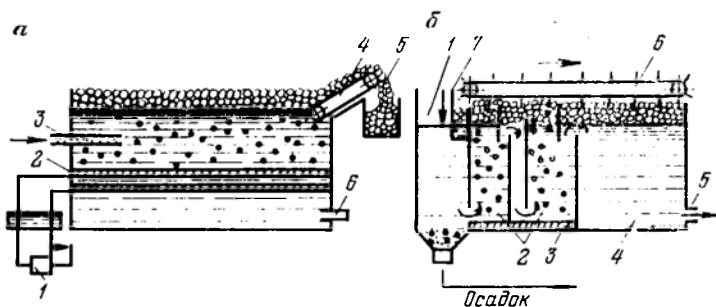


Рис. 87. Электрофлотационные машины:

а — прямоточная: 1 — выпрямитель тока; 2 — электроды; 3 — питающая труба; 4 — пеносъемник; 5 — желоб для пенного продукта; 6 — выпуск хвостов (или очищенной жидкости); *б* — противоточная: 1 — камера для выделения грубодисперсных частиц; 2 — камеры; 3 — электроды; 4 — камера отстаивания; 5 — выпуск хвостов (или очищенной жидкости); 6 — пеносъемник; 7 — желоб для пенного продукта

Электрофлотационные машины с прямоточным движением жидкости (рис. 87) пока в основном применяют для очистки различных жидкостей, сточных вод и т. п. Их рекомендуют использовать при относительно небольших производительностях (до 25 м³/ч); при более высокой нагрузке считается более экономичным применять флотационные машины напорного типа.

§ 7. УСТРОЙСТВА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ПЕНЫ

Основными факторами, подлежащими регулировке при удалении пены из камеры, являются толщина слоя пены, время ее пребывания в камере и расстояние передвижения в пределах камеры.

Скорость удаления пены регулируется изменением уровня пульпы в камере. Одновременно с этим изменяется и толщина пенного слоя. При повышении уровня пульпы пенный слой становится тоньше, и скорость удаления пены возрастает.

Известно много конструкций гребков для удаления пены из флотационной машины. Основные конструкции гребков приведены на рис. 88. Чаще всего применяют гребки (рис. 88, *а*), которые сгребают пену в желоб с поверхности камеры, находящейся близ желоба. Пена с более отдаленных участков поверхности самотеком перемещается к освободившемуся месту. В этом случае гребки перемещают пену порциями и на небольшое расстояние. В основном пена передвигается сама. Скорость удаления пены может изменяться с повышением скорости вращения вала гребков и их количества на валу (один, два или четыре). При большом количестве пены (например, при флотации каменных углей) устанавливают два параллельных ряда гребков (рис. 88, *б*). В конструкции гребков, показанной на рис. 88, *в*, лопасти гребков расположены вертикально, чем устраняется давление гребков на пену при погружении в нее и вычерпывание пены — при выходе.

Для увеличения поверхности объема пены применяют гребки, установленные на цепях или канатах (рис. 88, *г*) или передвигаемые системой рычагов (рис. 88, *д*). При очень больших количествах пены применяют двустороннюю ее разгрузку.

При очень интенсивной аэрации пульпы может получаться обильная, легкоподвижная пена, стекающая из камеры в желоб самотеком, без помощи гребков. Иногда бывает все же полезно регулировать количество такой пены при помощи разных механических приспособлений (изменяя высоту сливного борта камеры).

В последние годы начинает с успехом применяться способ удаления пены, предложенный В. А. Малиновским и названный им «адгезионный». Вдоль сливного борта камеры устанавливают полупогруженный в пульпу барабан 1 со счищающим скребком 2 (рис. 88, *е*). Барабан подхватывает нижние слои придвинутой к нему гребками 3 пены и выдает их в желоб. Тем самым снижается «высыпание» из пены в пульпу сфлотированных частиц и возрастает извлечение.

Такое устройство прошло промышленное испытание на Тырнаузской и Балхашской молибденовых обогатительных фабриках. На Тырнаузской фабрике адгезионные барабаны

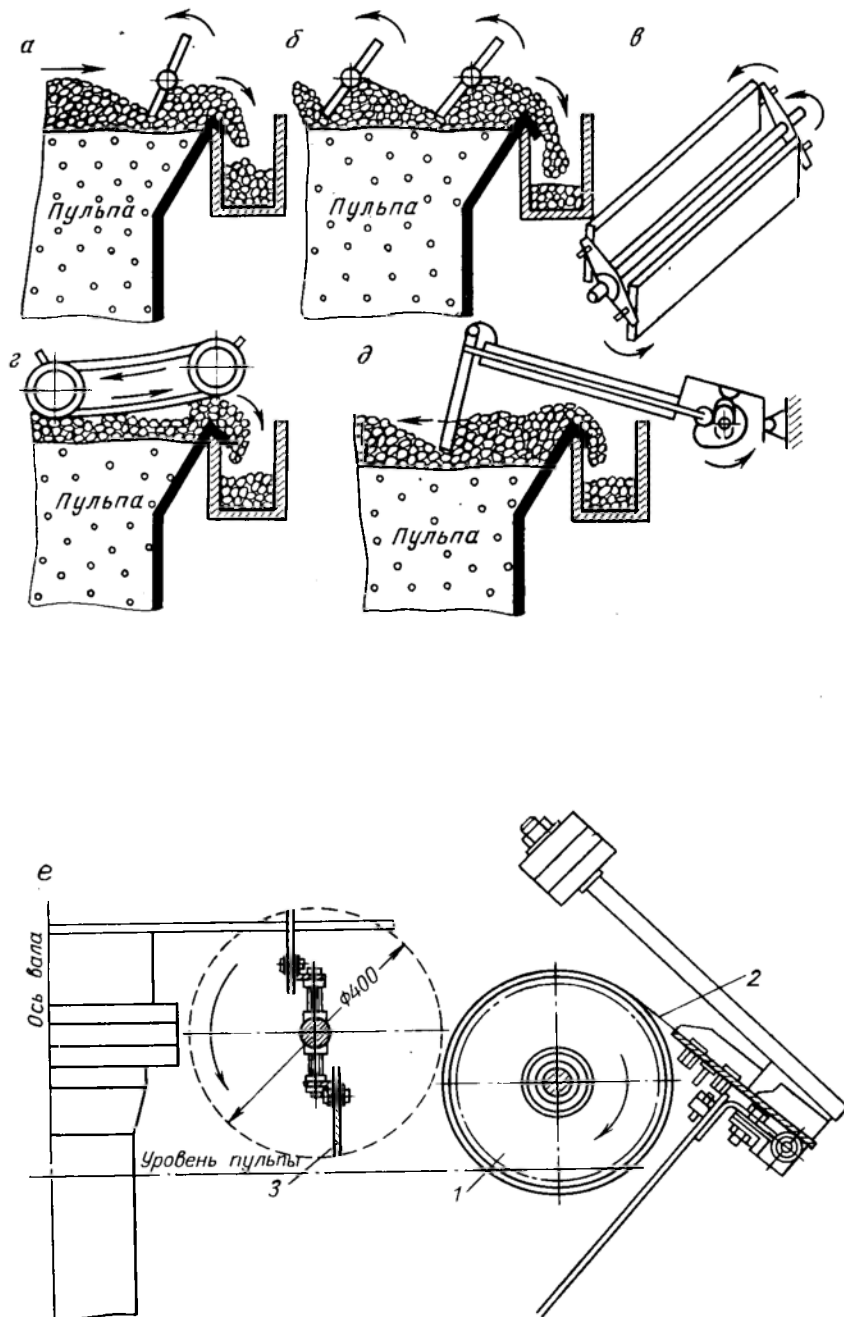


Рис. 88. Устройства для удаления пены из флотационных машин

были установлены в основной и контрольной флотации. При резком повышении качества концентрата извлечение молибдена при этом не только не снизилось, но даже возросло. Отмечено также получение более плотных пенных продуктов и возможность снижения на 20—30 % расхода пенообразователя.

§ 8. РАСЧЕТ ОБЪЕМА ФЛОТАЦИОННЫХ МАШИН

При проектной, промышленной и исследовательской работе возникает необходимость определения:

числа потребных флотационных машин данного размера (по продолжительности флотации и производительности фабрики);

возможной производительности (на основании имеющегося количества машин и их размеров);

продолжительности флотации (по количеству и размеру машин и производительности фабрики).

Основным показателем, необходимым для осуществления расчетов, является оптимальная продолжительность флотации (для каждой ее операции). В каждом конкретном случае необходимая продолжительность флотации определяется при проведении специальных опытов в лабораторных и полупромышленных условиях. При этом крайне важно, чтобы применяемые в опытах аппараты достаточно полно воспроизводили условия флотации, имеющиеся в промышленных машинах.

В лабораторных аппаратах флотация протекает быстрее, чем в промышленных (при прочих равных условиях), но величина этого расхождения весьма различна — от 10 до 50 %. Поэтому в ответственных случаях проверяют продолжительность флотации во флотационных машинах большего размера.

Определение числа флотационных камер. Основные величины, относящиеся к расчету машин камерного и прамоточного типа, связаны общей формулой

$$n = \frac{V_m t}{V_k K} = \frac{V_c t}{1440 V_k K},$$

где n — необходимое число камер; V_m — количество пульпы, поступающее в данную операцию флотации, м³/мин; t — продолжительность данной флотации, мин; V_k — объем камеры, м³; K — отношение объема пульпы, находящейся в камере, к ее геометрическому объему ($K \approx 0,65 \div 0,75$); V_c — количество пульпы, поступающее в данную операцию флотации, м³/сут.

Машины корытного типа рассчитывают по формуле

$$L = \frac{V_m t}{SK} = \frac{V_c t}{1440 SK},$$

где L — длина машины, м; S — площадь поперечного сечения ванны, занятая пульпой, м²; t , K , V_c и V_m имеют те же значения, что и в предыдущей формуле.

Максимальная длина одной ванны не должна превышать 10 м.

Необходимое количество камер можно определить и другим способом.

По продолжительности флотации t (мин) определяют число смен объемов пульпы в час m :

$$m = \frac{60}{t}.$$

Зная количество пульпы, поступающее на флотацию в 1 ч,

$$V_{\text{ч}} = \frac{V_{\text{с}}}{24} = V_{\text{м}} 60,$$

определяют необходимый общий объем камер (по пульпе)

$$V_{\text{общ}} = \frac{V_{\text{ч}}}{m},$$

откуда нетрудно определить число камер n

$$n = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{к}} K}.$$

Аналогичным путем можно определить и другие величины (продолжительность флотации, производительность данных машин).

Определение количества пульпы, поступающей на флотацию, и ее плотности. Обычно заранее известны следующие данные: количество руды или угля, поступающих на флотацию, Q т/сут, плотность материала δ , весовое отношение жидкого к твердому в пульпе ($\text{Ж}:\text{Т}=\text{R}$). Тогда

$$V_{\text{с}} = Q \left(R + \frac{1}{\delta} \right).$$

Из этого уравнения можно определить

$$Q = \frac{V_{\text{с}} \delta}{\delta R + 1}$$

или

$$R = \frac{V_{\text{с}} \delta - Q}{Q \delta}.$$

§ 9. ЭВОЛЮЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ФЛОТАЦИОННЫХ МАШИН И ИХ ВЫБОР

Первые конструкции флотационных машин, практически принятые для флотации вначале ее развития, были машины механического и пневматического типа. В первом случае применялись машины МС («Минерал Сепарейшн»), во втором — мелкие машины аэролифтные («Форрестер», «Саутс-Вестерн»)

и с пористыми перегородками, неподвижными («Келлоу») или вращающимися («Мак-Интош») [30]. Все эти машины вышли давно из употребления.

С тех пор совершенствовались машины в основном механического типа. Главное внимание уделяли изысканию наиболее целесообразных конструкций аэраторов. В старых машинах применяли простые мешалки. Затем начали совершенствовать конфигурацию и размеры лопастей, применять надымпеллерные диски, устанавливать вокруг импеллеров различные устройства, облегчающие выход пульповоздушной смеси из импеллера в окружающую его пульпу и создание в ней мелкокаштаных турбулентных вихрей. Все большее внимание уделялось созданию спокойных зон всплывания пузырьков и отстаивания пены.

С течением времени начали применять и получили преимущественное развитие пневмомеханические машины с принудительной подачей воздуха в импеллеры механического типа. Освобожденные от необходимости засасывания воздуха импеллеры стали быстро видоизменяться; например, появились аэраторы стержневого, пальцевого и конического типов. Возможность независимого регулирования интенсивности перемешивания пульпы и расхода воздуха оказалась весьма удобной.

Не меньшую эволюцию претерпели и камеры машины механического и пневматического типа. В первых образцах машин применяли отдельные, четко разграниченные смесительное (аэрационное) и флотационное отделения. Затем полностью перешли на объединение этих функций в различных зонах одной камеры. Начали применять в одном агрегате камерный и прямоточный тип перемещения пульпы.

Значительные изменения претерпевает форма флотационных камер. Соотношение их площади и глубины начало изменяться в зависимости от того, частицы каких преимущественных размеров должны быть переведены в пенный продукт. При флотации частиц обычной для флотации крупности и особенно частиц более мелких начинают применять все более глубокие камеры. У них усиливаются процессы аэрации пульпы (в частности, выделением газов из раствора), повышается минерализация пузырьков, дольше находящихся в пульпе, уменьшается площадь, занимаемая машинами. С другой стороны, при флотации крупных частиц, особенно при большом выходе пенного продукта применяют относительно неглубокие камеры (вплоть до машин пенной сепарации, в которых глубина рабочей зоны ненамного превышает толщину слоя пены).

Особенно резко возрастает объем флотационных камер. Если у первых машин объем камеры не превышал 1 м^3 , то теперь почти повсеместно он измеряется $3\text{—}6 \text{ м}^3$. Четко наметилась и реализуется тенденция применения камер объемом более 20 и даже до 55 м^3 («Максвелл»). Наиболее крупные ка-

меры изготовляют на базе контактных чанов (рис. 89). Таких гигантских камер насчитывают пока единицы, но массовое применение камер объемом 10—15 м³ является задачей недалекого будущего.

Машинам пневматического типа ранее уделяли мало внимания. Лишь в последнем десятилетии начали применять глу-

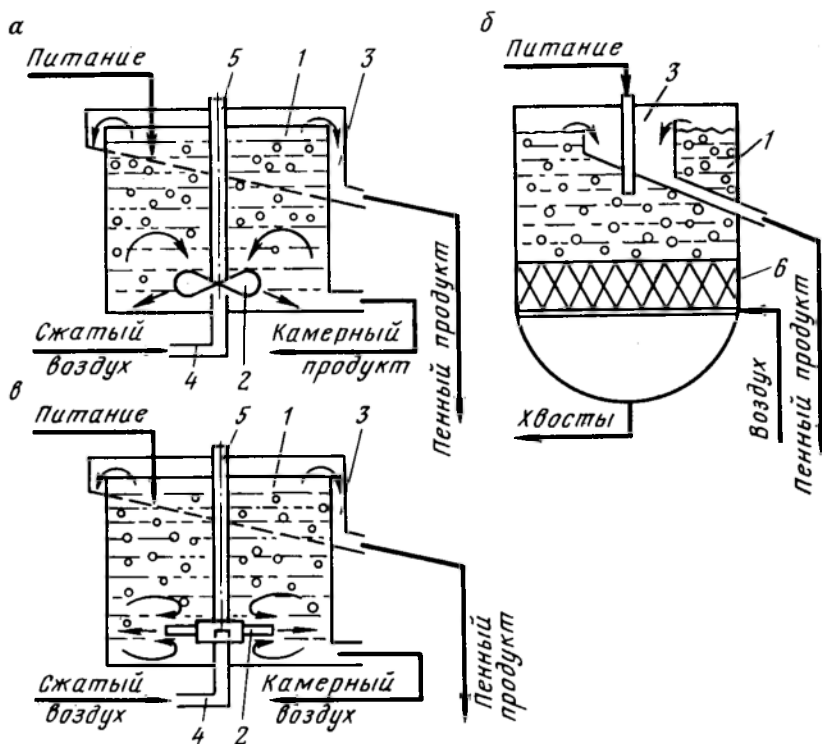


Рис. 89. Крупногабаритные флотационные камеры:

а — «Максвелл»; б — ВНИПРОЗОЛОТО; в — ГИГХСа: 1 — камера; 2 — импеллер; 3 — пенный желоб; 4 — воздухоподающая труба; 5 — вал

бокие высокопроизводительные машины (аэролифтные, колонные).

Неоправданно мало уделяли внимания машинам с понижением давления в пульпе¹. Поэтому здесь имеется много скрытых резервов. В последнем десятилетии напорную флотацию широко применяют для очистки сточных вод. Примером новых оригинальных решений является французский патент Стерлини

¹ Это может быть частично объяснено (но не оправдано) тем, что теория действия выделения выделяющихся из раствора газов на флотацию до последних лет отодвигалась многими ведущими учеными на второй план.

Якуте № 2338071, предусматривающий многоступенчатое использование эжекторов высокого давления.

В последнем десятилетии уделяется все возрастающее внимание машинам специального назначения.

К ним относятся прежде всего машины для флотации сверхкрупных частиц — машины с кипящим слоем, пенной сепарации и др., резко расширившие возможности флотационного обогащения полезных ископаемых. Большое число конструкций применяют для очистки сточных и оборотных вод (это становится очень актуальным в связи с необходимостью перевода всех предприятий на полный водооборот). Для улавливания крупнозернистых частиц полезных минералов применяют флотационные машины с гидравлическими ловушками. И, наконец, в специфических случаях находят все большее применение электрофлотационные машины.

Такая специализация флотационных машин представляется весьма правильной, хотя она и происходит с определенным запозданием. До последнего времени, например, подавляющее число отечественных фабрик применяло для всех разнохарактерных случаев только машины «Механобр» — единственные, изготовляемые серийно и в нужных количествах. Естественно, эти машины не всегда были эффективны.

Глава II

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

§ 1. РЕАГЕНТНЫЕ ПИТАТЕЛИ

Флотационные фабрики имеют много разновидностей вспомогательного оборудования. Непосредственное отношение к процессу флотации имеют реагентные питатели и контактные чаны.

Для точной и равномерной подачи реагентов при флотации применяют специальные питатели. Их конструкция и принцип действия зависят от характеристики реагентов, которые могут представлять собой сухие порошки (известь), легко подвижные жидкости (олеиновая кислота, водные растворы ксантогенатов, мыл и т. п.) и, наконец, относительно вязкие жидкости — масла.

Соответственно этому питатели реагентов могут быть разделены на отдельные группы.

Питатели для сухих сыпучих реагентов по существу представляют собой миниатюрные питатели, подобные применяемым для дозирования мелкодробленых полезных ископаемых. Конструкции питателей приведены на рис. 90.

Ленточный питатель (рис. 90, а) состоит из небольшого бункера 1, дном которого является лента конвейера 2, медленно

перемещающаяся при помощи червячного привода. Торцовая стенка бункера не доходит до ленты, щель между ними регулируется при помощи шибера 3. При движении ленты из бункера выдается слой порошкообразного реагента. Производительность питателя (расход реагента) регулируется положением шибера.

Тарельчатый питатель (рис. 90, б) состоит из цилиндрического бункера 1, оканчивающегося внизу выходным отверстием 2, на небольшом расстоянии от которого находится тарелка (ровный круглый диск) 3. Тарелка медленно вращается при помощи специального привода. Реагент высыпается на тарелку, образуя на ней конус, от которого неподвижный, косо поставленный скребок непрерывно отсекает часть реагента в желоб.

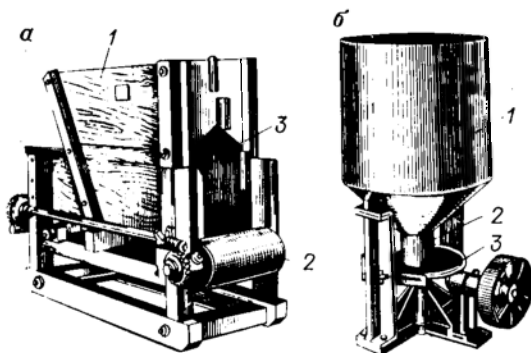


Рис. 90. Питатели для сухих сыпучих реагентов:
а — ленточный; б — тарельчатый

Количество реагента регулируют положением скребка-отсекателя и расстоянием от нижней кромки отверстия до тарелки.

Питатели для сухих сыпучих реагентов раньше широко применяли для подачи извести в шаровые мельницы. В настоящее время эти питатели встречаются относительно редко, поскольку обычно известь подают в процесс в виде известкового молока.

Питатели для жидких реагентов бывают различных конструкций. В настоящее время применяют скиповые и стаканчиковые питатели, а также бачки специальных конструкций.

Скиповый питатель (рис. 91) состоит из прямоугольного бачка 1, наполненного жидким реагентом, стакана-скипа 2 с вытянутым носиком и приливами, перемещающегося в направляющих. При помощи рычажного привода 3 скип периодически поднимается вверх и затем опускается вниз. Направляющие устроены так, что скип, поднимаясь, наклоняется, причем угол его наклона тем больше, чем выше поднимается скип. Опускаясь вниз, скип погружается в раствор реагента и наполняется им.

Поднимаясь и наклоняясь, скип выливает раствор в приемную воронку. Раствор реагента по мере надобности подается в расходные бачки из большого запасного бака, причем постоянный уровень реагента поддерживают поплавком, открывающим отверстие в трубе при определенном понижении уровня реагента в расходном бачке.

Регулирование расхода реагента достигается изменением высоты поднятия скипа при помощи гаек 4, чем изменяется длина

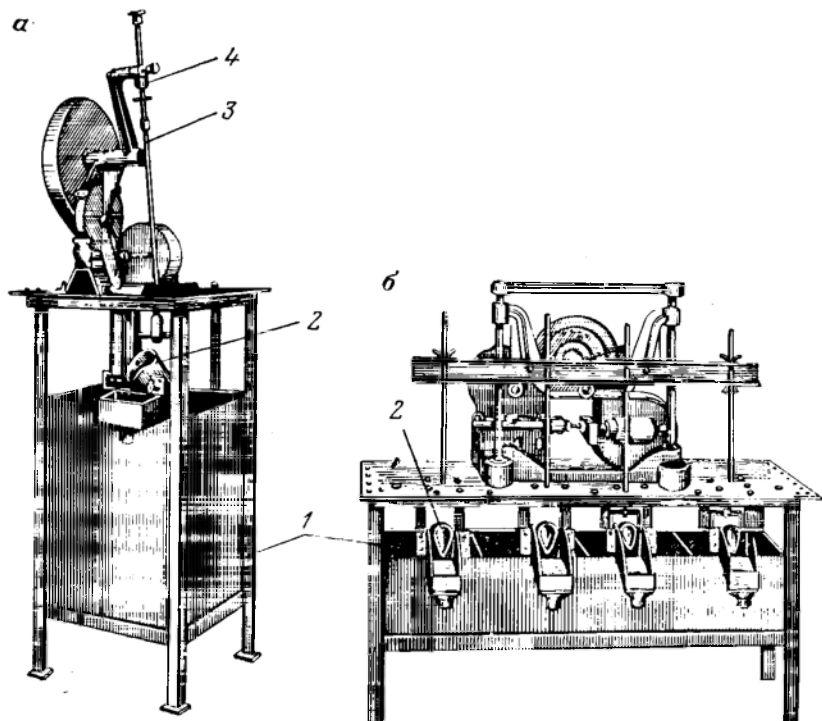


Рис. 91. Скиповый питатель для жидких реагентов:
а — однокамерный; б — четырехкамерный

плеча 3. При применении агрессивных реагентов для предохранения деталей от разъедания их покрывают антикоррозийным составом, обеспечивающим сохранность питателя и чистоту реагента.

Скиповые питатели бывают однокамерные, двух- и четырехкамерные, причем каждая из камер работает независимо от других.

Питатели этого типа широко применяют на обогатительных фабриках ввиду надежности в работе и удобства эксплуатации.

Предложены простые приспособления, повышающие точность дозирования реагентов скиповыми питателями. Напри-

мер, Институт Цветметавтоматика снабдил скиповые питатели приводом, позволяющим варьировать во время работы питателя число качаний в минуту от 0 до 16. На комбинате Ачполиметалл применяли питатели с автоматизированными приводами. Они оборудованы электрическими исполнительными механизмами с реостатными задатчиками, позволяющими включить питатели в систему автоматического управления.

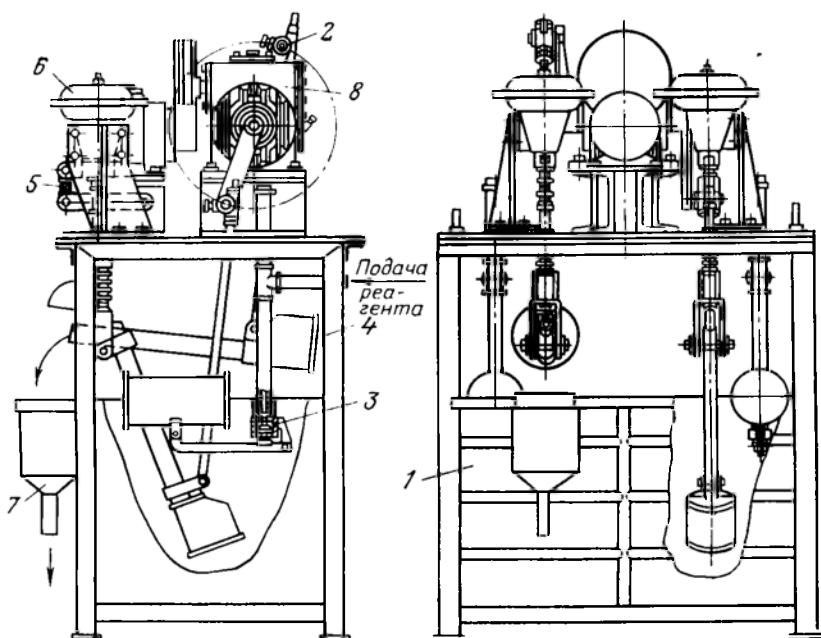


Рис. 92. Скиповой питатель для больших расходов реагентов:

1 — бак с реагентом; 2 — регулировочный винт; 3 — клапан; 4 — скип-дозатор; 5 — регулировочный винт скипа; 6 — диафрагма; 7 — приемная воронка; 8 — электродвигатель с редуктором

Институт Механобр разработал на базе обычного скипового питателя питатель 5-АДР для больших расходов реагентов (рис. 92). У него скипы заменены ковшами, шарнирно закрепленными на тягах кривошипно-шатунного механизма и на штоке пневмопривода. Расход реагентов регулируется изменением угла наклона ковша.

Техническая характеристика питателя 5-АДР

Количество раствора реагента, подаваемого одним ковшом за одно опрокидывание, см ³	От 800 до 5
Линейность расходной характеристики сохраняется в диапазоне, см ³	40—700
Объем бака, л	60
Точность работы, %	±3
Потребляемая мощность, кВт	0,27

Стаканчиковые питатели (рис. 93) состоят из бачки 1, в который налит жидкий реагент, вертикального диска 2, на котором свободно подвешены стаканчики 3. Диск медленно вращается в направлении стрелки. Стаканчики, погружаясь в реагент, наполняются им. Поднимаясь, стаканчики задевают нижней частью за стержень 4 и наклоняются, причем реагент выливается в желоб 5, по которому и стекает к месту назначения. Расход реагента регулируют перемещением стержня 4. В результате этого изменяется угол наклона стаканчиков и степень их опорожнения. При необходимости подачи реагентов в ряд точек

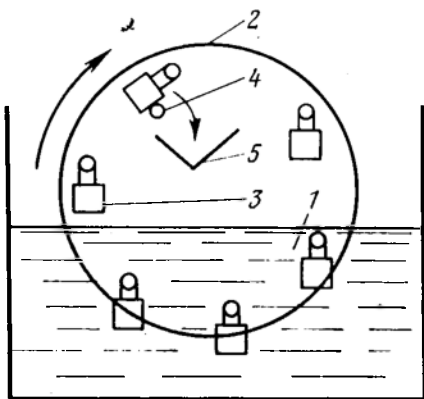


Рис. 93. Стаканчиковый питатель (схема)

чек в одном баке устанавливается несколько параллельных дисков на общем валу.

Порционные питатели отличаются высокой точностью, возможностью автоматического регулирования (в зависимости от количества питания, поступающего во флотационную машину, содержания флотуемого минерала в питании и от других факторов).

Порционные питатели имеют особый мерник, заполняемый раствором до уровня, ограниченного нижним концом мерной трубки. С помощью электромагнита питание отключается, золотник под давлением

пружины перекрывает входное и открывает сливное отверстие. Отмеренное количество реагента поступает в процесс.

Подача импульсов тока осуществляется специальными регуляторами.

Для дозирования окисляющихся или легкокристаллизующихся растворов реагентов (жидкое стекло, различные купоросы, цианплав и др.) создан питатель МПР-624А. Он состоит из двух камер с вялыми мембранами, расположенными друг против друга. Жесткие центры мембран соединены подвижным штоком с принудительным приводом, что позволяет дозировать загрязненные растворы. Шток снабжен упорами, ограничителями хода индукционного датчика, ходовым винтом с гайками и электродвигателем.

При заполнении из напорного бака одной из камер реагентом обе мембраны перемещаются и реагент из другой камеры выдавливается в процесс. Очередность заполнения и опорожнения камер определяется штанговым распределительным устройством, приводимым в движение электродвигателем. Ход мем-

бран регулируется. Исключен контакт раствора с воздухом. Питатель может быть изготовлен из кислотостойких материалов.

Имеются и другие варианты конструкций питателей, применяемых для аналогичных целей.

Питатели истечения перспективны для чистых реагентов или растворов (ксантогенатов, сернистого натрия и др.). Реагент вводят снизу, сливное отверстие расположено в верхней части корпуса. Расход регулируют ниппелями, которые периодически открываются и закрываются с помощью золотников, приводимых в действие электромагнитами. Максимальный расход реагента для разных ниппелей равен 20—600 л/ч.

К питателям подобного типа относятся и питатели АПШ-1 и АДР-1. Последний разработан институтом Казмеханобр. Питатель имеет ванну с раствором реагента, в котором свободно плавает поплавок с вмонтированным исполнительным механизмом, реостатом обратной связи. Управляется он с помощью электронного моста. При изменении задания появляется сигнал разбаланса, и исполнительный механизм перемещает иглу в дросселе, изменяя расход реагента.

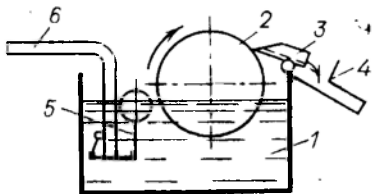


Рис. 94. Шкивной питатель (схема)

Все питатели с игольчатыми клапанами подвержены засорению. Однако для малых расходов реагентов устанавливают просто небольшие капельницы.

Питатели для вязких реагентов — масел представлены питателями шкивного типа (рис. 94). В бак (1) налит реагент, в который погружен шкив (2), медленно вращающийся в направлении стрелки. Поверхность шкива покрывается тонким слоем реагента и увлекает его за собой. Затем этот слой снимается со шкива скребком (3) и поступает в желоб (4). Постоянство заполнения бака реагентом обеспечивает поплавковое устройство (5), открывающее отверстие трубы (6) при чрезмерном понижении уровня реагента в баке.

Расход реагентов у питателей этого типа регулируют изменением ширины скребка (3) или числом скребков, прижатых к шкиву.

§ 2. КОНТАКТНЫЕ ЧАНЫ

Контактные чаны применяют для осуществления контакта минеральных частиц с реагентами в течение необходимого времени.

На современных флотационных фабриках применяют контактный чан (рис. 95), представляющий собой круглый бак, внутри которого находится центральная труба (1) с рядом боко-

вых отверстий, открытая сверху и снизу. По оси чана расположен вертикальный вал, приводимый во вращение клиноременной передачей. На нижнем конце вала укреплена пропеллерная мешалка 2. Пульпа поступает в верхнюю часть центральной трубы 3. В эту же трубу поступает через боковые отверстия и часть пульпы из чана. Вращение мешалки обуславливает вертикальную циркуляцию

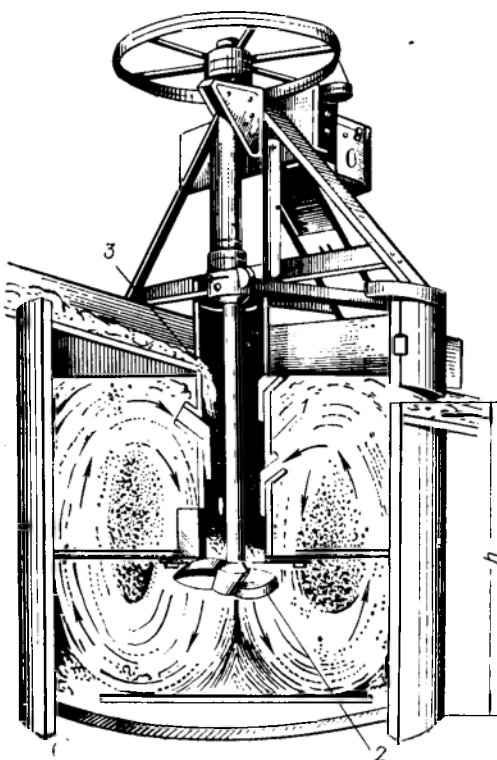


Рис. 95. Контактный чан

пульпы (показана на рисунке стрелками) и наряду с этим вращательное движение ее в горизонтальной плоскости. В результате достигается весьма интенсивное перемешивание пульпы.

Поскольку мешалка расположена гораздо выше дна чана, примерно на расстоянии одной трети его высоты, то при ее остановке и осаждении пульпы мешалка не заливаается и может быть снова пущена в ход без предварительной очистки чана.

Полезный объем чана можно регулировать в известных пределах изменением уровня пульпы путем открытия запасных отверстий в боковой стенке чана.

Имеется много разновидностей конструкций чанов, в частности — с усовершенствованными

мешалками и двухзонные, позволяющие контактировать с реагентами отдельно песковую и шламовую части пульпы. Главной гидродинамической задачей контактного чана является создание однородности перемешиваемой пульпы по концентрации в ней реагентов, по плотности и по крупности частиц в отдельных участках.

Степень однородности пульпы в контактном чане можно определить следующим образом. Из находящейся в контактном чане пульпы одновременно отбирают ряд проб из отдельных точек, расположенных на различных высотах и расстоянии от оси мешалки. Если обозначить среднее содержание распределяе-

мого вещества (твердого или концентрацию реагентов) в пульпе чана C_0 (%), содержание этого же вещества в отдельных пробах, взятых в отдельных точках, C (%), то отклонение от среднего в каждой пробе m (%) будет равно

$$m = \frac{C}{C_0} 100.$$

Однородность всего объема J (%) определяют по уравнению

$$J = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n}{n},$$

где n — число опробованных точек.

Однородность пульпы зависит от конструкции контактного чана и интенсивности перемешивания пульпы. В каждом конкретном случае нужно устанавливать оптимальную интенсивность перемешивания.

Так, например, при применении плохо растворимых в воде реагентов или грубозернистых пульп требуется более интенсивное перемешивание пульпы.

Расчет необходимого объема контактного чана производится по требуемой продолжительности контакта пульпы с реагентом, установленной опытным путем. Метод расчета такой же, как и приведенный выше метод расчета объема флотационных машин. Для расчета пользуются уравнением

$$V_{\text{ч}} = \frac{V_{\text{с}} t}{1440} = \frac{Q \left(\frac{1}{\delta} + R \right) t}{1440 K},$$

где $V_{\text{ч}}$ — объем пульпы в контактном чане, м^3 ; $V_{\text{с}}$ — объем пульпы, поступающей в контактный чан, $\text{м}^3/\text{сут}$; t — требуемое время контакта пульпы с реагентом, мин; Q — производительность чана по твердому, $\text{т}/\text{сут}$; R — отношение массы воды к массе твердого; δ — плотность твердой фазы пульпы; K — коэффициент заполнения чана.

Изготавливают чаны объемом от 0,3 до 31 м^3 .

Правильное осуществление контакта пульпы с реагентами имеет большое значение для оптимального закрепления реагентов на поверхности минеральных частиц. От интенсивности и продолжительности перемешивания зависит поступление реагентов из жидкой фазы пульпы к поверхности минералов (диффузия в пограничном слое), десорбция, или отслаивание реагентов, «освежение» окисленной поверхности минералов.

Раздел пятый

ТЕХНОЛОГИЯ ФЛОТАЦИИ

Глава I

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФЛОТАЦИЮ

Течение и результаты флотационного процесса зависят от многих факторов. К ним относятся: минеральный состав, характер вкрапленности и другие свойства полезного ископаемого, гранулометрическая характеристика твердой фазы, плотность и температура пульпы, состав воды, реагентный режим, конструкция флотационной машины и др. Оптимальное значение каждого из этих факторов должно быть установлено и его надо поддерживать постоянным. Нарушение хотя бы одного из этих оптимумов может полностью расстроить весь процесс.

§ 1. СВОЙСТВА ОБОГАЩАЕМОГО ПОЛЕЗНОГО ИСКОПАЕМОГО

Флотируемость руд и углей определяется их минеральным составом (свойствами отдельных минералов и их количественным соотношением), характером срастания минералов, наличием в них изоморфных примесей, вторичными изменениями минералов (выветриванием, окислением и пр.). Классификация минералов по их флотационным свойствам, по М. А. Эйгелесу [49], приведена в табл. 7. Флотационные свойства отдельных минералов суммированы Г. С. Бергером.

На флотацию сильно влияют и особенности образования минералов, их изменения в процессах добычи, транспортирования, хранения и обогащения, сочетание различных минералов и их срастание.

Как показано В. А. Глембоцким с сотрудниками, минералы одного и того же наименования и близкие по составу часто обладают весьма различными флотационными свойствами. Например, такие кристаллографически определенные минералы, как галенит и сфалерит, взятые из разных месторождений, обладают существенно различными флотационными свойствами. В частности, сфалерит различной окраски (в зависимости от примеси железа), по-разному взаимодействует с ксантогенатами. Кальцит и барит из отдельных месторождений флотируют весьма различно.

В процессах добычи и последующего хранения отмечается изменение флотационных свойств руд и углей. Обычно их фло-

тируемость ухудшается в связи с дополнительным окислением поверхности частиц.

В зависимости от имеющейся ассоциации минералов возможность их разделения флотацией может значительно изменяться. Так, например, флотация флюорита и фосфата от кварца не представляет каких-либо трудностей, однако, если пустая порода представлена кальцитом или доломитом, флотация крайне осложняется. Флотационное отделение сульфидных минералов от несulfидных является обычно простой операцией. Отделение нескольких сульфидных минералов друг от друга или разделение сульфидных минералов, частично окисленных, осуществить значительно труднее.

Условия образования полезных ископаемых (генезис) определяют их строение и сильно влияют на флотационные свойства. Так, например, сульфидные минералы, образующиеся под высоким давлением вследствие выделения из расплавленных магм или осаждения из горячих водных растворов, отличаются обычно большей плотностью и не имеют пор. Размеры отдельных кристаллов относительно велики. В результате окисления и выщелачивания сульфидных руд, а также осаждения их из водных растворов, образуются окисленные руды, состоящие из окислов, сульфатов, карбонатов и силикатов. Эти руды обычно характеризуются мелкокристаллическим строением и пористостью. При их измельчении часто образуются тонкие шламы.

Значительную роль играет последовательность образования отдельных минералов. Часто ранее образовавшиеся минералы разломаны и затем сцементированы более молодыми минералами, пересекающими их в виде жилок. Цементирующие минералы отличаются большей мягкостью. Поэтому при измельчении руд часто образуются тонкие шламы.

Иногда в процессе образования руд имеет место вторичное обогащение, заключающееся в химическом взаимодействии частиц первичных минералов с растворами, содержащими соли других металлов. В результате вторичного обогащения на поверхности первичных минералов образуются тонкие пленки различного состава (например, пирит покрывается пленкой халькозина, халькопирит — ковеллина, сфалерит — арсентита и т. д.).

Горячие водные растворы, циркулирующие в горных породах, способны вызывать значительные изменения руд, сильно влияющие на их флотационные свойства. Особенно важны два типа таких изменений: окремнение и каолинизация, хлоритизация и серитизация. В первом случае минералы цементирует кремнезем. Во втором случае образуется много самых различных мелкокристаллических минералов, вызывающих появление значительных количеств тонких и тончайших шламов, размеры частиц которых измеряются десятками и сотыми долями микрона.

Классификация минералов по их флота

Группы	Минералы
А. Аполярные неметаллические минералы	Графит, самородная сера, тальк, битуминозные угли
Б. Сульфиды тяжелых металлов и самородные металлы	Минералы меди, свинца, цинка, сурьмы, молибдена и т. п. (халькопирит, галенит, сфалерит, стибнит, молибденит и др.). Золото, серебро, платина
В. Окисленные минералы тяжелых металлов	Карбонаты и сульфаты меди, свинца, цинка, а также соли этих металлов и других кислородсодержащих кислот (азурит, малахит, церуссит, англезит, смитсонит, вульфенит и др.)
Г. Полярные солеобразные минералы с щелочно-земельными катионами (кальцием, магнием, барием, стронцием)	Шеелит, апатит, повеллит, кальцит, барит, флюорит, фосфат, магнезит и др.
Д. Окислы, силикаты и алюмосиликаты	Кварц, корунд, диаспор, рутил, гематит, молибденит, касситерит, кианит, андалузит, пиролюзит, берилл, полевые шпаты, слюды, каолинит, хризокolla, каламин и т. п.
Е. Значительно растворимые в воде соли щелочных и щелочно-земельных металлов	Гипс, гидроборацит, иньонт и др.
Ж. Хорошо растворимые в воде соли щелочных и щелочно-земельных металлов	Галит, сильвин, каинит, лангбейнит и др.

ционным свойствам (по М. А. Эйгелесу)

Флотационные свойства	Характерные реагенты-собиратели
Обладают высокой природной гидрофобностью. Частично флотируются в присутствии одного реагента-пенообразователя. Ввиду большой прочности прилипания к пузырькам возможна флотация наиболее крупных (в несколько миллиметров) частиц Относительно гидрофобны. Очень чувствительны к процессам окисления. Активно и избирательно взаимодействуют с ксантогенатами Не обладают природной гидрофобностью. Под действием сернистого натрия и других сульфидизаторов покрываются сульфидной пленкой. После сульфидизации флотируются ксантогенатами, без сульфидизации жирными кислотами и их мылами Ксантогенатами практически не флотируются. Активно флотируются жирными кислотами и катионными реагентами. Весьма чувствительны к ионному составу пульпы Активно флотируются собирателями катионного типа и жирными кислотами. В некоторых случаях нуждаются в активации катионами пульпы. Флотационные свойства наиболее резко зависят от условий минералообразования При флотации значительно растворяются в воде, но не настолько, чтобы раствор достиг насыщения. Высокая концентрация солей в растворе требует применения специфических реагентов (с полярной сульфогруппой и др.), катионных реагентов и регуляторов флотации Флотируют в насыщенных (маточных) растворах. Флотация во многом зависит от состава среды. Возможно частичное превращение одних минералов в другие в процессе флотации	Аполярные реагенты-масла (керосин и т. п.). Реагенты-пенообразователи частично выполняют функции и собирателей Ксантогенаты Ксантогенаты — после сульфидизации минералов сернистым натрием. Иногда жирные кислоты и их мыла Жирные кислоты или мыла Жирные кислоты и их мыла (иногда после активации солями тяжелых металлов). Катионные собиратели Собиратели катионного и анионного типа со специфическими полярными группами То же, что и в предыдущем случае

Приведенные примеры, естественно, далеко не исчерпывают все возможные минералого-петрографические особенности полезных ископаемых, которые следует учитывать при флотации.

§ 2. КРУПНОСТЬ ФЛОТИРУЕМОГО МАТЕРИАЛА И РАСКРЫТИЕ СРОСТКОВ

Измельчение материала перед флотацией необходимо для разделения сростков отдельных минералов и доведения крупности частиц до таких размеров, при которых возможно осуществление флотации. В соответствии с этим характеристики крупности исходного материала влияют на флотацию двумя путями — изменением флотируемости частиц в зависимости от их крупности и степени раскрытия сростков. Иногда приходится измельчать руду в соответствии с условиями на концентраты, например апатитовые концентраты должны быть достаточно тонкими.

Из приведенных выше данных видно, что для флотации, протекающей с достаточной скоростью и избирательностью, необходимо добиваться оптимальной гранулометрической характеристики флотируемого материала. Флотация осуществляется лучше всего при некоторой средней крупности частиц. Присутствие в пульпе тонких шламов обычно ухудшает флотацию, снижает ее скорость и избирательность, вызывает увеличение расхода реагентов. Слишком крупные частицы в обычных условиях флотируют плохо, остаются в хвостах. Оптимальные условия флотации (реагентный режим, плотность пульпы и др.) изменяются при флотации материала разной крупности.

Для разделения минералов при флотации предварительно должны быть разрушены сростки различных минералов при измельчении материала или, как иногда говорят, минералы должны быть «раскрыты».

Количественную оценку степени раскрытия минералов получают при определении (под микроскопом) соотношения числа свободных частиц отдельных минералов и числа сростков, состоящих из этих минералов. По этим данным с учетом плотности минералов можно рассчитать весовое соотношение сростков и свободных частиц.

В подавляющем большинстве случаев не достигается полное раскрытие всех сростков, поскольку для этого требуется слишком тонкое измельчение материала, при котором переизмельчаются также свободные частицы. Переизмельчение объясняется двумя причинами:

1. При измельчении руды плоскости разрушения проходят не только по контакту различных минералов, но и по самим минералам. На рис. 96 приведен пример прохождения плоскостей разрушения по измельчаемому куску руды, состоящему из

трех минералов. Несмотря на то что большинство плоскостей разрушения проходят по границам контакта отдельных минералов, в ряде случаев они проходят так, что в измельченном продукте остаются сростки. Зерна черного и светлого минералов (рис. 96, б) отделены друг от друга лучше, чем светлого и покрытого точками.

2. В рудах часто имеет место очень тонкое вкрапление одних минералов в другие. При измельчении всей руды до размеров этих вкраплений неизбежно будут образовываться очень тонкие шламы.

Поэтому при флотации опытным путем определяют такое измельчение руды, при котором:

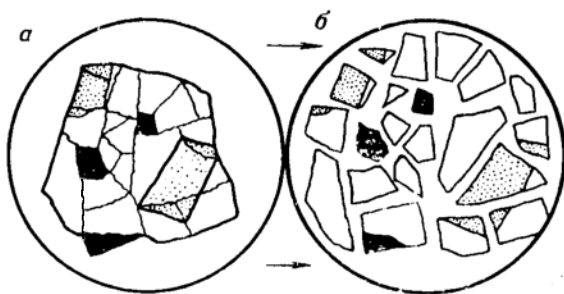


Рис. 96. Схема разрушения кусочка руды при измельчении:
а — до измельчения; б — после измельчения

достаточно полно раскрываются сростки, позволяющие получить кондиционные концентраты и отвальные хвосты;

отсутствуют крупные частицы, флотация которых невозможна, вследствие их больших размеров;

получают минимальное количество тонких шламов. При этом стремятся обойтись как можно более крупным измельчением руды, облегчая тем самым сгущение, фильтрацию и сушку концентратов и, главное, повышая производительность мельниц.

Оптимальную тонкость измельчения определяют в первом приближении опытным путем в лабораторных условиях.

Флотационные свойства сростков зависят в основном от доли отдельных минералов в общей поверхности частиц, которая определяется не только соотношением минералов в частице, но и формой их срастания. Когда сростки состоят из двух минералов, можно представить себе четыре основные формы их срастания (рис. 97).

В первом случае (рис. 97, а) сростки раскрываются при измельчении наиболее полно, что зависит также от четкости контактов частиц. Во втором случае (рис. 97, б) зерно одного минерала покрывается как бы пленкой другого минерала. В част-

ном случае эта пленка может быть продуктом окисления и гидратации первого минерала. Флотационную активность таких сростков нельзя оценивать по их количественному и минеральному составу. Сростки рассматриваемого типа лучше всего раскрываются при разрушении частиц не ударами, а истиранием.

Примером такого типа сростков являются пленки халькозина на халькопирите, лимонита на кварците и др.

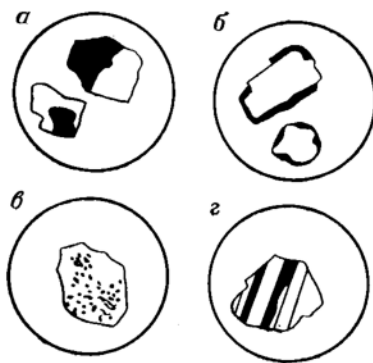
В третьем случае (рис. 97, в) один из минералов образует относительно тонкодисперсные включения в другом. Срощенность такого типа сильнее всего затрудняет флотационное разделение минералов, так как требуется очень тонкое их измельчение, которое далеко не всегда обеспечивает достаточную полноту раскрытия сростков.

В четвертом случае (рис. 97, г) разделение сростков минералов при измельчении весьма затруднительно, но в меньшей мере, чем в показанном на рис. 97, в.

Практически формы сростания минералов гораздо сложнее, чем это схематически показано на рис. 97, так как часто имеется одновременно несколько форм с участием не двух, а многих минералов.

Поэтому необходим тщательный анализ сростков, в первую очередь — под микроскопом [32]. Известное значение имеет также раз-

Рис. 97. Основные типы сростков двух минералов



деление разных классов крупности в тяжелых жидкостях.

Для наиболее рационального измельчения руд перед флотацией используются приемы, связанные с регулировкой работы мельниц и применением различных схем.

Большое значение имеют правильно выбранная и экспериментально подтвержденная стадийность измельчения и классификация. При тонком измельчении руды операции классификации совершенно обязательны. К их числу относится не только контрольная классификация с возвратом всех (или части) песков в измельчение, но и предварительная классификация руды и контрольная классификация слива классификатора. Оба последних случая применяют при измельчении легкошламуемых и переизмельчаемых руд.

В каждом конкретном случае имеется экономически наиболее выгодная степень раскрытия минералов, которая зависит не только от технических соображений, но и от производительности фабрики и содержания полезных минералов в руде.

§ 3. ПЛОТНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ПУЛЬПЫ

Одним из важных факторов, влияющим на флотацию, является соотношение твердой и жидкой фаз пульпы. Существуют показатели, применяемые для характеристики этого соотношения.

1. Содержание в пульпе твердого P (%), определяемого по уравнению

$$P = \frac{T}{T + Ж} 100\%,$$

где T — масса твердого в единице объема пульпы; $Ж$ — масса воды в этом же объеме; $T + Ж$ — масса единицы объема пульпы.

2. Отношение массы твердого к жидкому в пульпе ($T : Ж$) или жидкого к твердому ($Ж : T = R$).

3. Консистенция пульпы, являющаяся отношением объема, занимаемого водой, к объему, занимаемому твердым, в одном и том же объеме пульпы.

Чаще всего для точных расчетов на практике пользуются первым показателем. Консистенцию пульпы рассчитывают в специальных случаях при исследованиях.

Плотность пульпы весьма разносторонне влияет на флотацию.

С увеличением плотности пульпы при постоянном объеме флотационных машин и производительности фабрики продолжительность нахождения пульпы в этих машинах возрастает.

Объемная концентрация реагентов также увеличивается с увеличением плотности пульпы (при сохранении постоянного расхода реагента, отнесенного к единице веса флотируемого материала). В ряде случаев повышение плотности пульпы увеличивает извлечение. С этих точек зрения, казалось бы, целесообразно флотировать пульпу максимальной плотности. Однако при чрезмерном увеличении плотности пульпы резко ухудшается аэрация пульпы и флотация крупных частиц, происходит более интенсивная флотация тонких частиц пустой породы, что ухудшает качество концентрата. Флотация разбавленных пульп позволяет обычно получать более чистые концентраты, но извлечение при этом снижается.

Поэтому в каждом случае необходимо устанавливать опытным путем наиболее выгодную плотность пульпы. Обычно в практике флотации применяют плотность пульпы в пределах 15—40 % твердого (табл. 8). Уменьшение плотности пульпы в перемешивающих флотациях связано с необходимостью получения наиболее чистых концентратов (в разбавленных пульпах ухудшаются условия перевода в пену тонких фракций пустой породы, обычно загрязняющей концентраты). Особенно важно применение разбавленных пульп при значительном содержании в них тонких шламов.

Примерные данные о плотности пульпы, применяемой
при флотации руд и углей

Тип полезного ископаемого	Флотация	Содержание твердого, %			
		Основная флотация		Перечистная флотация	
		предельные величины	средние	предельные величины	средние
Сплошная сульфидная руда	Меди и железа	28—40	34	10—30	20
Свинцово-цинковая руда	Свинца	30—40	35	10—30	20
Вкрапленная полиметаллическая руда	Цинка	20—30	25	10—25	18
	Меди	18—33	25	10—23	16
	Железа и золота	18—40	30	18—30	24
	Свинца	23—35	30	15—20	18
Каменный уголь	—	10—22	17	15—18	16

В пенных продуктах обычно содержится больше твердых частиц, чем в пульпе, поэтому по фронту флотации от камеры к камере происходит заметное разбавление пульпы.

В условиях развитых схем обогащения иногда приходится применять специальное разбавление или даже сгущение продуктов. Разбавление пенных продуктов водой обычно производится подачей воды в желоба флотационных машин. При этом воду одновременно используют для разрушения пен. В результате многократной циркуляции промежуточных продуктов в схеме флотации устанавливается некоторое постоянство плотности пульпы в отдельных операциях. Налаживание процесса требует известного времени. Следует остерегаться обводнения процесса вследствие чрезмерного добавления воды.

С повышением температуры пульпы увеличивается скорость большинства процессов, происходящих на поверхностях раздела фаз; повышение температуры пульпы интенсифицирует флотацию.

При применении ксантогенатов влияние температуры пульпы гораздо менее заметно, чем при флотации жирными кислотами, потому что ксантогенаты хорошо растворяются в холодной воде. Однако при флотации сульфидных минералов изменением температуры пульпы можно регулировать окислительные процессы и пенообразование. Обычно при флотации в холодной воде требуется больший расход пенообразователя.

Из практики зарубежных обогатительных фабрик, перерабатывающих руды цветных металлов, известны примеры значительного влияния температуры пульпы на флотацию.

Так, например, на фабрике «Магма» (США) отмечено отрицательное действие значительного повышения температуры пульпы в шаровых мельницах, что связывается с излишним окислением при этом борнита. Наиболее часто применяют подогрев пульпы перед флотацией сфалерита при переработке свинцово-цинковых руд, а также для десорбции собирателя с медно-молибденовых концентратов. Весьма показательна практика регулирования температуры пульпы на фабрике «Без Металс-Майнинг». В основной свинцовой флотации температура пульпы равна 13 °С, в очистной свинцовой 8 °С, в основной цинковой 16 °С и в очистной цинковой 32 °С.

§ 4. СОСТАВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПУЛЬПЫ

Состав воды, в которой осуществляется флотация, весьма существенно влияет на этот процесс. В воде находятся различные ионы (влияющие на флотацию и изменяющие рН воды), растворенные газы и различные коллоидные и органические примеси.

Все природные воды соприкасаются в своем круговороте с огромным числом минералов и веществ, подверженных в той или иной мере растворению. При этом природная вода растворяет различные химические вещества.

К числу главных компонентов, встречающихся в природных водах, относятся следующие ионы: хлорида Cl^- , сульфата SO_4^{2-} , гидрокарбоната HCO_3^- , карбоната CO_3^{2-} , натрия, калия, кальция, магния и водорода. К главным компонентам относятся и газы — кислород, углекислый газ и сероводород, находящиеся в воде в молекулярной форме. Кроме того, в природной воде могут присутствовать, хотя и в меньших, но вполне достаточных для влияния на флотацию количества, ионы всех галогенов, железа, марганца, кремневой кислоты и др.

Взаимодействуя в процессах измельчения, классификации и флотации с измельченными полезными ископаемыми, вода дополнительно насыщается содержащимися в них ионами.

Следствие некоторой растворимости ряда минералов они могут значительно изменять рН пульпы.

Кроме неизбежных ионов природные воды могут содержать органические и неорганические соединения в коллоидном виде. Воды, поступающие из болот и застойных прудов, могут содержать гумусовые и другие органические кислоты.

Неизбежные ионы различно и весьма сильно влияют на флотацию. Особенно заметно это влияние при флотации несольфидных минералов (окислов, силикатов, алюмосиликатов, полярных солеобразных минералов с щелочно-земельными катионами) при помощи жирных кислот и их мыл. В исследованиях (М. А. Эйгелеса, Кребера и Боппеля, В. А. Глембоцкого и др.) показано, что даже весьма незначительное количество неиз-

бежных ионов может резко изменить весь ход флотационного процесса.

Влияние неизбежных ионов на флотацию может быть следствием двух причин:

неизбежные ионы, закрепляясь на поверхностях, изменяют их флотационные свойства;

неизбежные ионы могут вступать в химическую реакцию с реагентами. Так, например, ионы кальция образуют с жирными кислотами малорастворимые кальциевые мыла, ионы тяжелых металлов с ксантогенатами щелочных металлов образуют малорастворимые ксантогенаты соответствующих тяжелых металлов.

Нежелательное влияние неизбежных ионов на флотацию предотвращают и регулируют применением соответствующих реагентов. Сода и некоторые другие щелочи выводят в нерастворимые соединения ионы кальция и железа. Ионы меди (и других тяжелых металлов), активирующие цинковую обманку, переводятся во флотационно-неактивный анион.

Изменением pH пульпы можно регулировать растворимость минералов и, следовательно, концентрацию неизбежных ионов в жидкой фазе пульпы.

Большое значение имеет также правильный выбор реагента-собиранителя. Наглядным примером устранения нежелательного действия неизбежных ионов на флотацию является применение катионных собирателей вместо жирных кислот. Эти группы реагентов, как известно, обладают весьма различными флотационными свойствами. В частности, катионные реагенты почти не реагируют на присутствие в воде солей жесткости. Например, флотация эстонских фосфоритов в морской воде с помощью жирных кислот протекала неудовлетворительно, с помощью же реагента ИМ-11 осуществлялась нормально.

Изменение концентрации в пульпе растворенных газов, прежде всего кислорода, значительно влияющего на процесс флотации, может происходить как в связи с качеством исходной воды, так и в процессе флотации. Известен пример резкого снижения концентрации кислорода в озерной воде, поступающей на фабрику. В зависимости от минерального состава руды при ее измельчении и классификации происходит резкое снижение концентрации кислорода в пульпе. В тех случаях, когда кислород улучшает флотацию, полезно применять специальную предварительную аэрацию пульпы, насыщая ее кислородом воздуха.

§ 5. РЕАГЕНТНЫЙ РЕЖИМ

Под реагентным режимом флотации подразумевают ассортимент применяемых реагентов, их расход, порядок подачи в процесс и продолжительность контакта реагентов с пульпой.

Подача реагентов в процесс происходит в следующей последовательности. Вначале к пульпе добавляются реагенты-регу-

ляторы, изменяющие рН среды, подавители и другие, затем собиратель и в последнюю очередь пенообразователь. Эта общая схема может иметь много разновидностей и уточнений. Так, например, при флотации несulfидных руд жирными кислотами, при активирующем действии ионов железа, получающихся в измельчении, целесообразно добавление соды в мельницы (для перевода железа в малорастворимые гидроокиси). Иногда оказывается полезным добавить жидкое стекло в слив мельниц для пептизации пульпы в классификаторах.

При необходимости длительного контакта с минералами реагенты-регуляторы подают в специальные контактные чаны или в насосы, подающие пульпу в эти чаны (для увеличения продолжительности контакта и лучшего перемешивания реагента).

Для реагентов-собирателей обычно необходим контакт с пульпой в течение нескольких минут, поэтому их подают в контактный чан. Причем необходимо, чтобы компоненты пульпы предварительно прореагировали с реагентами-регуляторами. Поэтому иногда приходится устанавливать дополнительный контактный чан для раздельного контакта пульпы с реагентами-регуляторами и собирателями. При быстром и не особенно избирательном взаимодействии минералов с собирателем целесообразно подавать этот реагент не сразу, а отдельными порциями (так называемая дробная подача реагента). При этом часть реагента (обычно большую) подают в контактный чан, а остальные порции — в отдельные камеры флотационных машин. Если применяют машины механического типа, то добавочные порции реагента следует подавать в пульпу, поступающую на импеллер. Соотношение расхода реагентов в отдельных точках, при котором получают лучшие результаты, подбирают экспериментально. Примером целесообразной дробной подачи реагентов-собирателей является флотация каменных углей.

Если необходимо воздействие собирателя на свежееобнаженные минеральные грани, реагент подают в мельницу. Иногда при большой скорости взаимодействия собирателей с минералами эти реагенты можно подавать во флотационную машину, не применяя контактного чана.

Реагенты-пенообразователи подают, как правило, после собирателя непосредственно во флотационную машину. Продолжительность их контакта с пульпой обычно составляет 1—2 мин.

Для правильного использования реагентов большое значение имеет способ их подготовки перед дозированием. При применении реагентов в виде растворов необходимо подобрать оптимальную концентрацию этих растворов. Слишком разбавленные растворы применять неудобно ввиду их большого объема. Однако нельзя применять и излишне концентрированные растворы, которые трудно дозировать (вследствие высокой вязкости) или доставлять по трубопроводам. Концентрированные растворы жидкого стекла, отлагаясь на стенках реагентопроводов,

закупоривают их. Иногда в концентрированных растворах реагенты изменяют свои свойства (например, крахмал и олеат натрия образуют плохо диспергируемые в воде мицеллы).

§ 6. РАБОТА ФЛОТАЦИОННЫХ МАШИН

Количество поступающей во флотационные машины пульпы и ее плотность должны быть постоянными. Объем пульпы, поступающей в машину, должен обеспечивать оптимальную продолжительность флотации. При избыточно большой нагрузке продолжительность флотации будет меньше необходимого, что приведет к получению богатых хвостов (низкого извлечения полезного ископаемого в концентрат). При недостаточной нагрузке на машины продолжительность флотации будет слишком большой, что может привести к флотации частиц пустой породы и, следовательно, к понижению качества концентрата. Без контроля плотности пульпы нельзя ее регулировать. Должен быть организован автоматический контроль плотности пульпы.

В основной флотации чаще всего следует стремиться к тому, чтобы все необходимое количество пены было снято до последней камеры, что обеспечивает хорошее качество хвостов. Иногда при флотации быстроокисляющихся и растворимых в воде минералов полезно флотировать их как можно быстрее.

В перечистой флотации во всех камерах обычно поддерживают относительно толстый слой пены для получения более богатых концентратов.

§ 7. ОБОРОТНОЕ ВОДОСНАБЖЕНИЕ

Полное использование всех оборотных вод после их соответствующей очистки является обязательным условием эксплуатации современных обогатительных фабрик. Здесь главным препятствием является ухудшение флотации различными примесями, накапливающимися в оборотной воде. Классификация этих примесей дана А. М. Белоусовым и Г. С. Бергером [2]. Примеси бывают двух видов: растворенные в воде неорганические и органические вещества, образующие истинные и коллоидные растворы и тонкодисперсные твердые взвеси.

Многообразное действие на флотацию перечисленных примесей описано в литературе [2, 20]. Отрицательное действие на флотацию тонкодисперсных взвесей рассмотрено выше. Возможность флотации с максимальным водооборотом достигается двумя, часто взаимодополняющими мерами: достаточно полной очисткой воды от примесей и разработкой реагентных режимов, малочувствительных к последним.

Очистка воды от примесей весьма индивидуальна. Начинается она еще с хвостохранилищ, в которых под действием различных физико-химических и биологических процессов форми-

руется состав оборотной воды. Часто бывает целесообразным применить раздельно хранение и осветление вод различных циклов фабрик, подвергая эти воды разным способам очистки. Например, бывает целесообразно разделить жидкую фазу хвостов флотации и сливы сгустителей и фильтраты.

Приемы очистки воды описаны в литературе [2]. Приведем здесь единственный пример установления возможности использования оборотных вод применением в качестве реагентов собирателей так называемых мягких жирных кислот (фракций C_{12} — C_{16} и C_{21} — C_{17}), получаемых при окислении нефтяных парафинов). Они оказались малочувствительными к солям, содержащимся в оборотной воде, что позволяет перевести апатитовые флотационные фабрики на полный водооборот [22].

В СССР на полное оборотное водоснабжение переведены и переводятся Золотушинская, Лениногорская, Белоусовская, Зыряновская, Алмалыкская, Кировская и многие другие обогатительные фабрики. Из 26 флотационных фабрик Канады, перерабатывающих медные и медно-цинковые руды, 19 работают на оборотном водоснабжении. В США на 17 медных флотационных фабриках в оборот направляется 70 % производственных вод.

§ 8. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ

Степень совершенства флотационного процесса определяется качеством концентратов, извлечением в них полезных компонентов и степенью комплексности использования сырья. В последние годы к этим показателям обоснованно добавилось отсутствие загрязнения окружающей среды.

Себестоимость флотации включает стоимость реагентов, электроэнергии, заработную плату и амортизацию оборудования и зданий. При прочих равных условиях чем больше производительность фабрики, тем ниже стоимость обогащения 1 т сырья.

По данным института Механобр, удельная себестоимость одной лишь операции флотации 1 т руды (без учета стоимости реагентов) при производительности фабрики по руде более 4 млн. т/год составляет 0,05 руб. Средний удельный расход электроэнергии 2,6 кВт·ч/т руды. Расход технологической воды колеблется от 2 до 6 м³/т; при полном водообороте он снижается до 1,0—1,5 м³/т. Капитальные затраты (при указанной производительности фабрики) составляют около 0,165 руб. на 1 т годовой производительности по руде.

Распределение расходов по отдельным переделам флотационных фабрик, по данным института Механобр, приведены в табл. 9.

Для примера в табл. 10 приведены основные технико-экономические показатели флотационных фабрик высокой производи-

Т а б л и ц а 9

**Распределение затрат по основным переделам
флотационных фабрик**

Операции передела	Эксплуатационные расходы, руб/т руды	Капитальные затраты, руб/т годовой производительности по руде	Расход электроэнергии, кВт·ч/т
Крупное, среднее и мелкое дробление, грохочение, транспортирование	0,09—0,11	0,4—0,6	1,0—1,2
Измельчение руды, складирование дробленой руды	0,51—0,77	1,0—1,17	12—20
Операция флотации (без стоимости реагентов)	0,051	0,165	2,6
Сгушение *	0,09—0,22	0,6—1,1	1—2
Фильтрование *	0,13	0,15—0,30	2—3
Сушка (без стоимости топлива) *	0,13	0,54	3,0
Складирование и отгрузка концентратов *	0,05—0,1	0,2—0,4	—
Удаление и укладка хвостов *	0,1—0,2	0,5—1,2	—

* На 1 т продукта, поступающего на данный передел.

Т а б л и ц а 10

**Основные технико-экономические показатели
флотационных фабрик большой производительности**

Показатели	Обогащаемые руды		
	медные	полнметаллические	апатитовые
Годовая производительность по руде, млн. т	5—20	2—4	23
Удельный расход (на 1 т руды):			
электроэнергии, кВт·ч	20—30	23—40	21
воды, м³	2,5—5,0	4—6	4—5
стали футеровочной, кг	0,2—0,3	0,2—0,4	0,13
стержней и шаров, кг	1,2—1,6	0,7—1,6	0,9
Удельные показатели (на 1000 т годовой производительности по руде):			
объем производственных зданий, м³	100—200	120—360	120
стоимость 1 м³ здания	12—21	15—23	19
вес технологического оборудования, т	1,7—2	2,3—2,6	41
мощность электродвигателей, кВт	5—8	7—11	5,6
Коэффициент использования оборудования, %	90—93	90—93	93,5
Производительность на 1 трудящегося по руде, тыс. т/год	6—14	4—6	12,5
Стоимость обогащения 1 т руды, руб.	1,2—1,6	1,7—3,1	1,5
В том числе стоимость реагентов на 1 т руды, руб.	0,2—0,6	0,5—0,9	0,07

тельности (по данным института Механобр). У фабрик меньшей производительности себестоимость обогащения, естественно, выше.

Глава II

СХЕМЫ ФЛОТАЦИИ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ СХЕМ ФЛОТАЦИИ

Редко удастся в первой операции флотации сразу получить кондиционный концентрат и отвальные хвосты. Приходится применять несколько операций флотации с подачей отдельных продуктов из одной операции в другую. Сочетание отдельных операций флотации называется схемой флотации.

Существующие схемы флотации весьма разнообразны. Они зависят от флотационных свойств обогащаемого сырья, требований, предъявляемых к качеству продуктов обогащения.

В настоящее время приняты следующие наименования отдельных операций флотации:

Основной флотацией называется начальная операция флотации для разделения определенных групп минералов. Иногда схема флотации может иметь несколько основных флотаций (например, при обогащении полиметаллических руд в одной схеме может быть основная свинцовая и основная цинковая флотация и т. п.).

Перечистными флотациями (или перечистками) называются операции, в которых подвергают повторной флотации первичные концентраты или продукты концентратной ветви схемы для повышения качества концентратов.

Контрольными флотациями (или очистными) называют операции перечистки хвостов первичной флотации или продуктов хвостовой ветви схемы для уменьшения содержания флотируемого минерала в хвостах.

Применяемые схемы флотации различают по главным и второстепенным особенностям. К главным особенностям схем флотации относятся: число стадий обогащения, число циклов обогащения и назначение отдельных стадий и циклов обогащения. К второстепенным особенностям схем флотации относятся: число перечистных и очистных операций флотации в отдельных стадиях или циклах и точки возврата промежуточных продуктов.

Стадией называется часть схемы, включающая в себя одну операцию измельчения руды и следующую за ней группу операций флотации. Различают одно-, двух- и трехстадийные схемы флотации. Обычно одностадийная схема предусматривает флотацию измельченной, прошедшей контрольную классифика-

цию руды. При необходимости доизмельчения промежуточных продуктов последние направляются в первоначальное измельчение. Гораздо реже, при особенно заметном влиянии тонких шламов на флотацию измельченную пульпу разделяют на пески и шламы, которые подвергаются раздельной флотации¹.

В двухстадийных схемах предусматривают доизмельчение концентратов, хвостов или промежуточных продуктов, получаемых в первом цикле флотации. Трехстадийные схемы флотации могут быть весьма разнообразными и состоять из различных сочетаний одно- и двухстадийных схем.

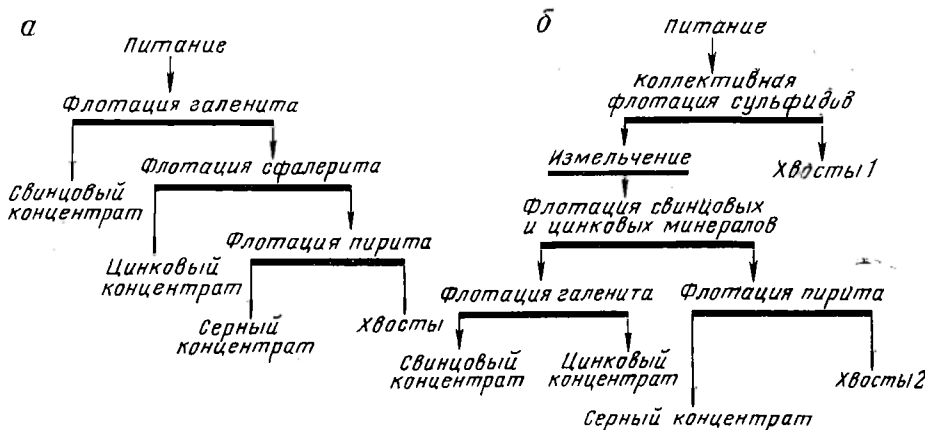


Рис. 98. Схемы флотации, отличающиеся последовательностью выделения концентратов

Циклом схемы флотации называется группа операций флотации, в которой выделяется один или несколько готовых (не подвергаемых дальнейшей флотации) продуктов. В каждой стадии схемы может быть несколько циклов.

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

При коллективной флотации получают концентрат, содержащий одновременно несколько полезных компонентов. Так, например, при флотации золотых руд в концентрат переходят золото и сульфидные минералы.

При последовательно-селективной флотации (рис. 98, а) из руды последовательно выделяют отдельные по-

¹ При графическом изображении схем флотации удобно выдерживать следующее условие: пенные продукты изображаются всегда слева, а камерные — справа от горизонтальной черты, обозначающей данную операцию флотации.

лезные компоненты, причем обычно вначале выделяют легко-флотируемые минералы, затем труднофлотируемые.

Схемы коллективно-селективной флотации (рис. 98, б) отличаются тем, что вначале в общий пенный продукт выделяют несколько полезных компонентов, которые затем отделяют друг от друга. Чаще всего разделению общих (коллективных) концентратов предшествует их доизмельчение. Применение коллективно-селективных схем флотации может быть целесообразно в том случае, если полезные минералы тонко вкраплены один в другой, но их сростки относительно крупно вкраплены в пустую породу, составляющую главную часть руды. При этом можно измельчить относительно грубо всю руду, выделить из нее флотацией сростки полезных минералов в коллективный концентрат и разделить последний после доизмельчения стростков. Однако при коллективно-селективной флотации могут возникнуть трудности при разделении сфлотированных минералов, поскольку оба они бывают покрыты собирателем и достаточно избирательное подавление одного из них не всегда осуществимо.

Важными преимуществами обладают схемы стадийной флотации, особенностью которых являются чередование операций измельчения и флотации для извлечения в концентраты частиц полезного минерала по мере освобождения их из стростков с пустой породой.

Большое количество вариантов различных схем обогащения приведено в литературе [42].

§ 2. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ СХЕМ ФЛОТАЦИИ

Схемы флотации зависят от флотационных свойств обогащаемого материала и от требований, предъявляемых к качеству концентратов и отходов флотации. Обычно приходится последовательно повышать качество концентратов путем применения перечистных операций и доизвлекать из хвостов полезные компоненты применением серии контрольных флотаций.

Наиболее сложно установление выгодных способов перефлотации промежуточных продуктов. Существует два принципиально различных приема их флотации: в замкнутом цикле с первоначальными циклами флотации и в отдельном цикле.

Обработка промежуточных продуктов в отдельном цикле целесообразна тогда, когда эти продукты, будучи поданы в общий флотационный цикл, отрицательно влияют на процесс, что может быть связано с присутствием в промежуточных продуктах тонких шламов или реагентов, а также с их большим разжижением. В других случаях возникает необходимость доизмельчения промежуточных продуктов и их флотации в условиях, отличающихся от оптимальных условий измельчения и флотации исходной руды. Однако обычно стремятся найти возможность флотации промежуточных продуктов в первоначальных циклах фло-

тации, поскольку в этом случае значительно упрощаются регулировка процесса, компоновка аппаратуры и другие эксплуатационные факторы.

При определении точек возврата промежуточных продуктов необходимо соблюдать основные условия:

1. Промежуточные продукты должны подаваться в ту точку процесса, где находятся продукты с близким им содержанием флотируемого минерала и с близкими флотационными свойствами.

2. Из каждого участка схемы минеральные частицы должны иметь выход во все конечные продукты флотации, для того чтобы случайно попавшие в любую операцию частицы в результате перемешивания или очистных флотаций могли в конце концов попасть в соответствующие продукты.

При построении схем необходимо учитывать также влияние промежуточных продуктов на изменение плотности пульпы в соответствующих операциях флотации, с тем чтобы эта плотность была достаточно близкой к оптимальной. В редких случаях приходится применять операции сгущения отдельных продуктов для создания оптимальной плотности пульпы и иногда удаление тонких шламов и реагентов.

В отдельных случаях, когда целесообразно передать промежуточный продукт на металлургический завод, необходим учет интересов последнего.

§ 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОПЕРАЦИЙ ФЛОТАЦИИ ПО ФЛОТАЦИОННЫМ МАШИНАМ

Весьма важно правильное размещение отдельных операций флотационной схемы по имеющимся флотационным машинам (с учетом их типа и размеров). Особой гибкостью отличаются машины механического типа, большинство из которых способно засасывать циркулирующие продукты.

При распределении операций по флотационным машинам необходимо выполнять следующие условия.

1. Объем и поверхность пенонакопления камер, необходимые для проведения каждой операции, должны обеспечивать оптимальные условия флотации.

2. Желателен максимальный самотек продуктов и возможно меньшее количество перекачек насосами (особенно пенных продуктов).

3. Дебит поступающей в машину пульпы не должен превышать производительность камеры.

Примеры размещения флотационных машин по операциям схемы флотации приведены в литературе [8].

На рис. 99, *а* изображена простая схема флотации, состоящая из основной, контрольной и перемешивающей операций, которые должны быть осуществлены в десяти камерах машины механи-

ческого типа «Механобр». При этом для основной флотации требуется пять, для перечистой флотации три и для контрольной флотации — две камеры. Конструкция машины обуславливает перемещение пульпы из камеры в камеру слева направо. На рис. 99, б операции флотации размещены во флотационной машине по порядку. Однако камерный продукт перечистой флотации выходит на таком большом расстоянии от первой камеры основной флотации, что уже не может поступать туда самотеком: для подачи этого продукта в начале цикла флотации при-

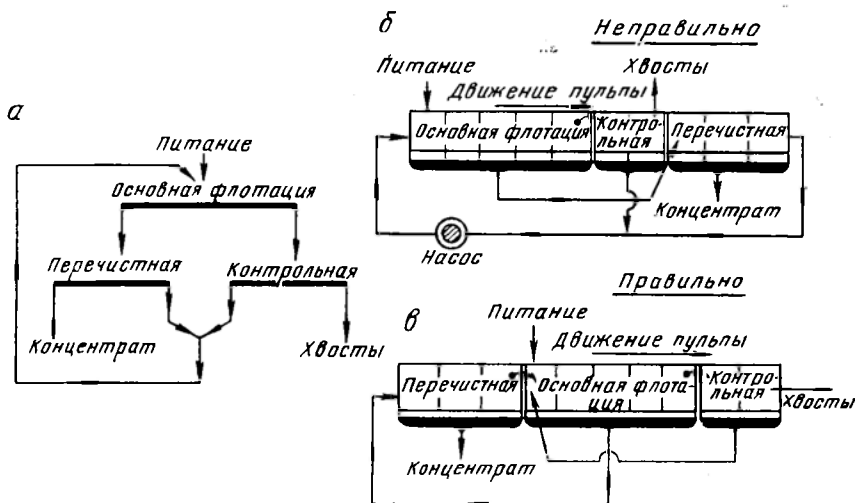


Рис. 99. Пример распределения операций флотации в десятикамерной флотационной машине:

а — схема флотации; б — неправильное распределение; в — правильное распределение

ходится ставить специальный насос. Этого можно избежать, если разместить операции флотации так, как это показано на рис. 99, в. Здесь камерные продукты перечистой и основной флотации перемещаются вдоль машины самотеком. Пенные же продукты основной и контрольной флотаций могут также передаваться самотеком, так как выходная труба желоба должна находиться выше приемного патрубка блока импеллера, а расстояние между ними относительно невелико.

Глава III

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ ФЛОТАЦИОННОГО ЦЕХА

Главными условиями хорошей организации работы флотационного цеха, тесно связанного с другими цехами, являются: оптимальное использование флотационных машин, правильная

работа реагентного отделения с соблюдением оптимального расхода реагентов, стабилизация количества и качества поступающих руды и воды, надежный транспорт продуктов (особенно пенных) и, наконец, равномерная и безостановочная работа цеха. Кроме того, необходимо строгое соблюдение правил техники безопасности и охраны труда.

Основой хорошей организации работы являются действенное социалистическое соревнование смен и профессий, автоматизация производства и правильный планово-предупредительный ремонт оборудования.

Многие из перечисленных вопросов рассмотрены в соответствующих разделах этой книги. Здесь же рассмотрим лишь пуск и остановку цеха, контроль и регулирование процесса и особенности техники безопасности.

Перед пуском флотационного отделения приводят в действие все аппараты, насосы, сгустители (если они также были остановлены, что бывает редко), в которые будут поступать продукты флотации. Пуск этих аппаратов обычно осуществляют, начиная с конца схемы цепи аппаратов. Регулировку реагентных питателей лучше всего проводить во время остановки фабрики, направляя реагенты временно в специальные бачки.

Затем следует пустить насосы, подающие пульпу на флотацию, в контактные чаны и флотационные машины, и лишь потом приступить к пуску отделения измельчения (сначала классификаторов, а затем мельниц). Как только пульпа начнет поступать в контактный чан, необходимо начать добавление в него реагентов. В дальнейшем, по мере продвижения свежей пульпы по схеме флотации включают другие реагентные питатели. По мере поступления пены в желоба в них подают воду в количестве, обеспечивающем нормальную плотность пульпы во всех операциях схемы.

При заполнении флотационной машины производится дополнительная регулировка в ней уровней пульпы. Не следует торопиться с поднятием слишком низких уровней пульпы сразу после начала ее поступления. Если сразу будут установлены нормальные уровни, то через некоторое время начнется перелив пульпы в желоба. Если необходимо поднять уровни в группе камер флотационной машины, необходимо начинать с последней камеры, передвигаясь по направлению к головной камере. Опускание уровней производят, наоборот, начиная с первой камеры и кончая последней.

Остановку флотационного отделения производят следующим образом. Прежде всего останавливают питатели руды, а мельницы с классификаторами некоторое время прорабатывают находящийся в них материал и затем их также останавливают. Когда прекращается поступление пульпы на флотацию, останавливают реагентные питатели (при этом соблюдая последовательность, обратную той, которая имеется при пуске отделения).

По мере прекращения поступления в желоба пены закрывают водяные краны и прекращают подачу в желоба воды. Если обрабатывают руду, образующую очень плотные осадки, что не позволяет впоследствии легко пустить флотационные машины, то некоторое время последние работают без нагрузки. После прекращения выхода из машин конечных продуктов останавливают последующие аппараты. При этом соблюдают очередность от начала к концу процесса. В последнюю очередь останавливают насосы. Сгустители, фильтры и сушилки обычно работают независимо от флотационных отделений. Часто после остановки флотационного отделения продолжают работать сгуститель и вакуум-фильтры концентрата, сушилки и т. п.

Контроль и управление технологией на современных флотационных фабриках должны осуществляться с помощью автоматизированной системы управления технологическими процессами (АСУТП). Ее подсистемами являются централизованный непрерывный контроль отдельных факторов флотации, низовые локальные системы автоматического регулирования, оперативный учет и математическая обработка результатов измерения и, наконец, управление технологическими агрегатами и механизмами. В итоге осуществляется оптимальное автоматическое управление всем процессом, осуществляемое расчетом и реализацией регулирующих воздействий на задатчики локальных систем по заданным алгоритмам управления.

На флотационных фабриках соблюдают общие правила техники безопасности и охраны труда. Специфичными являются правила, связанные с применением флотационных реагентов, особенно ядовитых (цианидов, сернистого натрия). Строго регламентируют правила их раздельного хранения в специализированных помещениях, дробления, растворения и дозирования. Вопросы контроля и автоматизации технологических процессов обогатительных фабрик и техники безопасности — предмет специальных пособий.

Раздел шестой

ПРАКТИКА ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Глава I

ФЛОТАЦИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ С АПОЛЯРНЫМИ НЕСУЛЬФИДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К ископаемым данной группы относятся каменные угли, графит, самородная сера и тальк. Их флотационные свойства определяются в основном высокой естественной гидрофобностью поверхности частиц. Краевые углы смачивания этих минералов колеблются в пределах 50—90°. Другими, менее значимыми для флотации свойствами являются относительно небольшая плотность и незначительная твердость (табл. 11).

Все эти свойства апольярных несulfидных минералов обуславливают следующие особенности их флотации.

1. Высокая природная гидрофобность позволяет осуществлять флотацию при сравнительно простом реагентном режиме с применением пенообразователей и малорастворимых в воде реагентов — масел.

2. Большая прочность прилипания апольярных несulfидных минералов к воздушным пузырькам наряду с небольшой плотностью позволяет флотировать сравнительно крупные их частицы.

3. Образование значительного количества тонких шламов при добыче и измельчении может в отдельных случаях осложнять флотацию.

Т а б л и ц а 11

Свойства апольярных несulfидных минералов,
определяющие их поведение при флотации

Минералы	Краевой угол смачивания, градус	Плотность, г/см ³	Твердость (по шкале Мооса)
Каменный уголь	70—90	1,2—1,4	2—3,5
Графит	55—75	2,15	1—2
Самородная сера	75—85	2,05	1,5—2,5
Тальк	52—69	2,7	1,0

§ 2. ФЛОТАЦИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Флотация — единственный эффективный метод обогащения мелких классов каменных углей. Она получила очень широкое развитие, главным образом, вследствие необходимости полного использования ресурсов коксующихся углей для получения кокса. В настоящее время флотацией обогащают практически все шламы коксующихся углей.

Применение флотации при обогащении энергетических углей связано прежде всего с необходимостью выведения илистого материала из водно-шламового цикла обогатительных фабрик. Сейчас около 16 % шламов этих углей подвергают флотации.

	Количество флотируемого угля, млн. т/год	Долевое уча- стие флотации среди других методов обога- щения угля, %
ФРГ	9,8	7,1
Франция	8,6	8,9
Великобритания	4,6	7,2
Бельгия	3,2	8,5
США	13,5	4,1

Впервые флотация угля была осуществлена в 1920 г. в Испании. В СССР первая установка была пущена в 1935 г. в Енакиеве, затем — на центральных обогатительных фабриках (ЦОФ) «Комсомолец», «Никитовская», «Узловская» и др. В 1940 г. было обогащено флотацией всего 0,23 млн. т угля; к настоящему времени эта цифра возросла на два порядка.

Столь бурное развитие флотации углей связано не только с необходимостью рационального использования коксующихся углей и улучшением работы фабрик. В связи с механизацией добычи угля резко, до 50 % возросло содержание в нем мелких классов крупности.

Флотационные свойства углей зависят от их минерало-петрографического состава, от степени окисленности поверхности зерен и от характера (состава и дисперсности) включений пустой породы. Роль всех этих факторов при флотации освещена в работе [21].

Флотационные свойства углей зависят от свойств неорганических минеральных примесей, содержащихся в них, от состава, количества и дисперсности включений минералов пустой породы.

Реагенты для флотации углей

При флотации углей применяют те же группы реагентов, что и при флотации руд. Но роль отдельных групп несколько иная. Как показано работами И. Н. Плаксина, В. И. Классена

и Н. С. Власовой, наиболее рациональным является совместное применение реагентов, состоящих из аполярных и гетерополярных, поверхностно-активных молекул (так называемых аполярных и гетерополярных реагентов). При этом поверхностно-активные вещества, несмотря на малый их расход, оказывают очень сильное влияние на флотацию. Являясь прежде всего, пенообразователями, они обладают также собирательным действием, пептизируют глинистые шламы и содействуют эмульгированию аполярных реагентов¹. Последние являются в основном собирателями с капельным закреплением на поверхности флотируемых частиц угля. В качестве поверхностно-активных реагентов целесообразно применение спиртсодержащих соединений с оптимальной характеристикой углеводородного радикала [21].

Реагенты-регуляторы применяют при флотации углей очень редко, несмотря на большую специфичность действия при этом неорганических солей и органических коллоидов (особенно типа карбоксилметилцеллюлоза, КМЦ).

Классификация реагентов по их действию при флотации углей приведена в табл. 12 [21].

Керосины — аполярные реагенты нефтяного происхождения. Осветительный керосин не содержит непредельных углеводородов, являясь продуктом перегонки старой нефти. Отсульфированный керосин получается после выделения из керосина основной массы ароматических углеводородов, состоит в основном из предельных углеводородов и небольшой части нафтендов.

Реагент АФ-2 — фракция +200 °С конденсата природного газа, состоящая из аполярных парафиновых (61 %), нафтеновых (23 %) и ароматических (16 %) углеводородов.

Реагенты ААР-1 и ААР-2 — аполярные ароматизированные реагенты, обладающие повышенной флотационной активностью, что позволяет снизить их расход на 20—30 % (по сравнению с керосином).

Кубовые остатки производства бутиловых спиртов содержат в качестве основного компонента октиловый спирт (51 %), а также 4 % альдегидов, 19 % ацеталей и 18 % сложных эфиров.

Пенореагент — отход производства дивинилового синтетического каучука, содержит 45 % предельных и непредельных спиртов (бутилового, гексилового, октилового), а также некоторое количество углеводородов, высших альдегидов и смол.

Реагент ТЭФ-2 — продукт окисления ацетальдегида, является побочным продуктом при получении уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

¹ Следует отметить неточность вошедшего в практику у углеобогатителей названия поверхностно-активных реагентов «вспениватели», поскольку оно односторонне характеризует механизм их действия на флотацию углей.

**Реагенты, применяемые при флотации углей,
и их действие**

Тип	Группа	Характерные представители	Действие при флотации углей
Аполярные реагенты, состоящие из аполярных молекул		Керосины. Печное топливо. ААР-1, ААР-2, АФ-2	В основном собирательное (вследствие избирательного смачивания). В значительной степени зависит от примесей поверхностно-активных веществ, содержащихся даже в небольших количествах
Поверхностно-активные реагенты из гетерополярных молекул	С гидроксильной полярной группой. С полярной сульфогруппой. С полярной группой азота	Кубовые остатки от производства бутилового спирта. Пено-реагент. Высшие спирты +200 °С. Т-66, ТЭФ-2	Сильное пенообразующее. Собирательное (вследствие ориентированной адсорбции). Колеблется в широких пределах в зависимости от характеристики угля. Влияют на действие реагентов I типа. Пептизируют глинистые шламы
Неорганические реагенты	Нейтральные соли, образующие в водистинные растворы кислоты и щелочи	Хлористый натрий, кальций, сернокислый кальций и т. п. Серная кислота, известь, едкий натр и др. Жидкое стекло	Собирательное. Пенообразующее. Активация (в оптимальных условиях собирательного действия реагентов I и II типа). Регулирующее (изменение pH среды). Регулирующее (пептизация тонких шламов и т. п.)
Органические коллоиды	Образующие в воде коллоидные растворы	Крахмал, сульфитный щелок, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	Подавители флотации отдельных компонентов при малых концентрациях иногда активизируют флотацию (повидимому, вследствие пептизации тонких шламов)

Флотационные реагенты, применяемые на отечественных обогатительных фабриках, приведены в табл. 13.

Кроме указанных реагентов ранее для флотации углей применялась большая группа различных веществ — продуктов лесохимических производств и др. [21].

Для повышения эффективности действия реагентов при флотации углей целесообразно предварительное эмульгирование аполярных реагентов до размеров капелек около 5 мкм (более

**Флотационные реагенты, применяемые
на углеобогащительных фабриках в СССР**

Реагент	Цена, руб/т	Средний удельный расход, г/т	Число фабрик, применяющих реагент
Аполярные реагенты			
АФ-2	29	1600	11
ААР-1 и ААР-2	34	1350	18
Осветительный керосин	40	1650	3
Печное топливо	33	1800	20
Поверхностно-активные реагенты			
Т-66	70	87	32
Кубовый остаток производства бутиловых спиртов	40	137	14
Высшие спирты фракций 115—200 °С	240	55	4
ТЭФ-2	20	200	2

мелкие капельки проникают в поры, что увеличивает расход реагентов [20]). Исследования, проведенные В. И. Тюрниковой с сотрудниками, наметили комплекс и других приемов улучшения действия реагентов при флотации углей: диспергирование эмульсий пенообразователей предварительной их обработкой поверхностно-активными веществами типа моющих средств, обработка аполярных реагентов олефинами, добавление сернистого натрия (при флотации окисленных углей и антрацитов), предварительная аэрация пульпы (с сорбцией газов и образованием микропузырьков). Показана также целесообразность предварительного воздействия на аполярные реагенты ионизирующих излучений (Л. П. Старчик).

За рубежом применяют примерно те же аполярные реагенты. Но поверхностно-активные реагенты представлены несколько иначе. Еще раз следует отметить метилизобутилкарбинол. Как отмечалось, в США более половины угля флотируют с его помощью. При расходе метилизобутилкарбинола 45 г/т расход аполярного реагента (солярового масла) составляет всего 250 г/т [9]. Этот реагент широко применяют также в Нидерландах, Бельгии и Франции. В ФРГ используют композиционные реагенты (собиратели-пенообразователи).

Схемы флотации

На большинстве углеобогащительных фабрик применяют простые схемы, состоящие из одной основной флотации, с получением концентрата и хвостов, а также в необходимых случаях промежуточного продукта. Последний получают в конечных ка-

мерах флотационных машин. Иногда применяют перемешку хвостов или грубого концентрата (что устраняет вредное действие колебаний нагрузки). Для труднофлотируемых шламов применяются более развитые схемы [35]. Характерная схема приведена на рис. 100.

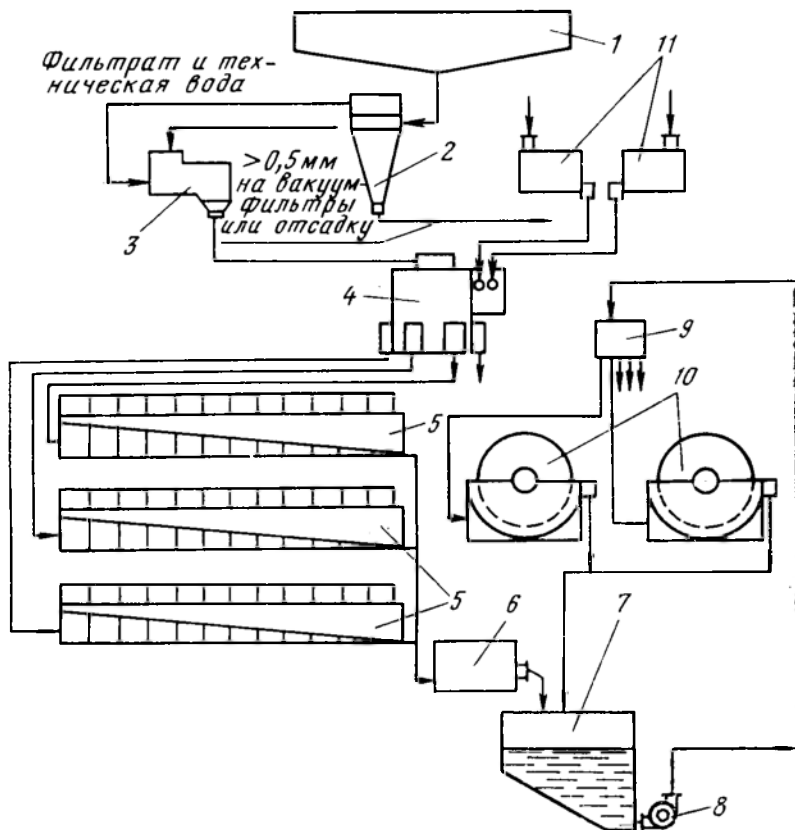


Рис. 100. Технологическая схема флото-фильтрационного отделения угольной фабрики:

1 — радиальный сгуститель; 2 — классификатор-гидроциклон; 3 — расходомерный бак; 4 — аппарат для кондиционирования флотационной пульпы; 5 — флотационные машины ФМУ-59; 6 — пеногаситель «Вихрь»; 7 — зумпф; 8 — насос; 9 — пульпоотделитель; 10 — вакуум-фильтры «Украина»; 11 — баки для реагентов

В связи с необходимостью перевода фабрик на полное использование оборотных вод остро стоит вопрос о регенерации этих вод с помощью флотации. Вода, которую используют для обогащения крупных классов угля гравитационными методами, содержит значительное количество шлама и находится в системах фабрик около часа. Основную часть шлама концентратной ветви фабрики улавливают сгустительными устройствами и

обезвоживают на шламовых грохотах и центрифугах. Все под-
решетные воды и фугаты от обезвоживания мелкого концен-
трата подвергают флотации. Иногда осветительные устройства
отсутствуют, а флотация является единственным средством ре-
генерации водно-шламовых потоков. Такую схему применяют,
например, на Куйбышевской ЦОФ. При этом проявляется
стремление свести к минимуму количество воды, циркулирую-
щей в оборудовании фабрики [35].

Флотационные машины и вспомогательное оборудование

В настоящее время на отечественных углеобогатительных
фабриках установлено значительное число машин различных ти-
пов. Наиболее распространены механические и пневмомехани-
ческие машины ФМУ-50, ФМУ-63 и МФУ2-63 с объемом камер
5—6,3 м³. Они составляют около 70 % всего парка машин.
Столь большое многообразие машин затрудняет унификацию
узлов и ремонт машин. Начали с успехом применять очень
крупные пневматические флотационные машины. Например,
пневматическая машина ФППМ-20 с объемом камеры 40 м³ при
испытаниях на ЦОФ «Березовская» заменила по производи-
тельности две машины ФМУ-50 и одну МФУ2-63. Успешно про-
шли испытания машины колонного типа. Применение крупнога-
баритных флотационных машин является одним из важных
направлений прогресса флотации углей. Следует отметить затя-
нувшееся использование глубоких машин пневматического
типа, хотя принципиальная перспективность этого направления
была доказана нами еще двадцать лет назад.

Флотационные установки

Флотацию углей осуществляют на флотационных установ-
ках, входящих в состав обогатительных фабрик, обогащающих
крупные классы в основном гравитационными методами.

Только за 1977 г. на 52 углеобогатительных фабриках было
обогащено флотацией около 31,5 млн. т угля. При этом из шла-
мов зольностью 22,6 % получены концентрат и отходы с золь-
ностью соответственно 9,3 и 67,3 %. На отдельных фабриках
зольность отходов достигает 74 %. Около 1/3 шихты, поступаю-
щей на коксование, представлено концентратом флотации.

Большим достижением является широкое освоение флотации
углей крайних стадий метаморфизма (в недалеком прошлом
считалось, что антрациты и газовые угли нельзя эффективно
обогащать флотацией). В настоящее время из шламов этих уг-
лей флотацией получают ежегодно около 4 млн. т концентрата,
содержание твердой фазы в оборотных водах фабрик снижено
с 400 до 150 г/л, что улучшило работу отсадочных машин и дру-
гих аппаратов.

Флотация углей продолжает расширяться. Мощность флотационных отделений некоторых фабрик (ЦОФ «Распадская», ЦОФ «Червоноградская» и др.) достигнет 2,2—3,4 млн. т в год. Уже через 10 лет переработка углей флотацией возрастет почти втрое.

В 1964 г. началась автоматизация флотации углей, а в 1972 г. было автоматизировано $\frac{2}{3}$ флотационных отделений. В настоящее время уровень автоматизации достиг 98 %.

Повсеместно применяя системы стабилизации удельных расходов реагентов, осуществляют автоматический контроль объемных расходов пульпы и содержания в ней твердого. Следует отметить необходимость унификации применяемых систем и повышения надежности действия отдельных несложных датчиков.

Флотация углей дороже, чем обогащение гравитационными методами крупных классов. Затраты на 1 т флотируемого шлама в Донецком бассейне колеблются от 45 коп. до 1 р. 50 к. и составляют в среднем 70 коп. В Кузнецком бассейне, например на Чертинской ЦОФ, флотация 1 т шлама обходится в 51 коп., в Карагандинском бассейне — 48 коп.

Стоимость реагентов — около 20 % стоимости флотации.

При флотации углей на ряде фабрик достигнута высокая производительность труда — 300—400 т/сут на одного рабочего. На некоторых фабриках она значительно ниже.

§ 3. ФЛОТАЦИЯ ГРАФИТА

Графитовые руды, в зависимости от структуры графита, делятся на чешуйчатые, плотнокристаллические и скрытокристаллические. Наибольшую ценность представляют первые, в которых графит находится в виде отдельных кристалликов в форме чешуек размером до нескольких миллиметров. Плотнокристаллические руды содержат большое количество (до 60—70 %) графита, листочки которого гораздо мельче (менее 0,1 мм), чем в предыдущем случае, и ориентированы в разных направлениях. В скрытокристаллических рудах размеры кристаллитов графита не превышают 1 мкм, колеблются в среднем от 0,01 до 0,1 мкм и более, приближаются к антрацитам, образуя ряд промежуточных переходных форм.

Природная гидрофобность графита зависит от его строения и изменяется в зависимости от примесей и окисленности поверхности. Чешуйчатая форма графита и относительно небольшая его плотность наряду с природной гидрофобностью позволяют флотировать крупные частицы.

Обычно при флотации графита в качестве собирателя применяют керосин в количестве 0,2—2,5 кг/т (в зависимости от особенностей руд) и пенообразователь типа соснового масла.

Чешуйчатые руды обогащают легче других, обычно без применения реагентов-регуляторов. Последние применяют в тех случаях, когда в руде имеются значительные количества легкофлотируемых минералов (кальцита и т. п.), для подавления которых применяют жидкое стекло и ему подобные реагенты-подавители. Для раскрытия сростков чаще всего достаточно измельчать эти руды до $-0,8$ или $-0,6$ мм. В основной флотации удается получить отвальные хвосты, но кондиционные концентраты (с зольностью около 4—5 %) получают лишь после многократных перечисток при их стадийном доизмельчении.

Флотацию плотнокристаллических руд осуществляют почти так же, как и чешуйчатых, но с меньшей скоростью флотации. М. А. Эйгелес предполагает, что это связано с наличием в плотнокристаллических рудах некоторого количества (до 15—25 %) медленно флотирующегося скрытокристаллического графита, который требует весьма тонкого измельчения. В скрытокристаллических рудах обычно содержатся органические вещества, оказывающие подавляющее действие на флотацию графита. При флотации руд этого типа обычно не удается получить отвальных хвостов. Отходы флотации используют как низкосортный литейный графит.

Ввиду многообразия требований, предъявляемых различными отраслями промышленности (литейной, керамической, электротехнической) к графитовым концентратам, кондиции на флотационные концентраты весьма различны. Допустимое содержание золы колеблется от 5 до 18 %, иногда нормируется содержание примесей (серы и других) и летучих веществ. В ряде случаев нормируется крупность чешуек, вследствие чего флотационные концентраты подвергаются рассеву.

§ 4. ФЛОТАЦИЯ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

Самородная сера в виде «комовой серы» производится на отечественных предприятиях флотацией руд с последующей плавкой концентратов в автоклавах при возвращении хвостов плавки во флотацию [22].

Несмотря на высокую природную гидрофобность серы и относительно крупную ее кристаллизацию, флотация руд самородной серы сопряжена с известными трудностями. Пустая порода, содержащая значительное количество битумов, обладает некоторой флотационной активностью и переходит частично в концентрат. Присутствие большого количества тонкодисперсных глинистых шламов также ухудшает флотацию, как и наличие легко растворяющегося в воде гипса. Для лучшего осуществления автоклавной плавки следует стремиться к получению крупнозернистого концентрата.

При флотации серных руд применяют сочетание реагентов с аполярными молекулами и реагентов с гетерополярными мо-

лекулами. Регуляторами флотации могут быть пирофосфат натрия, сода с жидким стеклом. Они пептизируют тонкие шламы и подавляют флотацию битумизированной пустой породы. Последнее осуществляется не только обычным путем (закреплением гидрофильных молекул реагентов на минеральных зернах), но и экстракцией этими реагентами битумов с поверхности зерен пустой породы. Регуляторы, особенно пирофосфат натрия, обеспечивают извлечение до 50 % серы в очень богатые концентраты (содержащие 96—97,5 % серы), которые могут быть использованы без последующей автоклавной плавки.

На отечественной Роздольской обогатительной фабрике перерабатываются серные руды Роздольского и Подорожненского месторождений. Основным минералом пустой породы в рудах этих месторождений является кальцит. В небольшом количестве присутствуют минералы глин.

Руды Роздольского месторождения отличаются более крупной вкрапленностью серы (0,1—0,3 мм), руды Подорожненского месторождения более тонковкрапленны (основная часть зерен серы имеет размер менее 0,1 мм). Зерна серы в руде Подорожненского месторождения в значительной степени загрязнены пелитоморфными включениями кальцита.

Руды перерабатывают по однотипной схеме, включающей измельчение до 0,25 мм, основную, контрольную и две перечистные операции флотации. Готовый концентрат поступает на сгущение и далее подвергается автоклавной плавке. Хвосты плавки охлаждают и сгущают, затем флотируют с направлением вторичного концентрата в общий цикл автоклавной плавки.

Хвосты флотации классифицируются по крупности. Хвосты крупностью +0,074 мм обезвоживают и используют в сельском хозяйстве для подкисления почв. Извлечение серы при флотации достигает 93 %. Флотационный и автоклавный процессы работают на оборотном водоснабжении. Расход реагентов при флотации: жидкое стекло 0,5 кг/т, керосин 0,8—1,0 кг/т, Т-66 0,02 кг/т.

Подробно флотация серных руд в СССР и за рубежом описана в работе [22].

Оригинальный процесс флотации кварца, кальцита и им подобных минералов в среде жидкой (расплавленной) серы разработан В. М. Борисовым. В качестве транспортирующей и собирающей частицы минералов фазы применены капельки воды. Физико-химические особенности этого процесса изложены в литературе.

§ 5. ФЛОТАЦИЯ ТАЛЬКА

Высокая природная гидрофобность талька зависит от слоистой структуры его кристаллической решетки, напоминающей структуру решетки графита. При промышленном использовании

талька в качестве наполнителя при производстве бумаги, резины нормируется содержание в нем железа, карбонатов и других соединений, а также белизна талька.

Способ флотационного обогащения талькомагнезитового камня был впервые разработан в СССР в 1930 г. и его применяют в настоящее время у нас и за рубежом.

В состав талькового камня входит около 50 % талька, 40 % магнезита и небольшое количество хлорита, магнезита и хромита.

Флотуемость талька значительно выше, чем других минералов данных руд, причем чешуйчатые разности флотируют лучше, чем плотные. Хотя мелкие частицы талька флотируют одним пенообразователем, для флотации всех частиц, так же как и при флотации каменных углей, необходимо совместное применение пенообразователей и аполярных реагентов (керосина и др.). Особые трудности представляет флотация окисленного талька, частицы которого покрыты пленками окислов железа. Применение небольших количеств серной кислоты для снижения pH пульпы до 6,0—6,5 улучшает избирательность флотации талька.

На Шабровской тальковой флотационной фабрике руду перед флотацией измельчают до содержания 95,6 % класса —0,15 мм. Расход реагентов, соснового масла 95 г/т, керосина 200 г/т, pH среды 6,3. Из руды получают концентрат с содержанием талька 89,2 % при его извлечении 84 %.

Хвосты тальковой флотации представляют собой обогащенный магнезитом продукт. Для выделения из него кондиционного магнезита последний может быть подвергнут флотации жирными кислотами.

На фабрике «Штерн-Магнезит тальк К°» (США) отмечена различная флотуемость отдельных модификаций талька. Листоватый тальк очень гидрофобен и хорошо флотирует с помощью соснового масла. Тальк волокнистой модификации менее гидрофобен, для его флотации требуется применение собирателей катионного типа.

Глава II

ФЛОТАЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

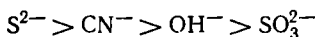
К благородным металлам относятся золото, серебро и металлы платиновой группы. Они содержатся в рудах и россыпях в самородном состоянии и в виде химических соединений — теллуридов (золото, серебро) и сульфидов (серебро, металлы платиновой группы). Распространенной формой нахождения благородных металлов являются их тончайшие вкрапления в других сульфидных минералах — пирите, арсенопирите и др. Иногда

сульфиды благородных металлов образуют твердые растворы в других сульфидных минералах (например, сульфид палладия в никелевом минерале пентландите).

В настоящее время флотации подвергают руды, поступающие на отечественные золотоизвлекательные фабрики. Как правило, флотация применяется в сочетании с другими технологическими процессами — цианированием, гидрометаллургией и др. Одной флотацией можно рентабельно извлекать золото из некоторых руд. В этих случаях флотацией осуществляется первичная концентрация золота перед цианированием или плавкой. В других случаях флотация позволяет комплексно использовать руды с извлечением из них кроме золота других ценных компонентов (меди, серебра, свинца, барита и др.). Иногда флотация позволяет удалять из руды вредные для последующего цианирования компоненты — медные и сурьмяные минералы, графитистые сланцы и др. Применение флотации после цианирования позволяет доизвлекать теллуриды золота, золотосодержащий пирит [15].

Наиболее исследованы флотационные свойства золота с чистой поверхностью [18]. Такое золото флотирует несколько труднее сульфидных минералов, но все же хорошо извлекается такими собирателями, как ксантогенаты (особенно бутиловый), дитиофосфаты, меркаптаны, мыла жирных кислот. И. Н. Плассиным с сотрудниками установлено, что для закрепления ксантогената необходимо предварительное, относительно небольшое взаимодействие золота с кислородом, растворенным в воде.

Флотируемость чистого золота ксантогенатом сильно зависит от ионного состава жидкой фазы пульпы, в которой часто присутствуют цианид, сернистый натрий, щелочи, медный купорос и др. По подавляющему действию на флотацию чистого золота анионы располагаются в следующий ряд



Сернистый натрий подавляет флотацию золота уже при таких малых концентрациях (меньше 0,025 г/л), при которых другие сульфиды еще флотируют. Резкое подавляющее действие сернистого натрия объясняется снижением закрепления ксантогената и образованием гидрофильной поверхностной пленки Au_2S . Подавляющее действие цианида объясняют его способностью растворять адсорбционный слой ксантогената золота. Это особенно заметно в щелочной среде.

Флотируемость чистого золота сильно зависит не только от рН среды, но и от вида щелочи. Так, сильное подавление флотации происходит при доведении рН среды известью до 9,5, содой до 10,8 и едким натром до 11,8. В кислой среде золото флотирует хуже, чем в нейтральной.

Жидкое стекло и крахмал при больших расходах подавляют флотацию золота. Однако полиакриламид и ему подобные

органические флокулянты такого действия не оказывают. Это довольно необычно. Предполагают, что здесь сказывается непрочное закрепление макромолекул флокулянтов на золоте.

В обычных флотационных машинах флотируются частицы золота. Применение пенной сепарации позволяет втрое повысить верхний предел крупности флотируемых частиц.

Флотируемость золота, содержащего примесь серебра и меди, несколько специфична. В этом случае непродолжительное воздействие кислорода на возрастание адсорбции ксантогената более заметно, чем у чистого (высокопробного) золота. Однако после длительного контакта с кислородом окисление примесей сильнее снижает адсорбцию ксантогената. Примеси металлов тем значительней снижают флотируемость золота, чем легче они окисляются. Плохо флотирует частично амальгамированное золото.

Поверхность частиц золота очень часто покрыта сплошными или пятнистыми пленками, состоящими из гидроокислов железа, шламов сульфидных минералов и др. Такие частицы, естественно, плохо флотируют и составляют основные потери, особенно при флотации окисленных руд. В этом случае, как показывают исследования, полезно совместное применение сульфгидрильных и оксигидрильных собирателей. Каждый из них взаимодействует со «своими» участками поверхности: ксантогенат — с золотом, мыла жирных кислот — с пленками.

Весьма специфично поведение при флотации сростков золота с другими минералами. Здесь все определяет характер последних. Сростки золота с сульфидами обычно переходят в концентрат; сростки его с несульфидными минералами — в хвосты.

Золото в составе теллуристых минералов обладает высокой гидрофобностью и флотирует хорошо с помощью одних аполярных собирателей. Флотацию таких частиц подавлять очень трудно.

На золотоизвлекательных обогатительных фабриках флотации предшествуют не только обычные операции дробления, измельчения и классификации, но и часто гравитационное обогащение и магнитная сепарация.

Технология флотации золотосодержащих руд весьма разнообразна. По технологическому признаку эти руды можно разделить на малосульфидные, шламистые, золото-пиритные, золото-мышьяковые, золото-полиметаллические и окисленные [15].

Малосульфидные руды, содержащие до 5—7 % сульфидных минералов, являются наиболее распространенными. Часть золота извлекается перед флотацией гравитационными методами обогащения. Цианирование проводят до или после флотации, в которую подают собиратели сульфгидрильного типа. Иногда, особенно при флотации малоокисленных руд, в мельницу подают соду, реже — известь. Проблемой при флотации является получение хорошей пены. Поэтому индивидуальный подбор

оптимального пенообразователя очень важен. В частности, свойства соснового масла улучшают добавлением реагента ОП-10.

Для получения отвальных хвостов иногда приходится вести длительную флотацию (до 1 ч), применять повышенный расход собирателей и их сочетание. Например, на фабрике «Крезус» (Австралия) совместное применение этилового и амилового ксантогенатов повысило извлечение золота на 0,5 %.

Принимают меры для уменьшения переизмельчения золота и улучшения флотации его крупных частиц (оптимизация аэрации пульпы во флотационных машинах).

Глава III

ФЛОТАЦИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Общая характеристика. Сульфидные руды являются одним из главных объектов флотационного обогащения. Сульфидные руды классифицируют в зависимости от того, к каким металлам приурочены содержащиеся в них сульфиды. Так, например, различают медные, медно-цинковые, медно-молибденовые, свинцово-цинковые, медно-свинцово-цинковые, медно-никелевые, молибденовые, ртутные, ртутно-сурьмяные, висмутовые и некоторые другие. В числе этих руд традиционно выделяют полиметаллические руды, которые в качестве ведущих ценных компонентов содержат свинец и цинк, а в качестве попутных — медь, золото, серебро, кадмий и др. Вместе с тем, если исходить из происхождения и точного перевода термина «полиметаллический» (т. е. «многометаллический»), то к числу полиметаллических руд следует отнести практически большинство сульфидных руд. Ввиду высокой природной флотуруемости сульфидных минералов, их эффективной флотации с применением сульфидрильных собирателей сульфидные руды представляют наиболее благоприятный для флотационного процесса вид минерального сырья. Тонкие вкрапленность и прораствание минералов сульфидных руд наряду с отмеченной их высокой флотуемостью объясняют, почему именно с флотации сульфидных руд началось широкое промышленное применение флотационного процесса.

Вместе с тем проблема флотации сульфидных руд осложняется рядом их особенностей. Как правило, эти руды являются многокомпонентными, содержат сульфидные минералы ряда металлов и почти каждый из этих минералов должен быть выделен в отдельный концентрат. В то время как перевод любого из сульфидов в пенный флотационный продукт осуществляется достаточно просто, разделение сульфидов друг от друга явля-

ется во многих случаях сложной задачей. Наиболее эффективными собирателями для флотации сульфидов являются сульфгидрильные реагенты и особенно ксантогенаты; они обеспечивают четкое отделение сульфидов от несulfидных минералов и минералов пустой породы, представленных силикатами и окислами, а также соединениями с щелочно-земельными катионами, но не проявляют избирательности по отношению к каким-либо отдельным сульфидам. Ввиду этого при флотации сульфидных руд широко применяют разнообразные реагенты-регуляторы подавляющего и активирующего действия, а также регуляторы среды, что обеспечивает разделение сульфидов разных металлов.

Другой особенностью сульфидных руд является то, что наряду с основными полезными минералами они содержат почти всегда большое число весьма ценных химических элементов, ассоциированных с отдельными сульфидами. Кроме золота и других благородных металлов, сульфиды часто являются носителями многих редких и рассеянных элементов (кадмий, кобальт, галлий, индий, висмут, германий, селен, теллур и др.). Иногда эти элементы в стоимостном выражении оказываются даже более «весомыми», чем те основные сульфидные минералы, с которыми они ассоциированы. Но даже и в других случаях разработка технологии флотации сульфидных руд должна обязательно учитывать необходимость такого состава получаемых концентратов, который может наилучшим образом обеспечить комплексное использование минерального сырья как на стадии его флотационного обогащения, так и в процессе металлургической и химической переработки флотационных концентратов.

Учитывая высокие и близкие флотационные свойства сульфидных минералов и их резкие отличия в этом отношении от сопутствующих породных минералов, наиболее рациональной технологией флотационного обогащения (как с экономических и технологических позиций, так и с учетом высокой степени комплексного использования) является коллективная флотация всех сульфидов с последующей селекцией, обеспечивающей получение чистых по примесям и богатых по содержанию основного компонента мономинеральных (или монометаллических) концентратов. То обстоятельство, что подобная технология применяется еще далеко не везде, объясняется тем, что разделение коллективного концентрата на мономинеральные продукты (селекция коллективного концентрата) является во многих случаях довольно сложной проблемой и решена она еще не для всех минеральных комплексов.

Наконец, особенностью сульфидных руд, оказывающей значительное воздействие на их флотацию, является сильное влияние кислорода на флотационное поведение сульфидов и их последующее взаимодействие с собирателями и регуляторами.

Если незначительное окисление сульфидов необходимо для их успешной флотации, то более или менее значительное окисление вызывает осложнения в технологии и снижает эффективность флотации. Здесь существенным является не только ухудшение первоначальных флотационных свойств сульфида в результате его окисления (повышение гидратируемости поверхности), но и обогащение жидкой фазы пульпы многими разнообразными по составу и влиянию на флотационный процесс ионами. Это обстоятельство осложняется тем, что различные сульфиды окисляются к тому же с различной скоростью, а результаты их окисления находятся в тесной зависимости от концентрации кислорода, растворенного в жидкой фазе пульпы. Наиболее быстро окисляются, как правило, халькозин, галенит, пирит и пирротин; медленнее — цинковая обманка, борнит, халькопирит и арсенопирит. Замечено, что устойчивость сульфидов к окислению возрастает с повышением энергии их кристаллических решеток.

Кроме того, окисляемость сульфидов связана с относительным пространственным расположением в кристаллической решетке атомов металла и серы и доступностью последней действию кислорода.

В ряде случаев эти особенности отдельных сульфидов можно эффективно использовать для облегчения их разделения за счет преимущественного окисления одних сульфидов по сравнению с другими. Так, например, в отдельных случаях может быть рекомендовано предварительное перед флотацией воздействие кислорода (аэрация, или накислоороживание пульпы) для улучшения разделения медных и железных сульфидов при флотации медных и медно-цинковых пирротинсодержащих руд.

С целью предотвращения потерь сульфидов от переизмельчения считают целесообразным осуществление предварительной флотации при грубом помоле и значительном содержании слюсков сульфидов цветных металлов с породными минералами и железными сульфидами, а затем, после доизмельчения продуктов флотации и полного раскрытия минералов, проводят окончательную флотацию с получением богатых концентратов при высоком извлечении. Подобная технология получила наименование стадийной флотации.

Флотацию сульфидных руд чаще всего проводят в щелочной среде, обеспечивающей наилучшие условия для воздействия на минералы собирателей и препятствующей переходу в пенные продукты железных сульфидов, снижающих содержание цветных металлов в соответствующих концентратах. Для создания щелочной среды обычно применяют известь (в количествах от нескольких десятых кг/т до 2 кг/т). В цикле свинцовой флотации ввиду подавляющего действия извести на галенит рациональнее применять соду. Сульфидные минералы флотируют легко, для их флотации повсеместно применяют сульфидриль-

ные собиратели, особенно ксантогенаты (в среднем 30—100 г/т) и аэрофлоты (или сочетания сульфгидрильных собирателей). В СССР из числа сульфгидрильных собирателей чаще всего применяют бутиловый ксантогенат, хотя для четкой селекции более эффективны реагенты с меньшей собирательной силой. При флотации при крупном измельчении дополнительно к сульфгидрильным собирателям целесообразно применять углеводородные масла и другие аполярные реагенты. В качестве пенообразователей широко используют различные реагенты спиртового характера (30—70 г/т).

§ 1. ФЛОТАЦИЯ МЕДНЫХ И МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

В состав медных руд входят в разных соотношениях различные медные сульфиды: халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , борнит Cu_3FeS_3 или $\text{Cu}_2\text{S} \times \text{CuFeS}_2$, ковеллин CuS и некоторые другие, промышленное значение которых невелико. Постоянным спутником медных сульфидов является пирит, реже пирротин. В качестве нерудных минералов обычно присутствуют кварц, силикаты, серицит, барит и другие минералы. Все медные сульфиды хорошо флотируют ксантогенатами при pH от 6 до 12. При более низких значениях pH вместо ксантогенатов целесообразнее применять аэрофлоты. Для разделения сульфидов меди от пирита применяют известь, осуществляя процесс флотации при pH около 12. Если кроме медных сульфидов необходимо сфлотировать молибденит, для депрессии пирита используют щелочность при pH не более 11—11,6 и в этом случае иногда применяют известь с небольшим количеством цианида.

Для понимания всех условий флотации медных руд необходимо знать флотационные свойства основных медных и железных сульфидов.

Пирит FeS_2 является наиболее распространенным сульфидным минералом (46,6 % Fe, 53,4 % S, твердость 6, плотность 5 г/см³). Ценность пирита определяется высоким содержанием в нем серы, используемой для производства серной кислоты, а также и тем, что во многих случаях пирит содержит золото, серебро, медь, кобальт, никель, присутствующие в нем в виде тонких включений, изоморфных примесей, твердого раствора.

В решетке пирита сера расположена так, что она легко доступна для кислорода, что объясняет его быструю окисляемость, особенно в присутствии воды. В процессе измельчения пирит поглощает из воды большое количество кислорода, образуя хорошо растворимые в воде соединения (например, ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-}). Слабоокисленный пирит является одним из наиболее легко флотируемых сульфидов. Его можно флотировать сульфгидрильными и многими оксигидрильными собирателями. (мыла, карбоновые кислоты и др.).

Ксантогенаты весьма прочно закрепляются на поверхности пирита и могут быть удалены с его поверхности лишь ионами гидроксила; с этим связано важнейшее свойство пирита: активная флотация в кислой среде и эффективное подавление в щелочной среде. При достаточно сильном окислении пирита в щелочной среде на его поверхности образуется гидрат окиси железа, резко гидрофилизующий поверхность пирита и неспособный к взаимодействию с собирателями. Особенно активное окисление пирита происходит в щелочной среде.

Высокая устойчивость гидрата окиси железа, объясняющая способность гидроксильных ионов активно вытеснять с поверхности пирита анионы ксантогената, связана с весьма высокой физико-химической устойчивостью $\text{Fe}(\text{OH})_3$, произведение растворимости которого чрезмерно низко и составляет $3,8 \cdot 10^{-36}$. Подавляющее действие щелочей на пирит связано с гидроксильными ионами. Что касается извести, то ее подавляющее действие усиливается еще и катионами кальция. Последние с продуктами окисления сульфидов образуют в приповерхностном слое минерала труднорастворимые пленки, препятствующие доступу собирателя.

Установлено защитное действие аммониевых соединений по отношению к пириту, подавляемому известью. Весьма сильно подавляет пирит едкий натр, но ввиду его высокой стоимости он применяется относительно редко.

Весьма специфично подавляющее действие соды; последняя, как известно, при растворении в воде образует кроме гидроксильных ионов еще и ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Между тем карбонатный и гидрокарбонатный анионы способны восстанавливать флотлируемость подавленного щелочью пирита. Под действием карбонатного и гидрокарбонатного ионов гидроокиси могут переходить в соответствующие карбонаты, параметр кристаллических решеток которых может значительно отличаться от параметров решетки самого минерала. В этом случае пленки гидроокиси, переходя в карбонатные пленки, должны отслаиваться от минерала, обнажая его первоначальные негидрофилизированные грани, способные закреплять собиратель. Именно все это и происходит с пиритом, если он подавляется содой (анионы CO_3^{2-} и HCO_3^- таким образом препятствуют подавляющему действию гидроксильных ионов). Этим объясняется, почему подавляющее действие соды на пирит слабее, чем других щелочей. Важно еще и то, что сода как щелочь слабее извести и едкого натра. При высокой концентрации сода заметно подавляет пирит. Цианид, насыщая пульпу ионами гидроксила и ионами CN^- , является эффективным подавителем пирита, особенно если необходимо подавлять пирит активированной медью и тем воспрепятствовать его переходу в медный концентрат. В этих случаях целесообразно применение извести и цианида совместно.

Для восстановления флотуемости подавленного пирита наиболее эффективным является применение кислой среды (кислота снимает с пирита пленку гидроокиси железа) или флотация в содовой среде. Активация пирита достигается в некоторых случаях применением небольших количеств сернистого натрия или повышенных количеств собирателя. Однако эффективность указанных методов достигается лишь в тех случаях, если подавление пирита щелочами было осуществлено при сравнительно умеренных количествах последних.

Пирротин $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ имеет переменный состав, твердость 3, по своим свойствам близок к пириту. Также может содержать золото и серебро в состоянии высокой дисперсности. Наиболее характерно для пирротина в медно-никелевых рудах содержание никеля, кобальта, металлов платиновой группы и меди. Склонен к переходу в шламы и к сильному окислению, которое увеличивается с повышением в пирротине содержания серы.

При флотации медных пирротинсодержащих руд медные минералы не флотируют до тех пор, пока пирротин, являющийся сильным поглотителем кислорода, не окислится в достаточной степени, и в жидкой фазе пульпы не появится свободный кислород. Ввиду этого аэрация пульпы при флотации пирротинсодержащих руд может привести к достаточно полному подавлению пирротина и созданию благоприятных условий для флотации медных сульфидов.

Пирротин способен активироваться медью и эффективно флотировать в кислой среде. В ряде случаев пирротин обладает высокой магнитной проницаемостью, что открывает возможность рационального сочетания флотации с магнитной сепарацией.

Халькозин Cu_2S (79,83 % Cu, 20,17 % S, твердость 2—3, плотность 5,5 г/см³). Сульфид меди вторичного, иногда первичного происхождения, наиболее богатый медью сульфид; весьма склонен к переизмельчению. Возможные примеси: серебро, железо, кобальт, никель, мышьяк, золото; очень быстро окисляется, насыщая пульпу ионами меди, часто осложняющими селекцию медных и цинкового, а также свинцового и цинкового минералов, пирита и других сульфидов. Хорошо флотируется ксантогенатами и другими собирателями — анионными и катионными. Едкий натр и цианид подавляют халькозин в области повышенных расходов. В случае подавления цианидом необходимо в продолжении всей флотации иметь в пульпе свободные ионы CN^- , так как непрерывно выделяемые при окислении Cu_2S ионы меди будут связывать ионы цианида и препятствовать осуществлению ими их подавляющего действия. Сильными депрессорами Cu_2S являются гипосульфит и сульфит, ферро- и феррицианиды, сернистый натрий и хромпик (при повышенных расходах). Известь при значительных расходах может подавлять халькозин.

Халькопирит, медный колчедан, CuFeS_2 (34,5 % Cu , твердость 2—4, плотность 4,2 г/см³) наряду с халькозином является важнейшим промышленным минералом меди, главным образом первичного происхождения. Содержит нередко золото и серебро, а иногда и таллий. Относительно устойчив к окислению, но склонен к переизмельчению. В нейтральной и слабощелочной среде он остается долгое время гидрофобным, при pH 10 заметно окисляется. При окислении в слабокислой среде при pH 6 в раствор переходят ионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , полиионаты отсутствуют. В щелочной среде при pH 10—11 образуются ионы SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; ионы тяжелых металлов отсутствуют. При длительном окислении CuFeS_2 он покрывается пленками гидроокислов железа. Слабоокисленный CuFeS_2 легко флотирует с анионными собирателями, цианид может полностью подавить халькопирит (что связано с резкой гидрофилизацией его поверхности ввиду окисления атомов железа и неустойчивостью ксантогенатов меди в цианистых растворах) даже при наличии на его поверхности адсорбционного слоя собирателя. Эти особенности халькопирита позволяют осуществлять четкую селекцию коллективного медно-свинцового концентрата с переводом в пенный продукт свинцовых минералов. Известь подавляет халькопирит, но при заметно более высоких расходах, чем необходимо для подавления пирита, что позволяет разделить эти два минерала друг от друга. Хроматы не подавляют халькопирит, что обеспечивает селекцию медно-свинцовых концентратов с применением этих регуляторов и переводом свинцовых минералов в камерный продукт.

Борнит Cu_3FeS_3 , содержит 55,5 % меди, твердость 3, плотность 5,1 г/см³. Большею частью борнит является вторичным сульфидом. Сравнительно устойчив к окислению. По своим флотационным свойствам борнит занимает промежуточное положение между халькозином и халькопиритом, уступая несколько халькозину.

Ковеллин CuS , содержит 64,4 % Cu , твердость 1—2, плотность 4,5 г/см³. Весьма хрупок и мягок (особенно сажистый ковеллин) и потому чрезвычайно легко переходит в шламы. По своей флотлируемости уступает халькопириту.

По своему составу медные сульфидные руды могут быть разделены на два типа: сплошные сульфидные и крапленые.

Вкрапленные руды имеют наибольшее промышленное значение. Их обычно подразделяют на медно-порфировые руды и медистые песчаники. В медно-порфировых рудах содержатся в качестве основных рудных минералов халькопирит и пирит. Их важной особенностью является часто содержание ценных сопутствующих компонентов — молибдена и золота. Для медистых песчаников характерно невысокое содер-

жание пирита, а в качестве медьсодержащих минералов они содержат халькозин и борнит, что облегчает получение из них богатых медных концентратов (до 40—50 % меди и выше). Ввиду незначительного содержания пирита во вкрапленных рудах его, как правило, в самостоятельный концентрат не выделяют.

Для вкрапленных руд типа медистых песчаников характерна топкая вкрапленность сульфидов меди и пирита, причем нередко вкрапленность носит агрегатный характер, при котором пирит и медные сульфиды тесно сращены друг с другом в сравнительно крупные агрегаты, вкрапленные в породу. При такой «агрегатной» вкрапленности особенно целесообразны схемы стадияльной флотации. При этом доизмельчению подвергают черновой концентрат или промпродукты или то и другое (раздельно). В этих случаях измельчение перед I стадией флотации составляет обычно 50—65 % — 74 мкм, а перед II стадией — до 85—95 %. Флотация вкрапленных руд ведется с применением обычных сульфидрильных собирателей и пенообразователей. Если в I стадии флотации содержится значительное количество крупнозернистых частиц и сростков сульфидов с породой, большой эффект дает применение наряду с сульфидрильными собирателями еще и дополнительных аполярных реагентов (как это показывает практика работы Джезказганской фабрики, флотирующей руду типа медных песчаников по схеме раздельной флотации песков и шламов).

Основную и контрольную флотацию осуществляют в слабощелочной среде. При значительном содержании шламов практикуется применение жидкого стекла и КМЦ. Иногда применяют сернистый натрий для уменьшения поглощения шламами собирателя. В качестве собирателей используют ксантогенаты, дитиофосфаты (аэрофлоты) или их сочетания при расходе 60—120 г/т. Пенообразователи (главным образом спирты различного состава, с органическими радикалами различной структуры) применяют в количестве 50—80 г/т. При флотации медно-порфириновых руд, содержащих промышленное количество молибденита, сначала ведут коллективную медно-молибденовую флотацию. Для создания щелочной среды и подавления пирита применяется известь в количестве нескольких килограммов на 1 т руды. Кроме сульфидрильных собирателей и пенообразователей используют небольшие добавки (10—20 г/т) аполярного собирателя (керосин или другие углеводороды) для создания условий полной флотации молибденита. Медно-молибденовый концентрат подвергают селекции по одному из следующих методов.

1. Обработка медно-молибденового концентрата сернистым натром (5—20 кг/т коллективного концентрата). При этом достигается подавление сульфидов меди и других сульфидов, а молибденит может быть отделен от них флотацией с аполярными (углеводородными) собирателями.

2. Окислительная пропарка медно-молибденового концентрата с известью. При этом халькопирит и пирит лишаются своих адсорбционных (например, ксантогенатных) покрытий, окисляются и сорбируют подавляющие их ионы кальция. Температура пропарки 80 °С. После сгущения для вывода избытка извести производят флотацию молибденита с многократными перечистками — с добавлением сернистого натра и при повышенной температуре (например, 60 °С).

В других случаях медно-молибденовый концентрат подвергается пропарке с сернистым натром.

Молибденовая флотация осуществляется после подавления медных и других сульфидов, с применением аполярных собирателей. Для подавления минералов пустой породы в цикле молибденовой флотации используют жидкое стекло.

3. Применение цианида (до 0,5 кг/т), иногда с цинковым купоросом — для подавления медных сульфидов и пирита.

4. Использование феррицианида натрия (до 1,5 кг/т коллективного концентрата) для подавления сульфидов меди и пирита.

5. Применение смеси P_2S_5 и едкого натра (при взаимодействии которых образуются анноны S^{2-} и PO_4^{3-}).

6. Подавление молибденита декстрином. Камерный продукт обезвоживают и подвергают селективному обжигу (сульфиды теряют способность к флотации, а молибденит сохраняет ее), после чего производят флотацию молибденита.

На отечественных предприятиях преимущественное применение получили 1-й и 2-й методы разделения медно-молибденового концентрата.

Примерами флотации медно-порфировых руд с выделением медного и молибденового концентратов являются в СССР Алмалыкская и Балхашская обогатительные фабрики.

Сплошные сульфидные руды обычно содержат до 65—85 % сульфидов и имеют ряд особенностей, осложняющих их обогащение. Так, ввиду относительной близости флотационных свойств сульфидов меди и легко активирующегося ионами меди пирита их разделение представляет трудности. Вкрапленность сульфидов (особенно из зоны вторичного обогащения) весьма тонкая. Основная проблема при флотации таких руд состоит в получении кондиционных медного и пиритного концентратов. Флотация может быть осуществлена по двум принципиально различным схемам — прямой селективной флотации, или коллективной флотации с последующим разделением коллективного медно-пиритного концентрата на медный и пиритный.

Прямая селективная флотация осуществляется в сильнощелочной среде (pH12), с загрузкой извести в количестве 5—8 кг/т, что обеспечивает эффективное подавление пирита и перевод его в хвосты. (Если содержание пустой породы не превышает 10—15 %, то хвосты медной флотации представляют готовый пиритный концентрат и разделения пирита и породы не

требуется). При этом ввиду характерного для сплошных сульфидных руд тонкого срастания части медных сульфидов и пирита считается целесообразным проведение медной флотации при сравнительно крупном измельчении. Хвосты медной флотации затем доизмельчают и флотируют при $pH \approx 12$ с целью доизвлечения из них меди. Для получения пиритного концентрата из хвостов (после доизвлечения меди) вводят реагенты, снижающие их щелочность до $pH 7 \div 9$ и флотируют пирит, применяя повышенный расход бутилового ксантогената. Снижение pH до указанного предела может быть осуществлено различными методами: добавлением в пульпу серной кислоты, перемешиванием с содой, сгущением с добавлением свежей воды с целью выведения избытка извести, добавлением 4—6 кг/т сернокислого железа, пропусканием через пульпу 6—9 м³ дымовых газов металлургических заводов на 1 м³ жидкой фазы. Все эти приемы направлены на снижение щелочности пульпы наиболее приемлемыми в технологическом и экономическом отношении средствами, выведение из процесса избыточной извести и создание наиболее благоприятных условий для флотации пирита. Выбор того или иного приема определяется местными условиями и особенностями обогащаемой руды.

Недостатками метода прямой селективной флотации является необходимость операции снижения щелочности перед флотацией пирита.

Коллективная флотация с последующей селекцией коллективного концентрата. Этот метод свободный от указанного недостатка, предусматривает грубое измельчение, освобождающее сульфиды от пустой породы, и коллективную флотацию медных сульфидов и пирита при $pH \approx 7 \div 9$. После доизмельчения коллективного концентрата его подвергают селекции при $pH \approx 12$, загружая достаточное количество извести для подавления пирита. В результате получают медный концентрат в качестве пенного, а пиритный — в качестве камерного продукта.

§ 2. ФЛОТАЦИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

К числу этих руд традиционно относят руды, содержащие в качестве ценных минералов главным образом галенит и цинковую обманку. Однако терминологически, строго говоря, к числу полуметаллических руд следовало бы относить все руды, где в промышленных количествах содержатся по крайней мере два полезных минерала, каждый из которых представляет какой-либо один металл. Мы придерживаемся сложившейся традиции и рассматриваем в качестве полиметаллических свинцово-цинковые руды. Основной задачей здесь является получение из руды двух концентратов: свинцового и цинкового. Если в этих рудах, однако, имеются еще в достаточном количестве медные

сульфиды и пирит, технология должна предусматривать также получение еще медного и пиритного концентратов. В некоторых полиметаллических рудах содержится значительное количество барита, который выделяют в самостоятельный концентрат после флотации всех сульфидов. Так как флотационные свойства медных и железных сульфидов уже рассмотрены, остановимся на галените и сфалерите.

Галенит (свинцовый блеск) PbS , содержит 86,6 % Pb , плотность 7,5 г/см³, твердость 2,5. Является самым важным промышленным минералом свинца. Весьма эффективно флотируется сульфидрильными собирателями. Оксигидрильные собиратели также флотируют галенит, но ввиду малой селективности их не применяют. Сильно окисленный галенит легко флотирует после сульфидизации. Цианиды и цинковые соли не подавляют галенит, а медные — не активируют его, хотя иногда встречаются исключения. Флотация протекает успешно при рН9. Известь подавляет галенит, ввиду чего в свинцовой флотации ей предпочитают соду. Галенит легко переизмельчается.

Сфалерит (цинковая обманка) ZnS (67,1 % Zn , плотность 4,1 г/см³, твердость 3—4). Основной промышленный минерал цинка.

Почти всегда встречается с галенитом и пиритом, часто — с медными сульфидами. Особенностью цинковой обманки является постоянное присутствие в ней значительных количеств железа, большая часть которого входит в ее кристаллическую решетку. Содержание железа изменяет цвет сфалерита от белого, бесцветного (безжелезистая разновидность называется клей-офаном) до желтых, коричневых и темных железистых разновидностей (марматит), содержащих до 20 % железа. При максимальном содержании железа (26 %) минерал называют кристофитом. Железо в сфалерите иногда присутствует в виде мельчайших включений пирротина, а медь — халькопирита. Почти всегда сфалерит содержит в качестве изоморфной примеси кадмий (до 2,5 %), ввиду чего цинковые концентраты являются основным источником получения этого металла. Кроме того, в сфалерите почти всегда содержатся индий и галлий, таллий, что повышает ценность цинковых концентратов.

Важными особенностями сфалерита является его значительное подавление цианидами (и особенно цианидами совместно с цинковым купоросом), сульфитом и гипосульфитом, а также в ряде случаев сернистым натрием. Каждое из указанных соединений (особенно цианиды) лежит в основе тех или иных методов селекции свинцового блеска и цинковой обманки, широко используемых в промышленности. В основе селективной флотации медно-цинковых руд также лежит подавление цинковой обманки цианидом и другими подавителями. Осложняющим обстоятельством при этом является подавляющее действие цианидов и на медные сульфиды, которое тем сильнее, чем ниже

в них содержание меди. Цианиды способны подавлять ZnS и в тех случаях, когда после флотации поверхность минерала покрыта плотным слоем ксантогената, что позволяет осуществлять с их помощью селекцию коллективных медно-цинковых концентратов. Не менее важным для практики флотации свинцово-цинковых и медно-цинковых руд является весьма сильная активация цинковой обманки даже очень малыми количествами ионов меди (они активируют ZnS даже после ее глубокого подавления). Способность ZnS активироваться медью является весьма ценной и ее широко используют в практике флотации свинцово-цинковых руд, но при флотации медно-цинковых руд, когда ионы меди, образующиеся при окислении медных сульфидов, активируют подавленную цинковую обманку, наступает нарушение селективности меди и цинка, и цинковая обманка переходит в медный концентрат.

Свинцово-цинковые руды в качестве главных полезных минералов содержат свинцовый блеск и цинковую обманку и в результате их флотации выделяют два концентрата — свинцовый и цинковый. Кроме этих двух минералов руды содержат в том или ином количестве пирит, пирротин и некоторое количество медных сульфидов, а также в ряде случаев барит. Барит флотируют после флотации всех сульфидов, применяя оксигидрильные собиратели. Если медь содержится в руде в количестве, оправдывающем выделение ее в самостоятельный концентрат, то и в этих случаях целесообразно сначала концентрировать медные сульфиды в свинцовом концентрате, а затем производить селекцию свинцово-медного концентрата или путем подавления галенита хромпиком и выделения меди и пирита в пенный продукт, или применяя подавление медных сульфидов и пирита цианидом, флотировать галенит. Особенно легко селекция осуществляется, если медные сульфиды в основном представлены халькопиритом. Многие зависят от тонкости взаимного прораствания медных и цинкового сульфидов. Если содержание пирита и медных сульфидов не столь значительно, чтобы было рационально выделять их в самостоятельные концентраты, то обычно считают оптимальным создание условий для перехода пирита и медных сульфидов в свинцовый концентрат, откуда извлечение меди в процессе металлургической переработки свинцовых концентратов выделяется с меньшими осложнениями, чем в иных случаях. Пирит в свинцовом концентрате не считается вредной примесью, тем более что он нередко содержит ассоциированное с ним золото и серебро, которые можно полно извлечь при металлургической переработке свинцового концентрата. При наличии в руде свободного золота его стремятся выделить на аппаратах гравитационного обогащения (отсадочные машины, шлюзы, ловушки); последние используют и на флотационных фабриках, обогащающих медные руды, имеющие свободное золото.

При флотации свинцово-цинковых руд, а также медно-свинцово-цинковых могут быть применены как схемы прямой селективной флотации, так и коллективной флотации всех сульфидов с последующей селекцией коллективного концентрата на монометаллические концентраты. Могут быть и промежуточные варианты, а также схемы, предусматривающие и стадийную флотацию.

Высокая природная флотируемость галенита и более низкое (как правило) его содержание в руде по сравнению с цинковой обманкой объясняют, почему на практике при прямой селекции стремятся в первую очередь флотировать свинцовый блеск при подавлении цинковой обманки. К числу наиболее известных методов прямой селективной флотации свинцово-цинковых руд можно отнести следующие:

1. Метод Шеридана-Гризволда, основанный на подавлении цинковой обманки цианидом (или цианидом совместно с цинковым купоросом) в щелочной среде (ввиду заметного подавляющего действия извести на галенит в свинцовой флотации вместо извести предпочитают соду), первоначальной флотации свинца, последующей активации подавленной ZnS медным купоросом и флотации цинка в щелочной среде, обеспечивающей подавление пирита в присутствии извести. Данный метод является классическим и наиболее широко применяемым, поскольку в большинстве случаев достигаются высокие показатели селективности свинца и цинка. Его введение в практику в 20-х годах нашего столетия положило начало селективной флотации вообще.

К числу недостатков данного метода следует отнести потери свободного золота (растворяемого цианидом и подавленным им), токсичность цианида и трудности, связанные с обеспечением перехода медных сульфидов в свинцовый концентрат, так как эти минералы (особенно $CuFeS_2$) в известной степени подавляются цианидом. Для снижения потерь золота практикуют введение в пульпу порошкообразного древесного активированного угля, поглощающего золото из раствора и флотирующего в свинцовый концентрат. Обычные расходы реагентов: цианида 0,04—0,2 кг/т, медного купороса 0,4—0,8 кг/т, ксантогенатов 20—40 г/т в свинцовой и 50—60 г/т в цинковой флотации, цинкового купороса 0,12—0,5 кг/т, извести 1—4 кг/т, пенообразователей до 100 г/т (суммарно). Вместо ксантогенатов могут быть применены аэрофлоты. В редких случаях вместо цианида и цинкового купороса может быть применен один цинковый купорос (когда в руде содержится малоактивная ZnS).

2. Метод Палланча, основанный на применении в качестве подавителя цинковой обманки сульфита натрия Na_2SO_3 , гипосульфита ($Na_2S_2O_3$), сернистого газа (по патенту Бредфорда),—во всех случаях совместно с цинковым купоросом. Этому методу не присущи недостатки, отмеченные для метода

Шеридана — Гризволда, но он применим далеко не для всех видов свинцово-цинковых руд.

3. Метод Гелльстранда, основанный на применении для подавления цинкового сульфида сернистого натрия. Этот метод имеет ограниченную применимость.

В последнее время все более широкое применение находят методы коллективной флотации полиметаллических руд, с последующей селекцией коллективного концентрата. Эти методы обладают большими экономическими преимуществами, тем большими, чем ниже содержание полезных компонентов в руде (понижение содержания полезных компонентов по мере выработки богатых руд и общего возрастания объемов добычи и обогащения является естественным и неизбежным). При коллективной флотации можно без опасения за результаты селекции вести операцию основной флотации при достаточно больших расходах собирателя, обеспечивающих полный перевод в пенный продукт всех полезных компонентов и в конечном счете достижение их высокого извлечения в одноименные концентраты и получения бедных отвальных хвостов при относительно крупном помоле руды. В случае возможности получить уже при весьма крупном измельчении руды сростки сульфидов и свободные зерна основной части пустой породы экономически выгодным может оказаться применение в начале процесса операции обогащения руды в тяжелых суспензиях для вывода в отвал основной массы пустой породы. Все дальнейшие операции (доизмельчение коллективного концентрата и других продуктов, селекция коллективного концентрата и др.) производят применительно лишь к коллективному концентрату, что позволяет получить значительное сокращение количества флотационных камер, расхода реагента, энергии. Проблема комплексного использования сырья решается наилучшим образом в случае схемы с коллективной флотацией.

К числу методов коллективной флотации с последующей селекцией можно отнести:

1. Метод селекции коллективного концентрата с применением реагентов, селективно подавляющих ZnS и PbS . При подавлении цинка цианидом метод практически не отличается от уже рассмотренного метода Шеридана — Гризволда. Для устранения отрицательного влияния на селекцию свободного собирателя в коллективном концентрате последний иногда подвергают сгущению и фильтрации или используют активированный древесный уголь для поглощения избытка реагента.

2. Селективное разделение коллективного концентрата по методу А. С. Конева и Л. Б. Дебрина, основанному на обработке коллективного концентрата раствором сернистого натра, десорбирующего с поверхности сульфидных частиц собиратель, переходящий в жидкую

фазу, откуда он может быть выведен из процесса вместе с десорбентом фильтрацией (или декантацией и сгущением). Метод обеспечивает полную десорбцию собирателей практически любого класса. После десорбции собирателя и вывода из процесса последнего вместе со свободным сернистым натром разделение коллективного концентрата производят одним из известных методов селекции $PbS - ZnS$ с учетом присутствия в нем сульфидов меди и пирита. Применение метода показало его большие преимущества, указанные выше. К числу недостатков метода относится необходимость осуществления промывки и удаления десорбированного собирателя и свободного Na_2S , а также возможность при понижении концентрации Na_2S в процессе промывки перехода части десорбированного собирателя на минеральные частицы, что может привести к нарушению селекции.

Селекция свинцово-медных концентратов является операцией, встречающейся в практике флотации свинцово-цинковых руд, если в них содержится достаточное количество меди. Как уже указано, независимо от содержания меди стремятся сконцентрировать медные минералы в свинцовом концентрате, а при относительно высоком содержании меди ведут селекцию свинцово-медного концентрата. При этом возможно применение следующих методов:

1) подавление медных сульфидов цианидом и флотация галенита (камерный продукт при этом является медным концентратом). Особенно эффективно применение совместно с цианидом сульфита натрия. В случае высокого содержания меди, особенно представленной вторичными медными сульфидами, рационально применение для подавления медных минералов цианида и цинкового купороса в соотношении, отвечающем образованию $K_2Zn(CN)_4$ (при $pH\ 9,5 \div 10,5$ с добавлением соды);

2) подавление галенита хромпиком и флотация медных сульфидов. Однако этот метод эффективен лишь тогда, когда медь представлена первичными сульфидами.

Перед применением обоих методов иногда целесообразно использовать десорбцию собирателя сернистым натром.

Цианидный метод более универсален, чем хромпиковый, но ему присущи все недостатки и преимущества метода Шеридана — Гризволда. В случаях преобладания меди в свинцово-медном концентрате обычно стремятся применять цианидный, а в случае преобладания свинца — хромпиковый метод. Весьма эффективным является метод А. С. Конева и К. Г. Бакинова, основанный на подавлении галенита (в том числе активированного медью и не поддающегося подавлению хромпиком) сочетанием железного купороса и сульфит-ионов. Халькопирит при этом флотирует полностью.

§ 3. ФЛОТАЦИЯ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ И МЕДНО-ЦИНКОВО-ПИРИТНЫХ РУД

Вследствие указанных выше особенностей цинковой обманки, нивелирующих флотационные различия между ZnS и медными сульфидами, флотация медно-цинковых и медно-цинково-пиритных руд считается одной из самых сложных проблем во флотации сульфидных руд.

Многие медно-цинковые руды, к тому же, содержат промысленные количества железных сульфидов, что вызывает необходимость получения трех кондиционных концентратов (медного, цинкового и пиритного). Осложнения, которые при этом возникают, связаны с близостью флотационных свойств цинковой обманки и железных сульфидов: как те, так и другие легко можно подавить цианидом и активировать медью. Необходимость разделения меди и цинка при флотации диктуется значительными потерями цинка при отражательной плавке медных концентратов и осложнениями, связанными с необходимостью удаления меди из электролита перед электролизным выделением цинка при гидрометаллургической переработке цинковых концентратов. Получение медных концентратов чистых по цинку является более трудной задачей, чем выделение чистых по меди цинковых концентратов.

Для многих отечественных фабрик характерно присутствие в руде кроме медных сульфидов и цинковой обманки еще и железных сульфидов. Часто практикуют проведение сначала коллективной флотации всех сульфидов, а затем — селекции коллективного концентрата на медный, цинковый и пиритный. Ввиду характерной для подобных руд (как и для многих сульфидных руд) тонкой вкрапленности сульфидов и их взаимного прорастания распространение получили схемы стадийной флотации. Флотацию медно-цинковых руд обычно ведут при $pH\ 8,5 \div 9,5$, что обеспечивается введением извести, соды или едкого натра. Для подавления ZnS чаще всего используют цианид с цинковым купоросом (расходы $0,1\text{ кг/т}$ при $pH\ 9,5$). В редких случаях эффективен один цинковый купорос ($0,5\text{ кг/т}$ при $pH\ 9 \div 9,4$). В некоторых случаях эффективное подавление обеспечивается Na_2S (или Na_2S совместно с $ZnSO_4$). Достоинством этих реагентов по сравнению с цианидом является их меньшая токсичность и отсутствие потерь свободного золота за счет его растворения. Кроме того, сернистый натр осаждает поны меди, отрицательно влияющие на селекцию медных сульфидов и ZnS . Однако действие Na_2S слабее, чем цианида. Активное подавление сфалерита и пирита из медно-цинкового коллективного концентрата осуществляют также некоторыми перечисленными здесь подавителями в сочетании с сульфитом и железным купоросом. При флотации медно-цинковых руд применяют обычные сульфгидрильные собиратели и спиртовые пепеообра-

зователи. Известково-цианистый режим селекции меди и цинка обычно эффективнее содово-цианистого (при подавлении ZnS и пирита). Активацию подавленных цинковой обманки и пирита осуществляют медным купоросом, а их селекцию — подавлением пирита известью.

Медно-цинково-пиритные руды (особенно характерные для уральских руд) делят на сплошные сульфидные и вкрапленные. Высокая активация ZnS медью часто объясняет неудовлетворительность селекции меди и цинка при схеме прямой селективной флотации. На многих отечественных фабриках поэтому применяют коллективную флотацию сульфидов меди и цинка при подавлении пирита известью. Селекцию меди и цинка достигают обычно путем подавления сфалерита (и пирита, перешедшего частично в медно-цинковый концентрат) сочетаниями реагентов: цианида и цинкового купороса, сульфита и железного купороса в известковой среде; извести, сернистого натрия и железного купороса; цинкового купороса и сульфита в известковой среде; сульфита, сернистого натрия и цинкового купороса в известковой среде. Хвосты медной флотации после контакта с медным купоросом в известковой среде подвергают флотации для перевода сфалерита в пенный продукт. Хвосты же коллективной медно-цинковой флотации после активации пирита медным купоросом направляют на пиритную флотацию. При высоком содержании пирита в руде эти хвосты уже могут считаться пиритным концентратом. При невысоком содержании пирита в руде его рационально флотировать вместе с сульфидами меди и цинка. Если в медно-цинковых рудах преобладают вторичные сульфиды меди (например, Cu_2S и Cu_3FeS_3), то коллективный медно-цинковый концентрат разделяют, подавляя медные минералы феррицианидом (3—6 кг на 1 т концентрата) в содовой среде.

Сплошные колчеданные руды с высоким содержанием пирита, где медь представлена первичным халькопиритом, можно флотировать по схеме прямой селективной флотации с применением бесцианидных реагентных режимов. Вкрапленные медно-цинковые руды обогащают по схемам коллективно-селективной флотации.

§ 4. ФЛОТАЦИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Флотация медно-никелевых руд имеет весьма важное значение для СССР, располагающего месторождениями этих руд. Основной никельсодержащий минерал — пентландит ($FeNiS$). В сочетании с ним обычно присутствует халькопирит и никеленосный пирротин Fe_nS_{n+1} , где $n=6\div 21$. Содержание никеля в пентландите, где никель и железо изоморфно замещают друг друга, колеблется в пределах 10—42 %. Ввиду наличия в пирротине никеля этот минерал стараются перевести в никелевый

концентрат. Кроме меди, никеля и серы медно-никелевые руды содержат кобальт, селен, теллур. Высокие магнитные свойства пирротина делают целесообразным в ряде случаев применение магнитной сепарации в сочетании с флотацией. Следует иметь в виду, что магнитные свойства пирротина в одном и том же месторождении могут варьировать в широких пределах, а перевод пирротина в никелевый концентрат может оказаться нецелесообразным в тех случаях, когда он образует весьма тонкие сростания с халькопиритом. Пентландит по своим флотационным свойствам занимает промежуточное положение между халькопиритом и пирротином. На все эти сульфиды известие оказывает подавляющее действие, которое, однако, увеличивается в ряду халькопирит — пентландит — пирротин. Это обстоятельство могло бы быть использовано для селективного выделения из руды медного, никелевого и пирротинового концентратов, но четкому разделению сульфидов препятствует часто их тонкое прораствание. Для флотации медно-никелевых руд важной является способность пирротина и пентландита быстро окисляться, а также их способность активироваться солями меди. По этим причинам для усиления флотации малоактивного никеленосного пирротина его активируют медным купоросом. На некоторых фабриках используют различия в скорости флотации между халькопиритом и пентландитом и пирротином. При этом сначала флотируют халькопирит при малых расходах ксантогената и пенообразователя, не принимая мер для подавления пентландита и пирротина известием, а затем, после дополнительного введения собирателя и пенообразователя флотируют пентландит и пирротин. Однако в этих случаях не удается получить четкого разделения меди и никеля: в медный концентрат переходит немного никеля и извлекается лишь около 50 % меди. Остальная часть меди переходит в никелевый концентрат, который по своему составу правильнее считать медно-никелевым.

Характерное для медно-никелевых руд тонкое прораствание сульфидов меди и никеля и наличие никеленосного пирротина обычно не позволяют получать богатых никелевых концентратов, и содержание в них никеля редко превышает 10 %, в то время как медные концентраты удается получать с содержанием меди до 20—25 %.

Кроме указанной выше технологии, использующей различия в скорости флотации между CuFeS_2 и никельсодержащими сульфидами, практикуются другие технологические методы, основанные на первоначальной коллективной флотации всех сульфидов. Коллективную флотацию ведут при этом в слабощелочной среде ($\text{pH} 7,5 \div 9$), с загрузкой соды и добавлением небольшого количества медного купороса для активации пирротина. Селекцию коллективного медно-никелевого концентрата осуществляют в сильнощелочной среде ($\text{pH} 11 \div 12$), создаваемой из

вестью. На селекцию в некоторых случаях направляют не весь коллективный концентрат, а только его первую, наиболее богатую медью фракцию. При разделении медно-никелевого концентрата известью в пенный продукт переводят медь, а пентландит и пирротин подавляются известью. В описанном варианте технологии, так же как и в первом случае, извлечение меди в медный концентрат достигается на уровне примерно 50 %. Остальная часть меди остается в никелевом концентрате (камерный продукт), который по своему составу правильнее считать медно-никелевым. Учитывая сложность селекции медных и никелевых сульфидов, практикуется и третий вариант технологии, предусматривающий получение коллективного медно-никелевого концентрата без его последующего разделения. При этом условия коллективной флотации в этом варианте сходны с условиями получения коллективного концентрата по второму варианту.

В последние годы в практике флотации медно-никелевых руд хорошо зарекомендовало себя применение для подавления минералов пустой породы карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) в количестве 0,3—0,5 кг/т.

Нельзя не упомянуть о созданном в СССР и применяемом в промышленности с 1943 г. (И. Н. Масленицкий и Л. А. Кричевский) флотационном разделении продукта металлургического производства никеля и меди — медно-никелевого файнштейна, представляющего сплав сульфидов меди и никеля. Применявшееся ранее разделение этих сульфидов металлургическим путем отличалось тяжелыми условиями труда и было технически и экономически малосовершенным. Новая технология состоит в дроблении и измельчении застывшего файнштейна и последующей флотации в щелочной среде (едкий натр) ксантогенатом и пенообразователем. При этом сульфид меди флотируется в пенный продукт, а в камерном продукте концентрируется сульфид никеля. Повсеместное применение флотационного разделения медно-никелевого файнштейна является ярким примером успешного внедрения флотации в пирометаллургические процессы.

§ 5. ФЛОТАЦИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ И ВИСМУТОВЫХ РУД

Основным промышленным минералом в сульфидных молибденовых рудах является молибденит MoS_2 (60 % молибдена). Молибденит принадлежит к числу наиболее легко флотирующихся сульфидов, обладая высокой природной гидрофобностью. Он эффективно флотируется как с сульфгидрильными, так и с аполярными (керосин, углеводородные масла) собирателями. Ввиду того что молибдениту даже в собственно молибденовых рудах сопутствует некоторое количество пирита и сульфидов меди и других металлов во избежание загрязнения молибде-

нового концентрата последними предпочитают применять для флотации молибденита керосин и другие аполярные реагенты (совместно со спиртовыми пенообразователями) при расходе их до 0,5 кг/т. В некоторых случаях для обеспечения высокого извлечения молибдена в сочетании с аполярными собирателями используют добавки небольшого количества ксантогената. Хрупкость молибденита вызывает опасность его ошламования, ввиду чего схемы флотации предусматривают постепенное раскрытие его сростков с породой (стадийная флотация). Низкое содержание молибдена в рудах при диктуемом кондициями высоким содержанием его в концентратах приводит к необходимости многократных перечисток концентрата (6—7 и более перечистных операций). Ценность молибденовых руд определяется не только содержанием в нем молибдена, но и рассеянного элемента рения, ассоциированного обычно с молибденитом. В цикле основной молибденовой флотации обычно поддерживают щелочность на уровне $\text{pH} 8 \div 9$ с применением соды. В целях удаления из молибденовых концентратов сопутствующих молибдениту сульфидов применяют в качестве подавителей последних цианиды, известь, ферро- и феррицианиды и др.

В случаях, когда по тем или иным причинам не удастся получать в результате только флотационного обогащения кондиционные концентраты, флотационный продукт после окислительного обжига подвергают выщелачиванию с переводом молибдена в водорастворимый молибдат натрия, отделяют последний от нерастворимого осадка и высаживают молибден в виде молибдата кальция. Молибдат кальция используют в производстве легированных сталей.

Основным промышленным минералом висмутовых руд является сульфид висмута — висмутин Bi_2S_3 (81,8% висмута, плотность 6,5 г/см³, твердость 2). Висмутин хорошо флотируется сульфгидрильными собирателями в широком диапазоне pH. Аналогичные с висмутином флотационные свойства имеет самородный висмут и его другой сульфид козалит ($\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{PbS}$) (самородный висмут флотирует при $\text{pH} = 5,5 \div 6,5$). Бихромат калия и сульфат окиси железа позволяют разделить молибденит и висмутовые минералы с подавлением последних. Ввиду близости флотационных свойств висмутина и халькопирита их селекция затруднена. Из относительно бедных висмутсодержащих концентратов висмут может быть выщелочен соляной кислотой с последующей цементацией висмута.

§ 6. ФЛОТАЦИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И РТУТИ

Ввиду того что сульфиды мышьяка, сурьмы и ртути иногда встречаются совместно, целесообразно рассмотреть сначала индивидуальные свойства их важнейших сульфидов, а затем

методы селекции. Наиболее важным промышленным сульфидом мышьяка является арсенопирит FeAsS (содержит 46, % As); он легко флотируется с сульфидрильными собирателями. Ввиду того что арсенопириту всегда сопутствует пирит, важной проблемой является селекция этих сульфидов, тем более что их флотационные свойства очень близки. Основой некоторых методов селекции является отношение пирита и арсенопирита к окислению. Арсенопирит значительно более устойчив к окислению по сравнению с пиритом и при малых содержаниях кислорода в пульпе (например, 2,5 мг/л) арсенопирит еще не флотируется, в то время как пирит полностью переходит в пену. Арсенопирит подавляют известью, но глубина подавления определяется генезисом минерала. Селекция арсенопирита и пирита может быть осуществлена как из руды, так и из их коллективного концентрата применением извести: если до введения извести минералы проактивировать медным купоросом, то подавляющее действие на пирит становится значительно сильнее, чем на арсенопирит, и его можно перевести в пенный продукт.

Другой метод селекции основан на защитной по отношению к пириту функции аммонийных солей (например, хлористого аммония) в присутствии извести. При этом арсенопирит подавляется известью, а пирит флотируется.

В сурьмяных рудах ведущим минералом является антимонит Sb_2S_3 (содержит 71,4, % Sb), который достаточно полно флотируется сульфидрильными собирателями при условии предварительной активации солями тяжелых металлов (например, медным купоросом, азотнокислым свинцом и др.). Активация антимонита эффективна при $\text{pH} = 4 \div 7,4$. Цианиды подавляют антимонит. Без активации антимонит может флотироваться аполярными собирателями (например, углеводородами нефти, а также дисантогенидом).

В ртутных рудах ведущим минералом является киноварь HgS (86,2, % Hg), которая легко флотируется сульфидрильными собирателями, а в совершенно неокисленном состоянии — даже одним пенообразователем. Известь и цианид позволяют осуществить разделение киновари и пирита с подавлением последнего. При содержании в руде 0,25, % ртути и более руда может быть направлена в металлургический передел без обогащения. Доказана возможность флотации металлической ртути из продуктов металлургического производства (стужба). По своим флотационным свойствам металлическая ртуть аналогична самородному золоту и ее можно успешно флотировать сульфидрильными собирателями. Бутилксантогенат и эмульсия бутилксантогенида дают одинаковые результаты. Оптимальное извлечение достигают при $\text{pH} 5 \div 7$. Сернистый натр, известь, цианид, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) подавляют ртуть. Резкое снижение извлечения ртути происходит при уменьшении содержания кислорода в пульпе.

Нами совместно с другими авторами осуществлена в промышленном масштабе селекция киновари и антимонита из их коллективного концентрата, основанная на значительно более высокой окисляемости антимонита по сравнению с киноварью. Коллективный концентрат с этой целью обрабатывали перекисью водорода (наиболее эффективной селекцией была при применении перекиси водорода в сочетании с хромпиком).

Глава IV

ФЛОТАЦИЯ ОКИСЛЕННЫХ И СМЕШАННЫХ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ (МЕДЬ, СВИНЕЦ, ЦИНК)

Распространенность и промышленное значение окисленных руд цветных металлов невелики, особенно в сравнении с сульфидными рудами. Однако во многих месторождениях сульфидных руд почти всегда присутствует некоторое количество окисленных минералов цветных металлов, а иногда — целые зоны окисленных и смешанных руд. Встречаются и самостоятельные месторождения окисленных руд. По этим причинам флотация окисленных минералов цветных металлов (особенно меди, свинца и цинка) представляет практический интерес.

К числу наиболее важных для практики методов флотации окисленных минералов цветных металлов могут быть отнесены:

I. Флотация сульфидрильными собирателями после предварительной сульфидизации сернистым натром. С применением этого метода успешно извлекают: малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, характерные для медных окисленных и смешанных руд; церуссит PbCO_3 и англезит PbSO_4 , характерные для свинцовых окисленных и смешанных руд. Одним из авторов совместно с сотрудниками [5] показано, что флотационные свойства, способность к сульфидизации сернистым натром и эффективность флотации окисленных минералов свинца находятся в тесной зависимости от их кристаллохимических, структурных и энергетических характеристик. С этой точки зрения все окисленные минералы свинца могут быть разделены на три класса:

I. Легкосульфидизируемые и легкофлотируемые: церуссит PbCO_3 , вульфенит PbMoO_4 и англезит PbSO_4 .

II. Средне- и слабосульфидизируемые и флотируемые: пироморфит $\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$, миметезит $\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3]$ и отчасти бедантит (труднофлотируемый) $\text{PbFe}_3[(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{AsO}_4]$.

III. Плюмбоярозит $\text{PbFe}_6[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3]$, не поддающийся сульфидизации и не флотируемый ксантогенатом.

В той же работе предложен реализованный в промышленности метод флотации этого минерала, основанный на подходе

к нему, как железосодержащему минералу, который успешно флотируется специфическими для железных минералов реагентами-собираателями. Из окисленных цинковых минералов следует назвать смитсонит ZnCO_3 . Если для некоторых из перечисленных здесь окисленных свинцовых и медных минералов обычная сульфидизация оказывается вполне достаточной и обеспечивает полное извлечение этих минералов при их последующей флотации сульфгидрильными собирателями, то в случае цинкового окисленного минерала смитсонита эффективная флотация сульфгидрильными собирателями оказывается эффективной лишь при условии предварительной сульфидизации при температуре 50—60 °C и последующей активации медным купоросом. Видоизменением этого метода является сульфидизация смитсонита сернистым натром при обычной температуре и флотация катионными собирателями. Подобный метод может обеспечить также и флотацию силикатных минералов цинка.

Метод флотации окисленных руд цветных металлов, основанный на предварительной сульфидизации измельченной руды сернистым натром (или каким-либо другим водорастворимым сульфидом), с последующей флотацией сульфгидрильными собирателями и пенообразователями является наиболее типичным и распространенным. Этот метод даст наиболее приемлемые технологические показатели, если применяется для извлечения карбонатных минералов меди и карбонатных и сульфатных минералов свинца (он неприменим для обогащения руд, где цветные металлы представлены силикатными минералами меди и цинка).

Если руда содержит значительное количество первичных шламов и сильноожеелезненных пород, возрастают расходы реагентов и заметно снижаются технологические показатели.

Сульфидная пленка, образующаяся в результате сульфидизации на поверхности частиц окисленных минералов, способна быстро окислиться и не обладает высокой механической прочностью. Учитывая это, практикуют в ряде случаев дробную загрузку сульфидизатора в процессе. Общий расход сульфидизатора большей частью составляет несколько килограммов на 1 т руды и сильно зависит от характера руды, особенно от содержания в ней шламов, увеличивающих расход как сульфидизатора, так и собирателя. Расход ксантогената 100–200 г/т.

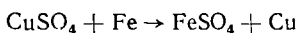
Экспериментальными исследованиями показано, что добавлением аммонийных солей при сульфидизации окисленных руд цветных металлов создаются благоприятные условия для упрочнения образующейся на поверхности окисленных минералов сульфидной пленки и ускоряется процесс ее образования.

При сульфидизации и флотации обычно поддерживают щелочную среду (при $\text{pH}=9$). В случае, если такая щелочность не обеспечивается принятым в процессе количеством сернистого натра, практикуют введение извести в операцию измельчения.

При флотации смешанных руд возможно два технологических варианта: а) первоначальная флотация сульфидов сульфгидрильными собирателями с последующей сульфидизацией хвостов сульфидной флотации и флотацией окисленных минералов цветных металлов; б) совместная флотация сульфидов и просульфидизированных окисленных минералов. Выбор оптимального варианта производят на основе испытаний.

2. Флотация окисленных минералов цветных металлов с применением оксигидрильных собирателей (мыла, карбоновые кислоты). Этот метод вследствие малой селективности действия оксигидрильных собирателей по отношению к окисленным рудам цветных металлов не получил широкого распространения.

3. Комбинированный флотационно-гидрометаллургический метод (метод В. Я. Мостовича). Его применяют для извлечения меди из весьма труднообогатимых окисленных и смешанных медных руд. При этом измельченную руду подвергают серно-кислотному выщелачиванию (например, при $\text{pH } 3,5 \div 4$ и температуре до 60°C , условия выщелачивания могут варьировать в зависимости от состава руды), в результате которого медь из окисленных минералов переходит в раствор. Растворенную медь затем цементируют измельченным и губчатым железом или чугуной стружкой.



и флотируют. Таким образом, метод В. Я. Мостовича¹ представляет сочетание гидрометаллургии с флотацией.

Выщелачивание меди производят в контактных чанах раствором серной кислоты с концентрацией $0,5\text{—}3,0\%$. Расход кислоты варьирует в широких пределах, в зависимости от минерального состава руды, увеличиваясь с повышением в руде содержания карбонатов кальция и магния. В среднем расход серной кислоты составляет $3\text{—}5$ кг на 1 кг выщелачиваемой меди. При пересчете на руду расход H_2SO_4 колеблется от нескольких килограммов до 40 кг и выше на 1 т руды. В случае обработки труднорастворимых упорных руд выщелачивание ведут при подогреве до $45\text{—}70^\circ\text{C}$. Остаточная концентрация серной кислоты не должна превышать $0,05\text{—}0,1\%$. Расход осадителя для цементации меди составляет $1,2\text{—}3,5$ кг на 1 кг извлеченной меди. Для флотации применяют реагенты, достаточно устойчивые в кислой среде, например крезиловый дитиофосфат, диксантогенид, крезол (в качестве пенообразователя). Расход собирателя составляет $80\text{—}200$ г/т. Кислотность пульпы при флотации отвечает значениям pH в пределах $4,5\text{—}4,7$. Осуществление процессов выщелачивания, цементации и флотации в сильноокислой среде требует применения аппаратуры в кисло-

¹ За рубежом этот метод известен под названием LPF (начальные буквы английских слов выщелачивание — осаждение — флотация), а в СССР ВЦФ (выщелачивание — цементация — флотация).

тоупорном исполнении. Экономическая эффективность метода В. Я. Мостовича зависит от расхода кислоты, осадителя, флотационных реагентов и содержания меди в руде. Метод В. Я. Мостовича обеспечивает высокое извлечение меди и благородных металлов в концентраты с содержанием меди до 30—40 %. Он может быть успешно применен для флотации как окисленных, так и смешанных медных руд.

4. Флотация окисленных цинковых минералов с применением катионных собирателей. Этот метод применяют для извлечения силикатных минералов цинка — каламина, виллемита и некоторых других. В качестве собирателей применяют (например, на обогатительных фабриках Италии) уксуснокислый амин, амин кокосового масла и др.

Глава V

ФЛОТАЦИЯ РУД С ПОЛЯРНЫМИ НЕСУЛЬФИДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

В группу полярных нессульфидных минералов входят соединения с щелочно-земельными катионами — кальцием, магнием, стронцием и барием. К ним относятся флюорит, апатит, фосфат, барит, повеллит, магнезит, доломит и др. Ионный характер связи в кристаллической решетке этих минералов обуславливает их высокую химическую активность по отношению к собирателям анионного типа и повышенную способность к гидратации. Ксантогенаты их не флотируют. Активными и малоизбирательными собирателями являются анионные собиратели с карбоксильной солидофильной группой (натриевые мыла, органические кислоты), а также с сульфогруппой (алкилсульфаты и др.). Выделение флотацией полезных минералов этой группы осуществляют с помощью специфических регуляторов флотации, неорганических и органических (силикат натрия, таннин, декстрин, крахмал и т. п.).

§ 1. ФЛОТАЦИЯ ФЛЮОРИТОВЫХ РУД

Флюорит CaF_2 имеет большое значение для химической промышленности (получение плавиковой кислоты и ее солей), цветной металлургии (приготовление криолита, необходимого при электролизе алюминия). В этих случаях требуемое содержание флюорита в концентрате достигает 95% и выше.

Флотационное разделение флюорита и силикатных минералов пустой породы и кварца не представляет труда. В этих случаях достаточно применение карбоксильных собирателей и подавателя типа силиката натрия. Гораздо сложнее выделение флюорита из карбонатных руд. Здесь требуется более сложный

реагентный режим. Для повышения избирательности флотации в последнем случае применяют смесь жидкого стекла с солями поливалентных металлов (например, нитрата алюминия), а также лигниносульфонаты, декстрины и им подобные органические реагенты-регуляторы.

Флотацию кварц-флюоритовых руд осуществляют по простой схеме, состоящей из основной, контрольной и перечистных операций. В тех случаях, когда в руде есть сульфидные минералы (чаще всего пирит), их выделяют в пенный продукт в первых камерах с помощью ксантогенатов, иногда после предварительной сульфидизации.

При обогащении барито-флюоритовых руд барит обычно вначале выделяют с помощью гравитационного обогащения (отсадкой), однако таким путем сера полностью не выделяется. Существует два варианта флотационного разделения барита и флюорита. В первом случае при содержании в руде барита 5—20, % флотируют флюорит с помощью жирных кислот, а барит подавляют различными реагентами — лигниносульфонатами, фтористым натрием, декстрином. Более богатые руды чаще обогащают, флотируя барит алкилсульфатами, при подавлении флюорита лимонной кислотой.

Обогатительные фабрики, перерабатывающие кальцито-флюоритовые руды, применяют подавление кальцита кислым жидким стеклом, сочетанием жидкого стекла с солями тяжелых металлов и кремнефтористого натрия, органическим подавителем.

При флотации флюоритовых руд применяется так называемое кондиционирование олеиновой кислоты, ее омыление в присутствии реагентов диспергаторов высокоповерхностно-активных веществ. Это позволяет повысить избирательность процесса и вести флотацию при пониженной температуре.

§ 2. ФЛОТАЦИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ РУД

Фосфорсодержащие руды представлены апатитовыми и фосфоритовыми рудами. В обоих случаях фосфор связан с минералом фторапатитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$, в котором часть фтора иногда замещается гидроксилом или хлором. В апатитовых рудах этот минерал представлен в чистом виде; в фосфоритовых рудах — в виде фосфатного вещества, в котором в апатите часть фосфора изоморфно замещена углеродом, а в решетку входит также гидроксил [22]. Фосфорсодержащие руды — источник получения минеральных удобрений, а также фосфора.

Флотация апатита. В апатите содержится P_2O_5 42,3 %, а в апатитовых концентратах 35—39,4 % (т. е. концентраты получают очень чистые). Основные месторождения сосредоточены на Кольском полуострове, где на двух обогатительных фабриках производственного объединения «Апатит» осуществляют флотацию апатита. В рудах также присутствуют нефелин, сфен,

эгирин, титаномагнетит и практически все компоненты руды являются полезными (нефелин — сырье для производства алюминия, соды, цемента; сфен — титана и т. п.). Но пока полностью используют лишь апатит и частично нефелин.

Флотацию апатита осуществляют с помощью смеси реагентов с карбоксильной полярной группой; применяют также реагенты с сульфо- и фосфорной группами. При флотации метаморфизованных, шламирующихся руд полезно добавление оксигетилированного алкилфенола (ОП-4). Жидкое стекло при небольших расходах активирует флотацию апатита, подавляя флотацию остальных минералов. Особенные трудности возникают при разделении апатита и кальцита или доломита. Флотацию последнего подавляют смесью жидкого стекла с солями поливалентных металлов, крахмалом, декстрином. Специфически действуют фосфорнокислые соли; в щелочной среде они подавляют флотацию карбонатов, в слабокислой — апатита.

Схемы и подробное описание обогатительных фабрик приведены в литературе [22, 42]. Из руд, содержащих около 17 % P_2O_5 , получают концентраты, содержащие 39,5 % P_2O_5 при технологическом извлечении 94—95 %.

Особой задачей является выделение нефелинового концентрата. Это осуществляется обратной флотацией жирнокислотным собирателем апатитовых хвостов, с переводом в пену так называемых темноцветных минералов. Перспективна прямая флотация нефелина.

Флотация фосфоритов. Фосфоритовые руды содержат кроме фосфатного вещества кварц, глаукоцит, кальцит, доломит.

Флотационное разделение фосфоритов от кварца не представляет особого труда, особенно если фосфаты содержатся в обломках ракушек (месторождения Прибалтики). Их прямую флотацию осуществляют собирателями анионного типа. Возможно также обратная флотация собирателями катионного типа. Несколько сложнее флотация фосфоритов месторождений платформенного типа. Их приходится предварительно подвергать промывке. Иногда для удаления глаукоцита целесообразна комбинированная схема. В ряде случаев весьма полезна комбинация флотации с обжигом, активирующим флотацию фосфатов и удаляющим карбонаты [21, 42].

Наибольшие трудности возникают при флотации карбонизированных руд (например, месторождений Каратау). Эта задача решена успешно на Каратауской фабрике применением стадийной схемы флотации. Вначале флотируют карбонаты в кислой среде ($pH=4,8-5,0$), создаваемой добавлением больших количеств фосфорной кислоты (6 кг/т). В качестве собирателя применяют синтетические жирные кислоты. Затем флотируют фосфатные минералы в щелочной среде, создаваемой добавлением соды. Из руды, содержащей 23 % P_2O_5 , получают 28 %-ным концентрат при извлечении P_2O_5 66—68 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бедрань Н. Г.* Флотационные машины для обогащения угля. М., Недра, 1968.
2. *Белоусов А. М., Бергер Г. С.* Обратное водоснабжение на обогатительных фабриках цветной металлургии. М., Недра, 1977.
3. *Бергер Г. С.* Об усилении аэрофлокуляции при флотации. — «Цветные металлы», 1964, № 2, с.
4. *Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К.* и др. Теория и технология флотации руд. М., Недра, 1980.
5. *Глембоцкий В. А.* Физико-химия флотационных процессов. М., Недра, 1980.
6. *Глембоцкий В. А., Дмитриева Г. М., Сорокин М. М.* Аполярные реагенты и их действие при флотации. М., Наука, 1968.
7. *Глембоцкий В. А., Заикин С. А.* Кондиционирование флотационных пульп. М., Недра, 1975.
8. *Глембоцкий В. А., Классен В. И.* Флотация. М., «Недра», 1973.
9. *Гнатюк П. П., Гурвич С. М.* Современное состояние и перспективы развития производства флотационных реагентов в СССР и за рубежом, НИТЭХИМ, вып. 6 (176). М., 1980.
10. *Гольман А. М.* Разделение и концентрирование растворов веществ методами флотаций. — В кн.: Итоги науки и техники. Обогащение полезных ископаемых, вып. 14, 1980, 83 с. (ВИНИТИ).
11. *Гольман А. М., Шрадер Э. А.* и др. О причинах электрофлотации осадков металлов без реагентов-собирателей. В кн.: Флотационные системы, процессы и аппараты при переработке минерального сырья, ИФЗ АН СССР, М., 1974.
12. *Годен А. М.* Флотация (перевод с английского). М., Госгортехиздат, 1959.
13. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. М.* Кинетическая теория флотации малых частиц. — В кн.: Теоретические основы и контроль процесса флотации. М. Наука, 1980, с. 5—21.
14. *Желнин А. А.* Теоретические основы и практика флотации калийных солей. М., Химия, 1973.
15. *Зеленов В. И.* Практика флотации золотых руд. М., Цветметинформация, 1967.
16. *Каковский И. А.* К теории действия цианидов при флотации. — Труды II научно-технической сессии. Механобр, М., Металлургиздат, 1952, с. 125—170.
17. *Каковский И. А.* Анионные собиратели при флотации. — В сб. «Роль газов и реагентов в процессах флотации». М., АН СССР, 1950.
18. *Каковский И. А.* Флотация самородных металлов. — Труды научно-технической сессии Механобра, 1955.
19. *Каковский И. А., Арашкевич В. М.* Изучение свойств органических дисульфидов. VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых, т. II. Л., изд. Механобра, 1969.
20. *Классен В. И., Мокроусов В. А.* Введение в теорию флотации. Изд. 2-е, дополн. и переработанное. М., Госгортехиздат, 1959.
21. *Классен В. И.* Флотация углей. М., Госгортехиздат, 1963.
22. *Классен В. И.* Обогащение руд химического сырья. М., Недра, 1979.
23. *Классен В. И.* Омагничивание водных систем. М., Химия, 1978.
24. *Кнаус О. М., Гуревич Р. И., Уваров Ю. П.* Процесс пенной сепарации и его отличия от флотации из объема пульпы. — «Цветные металлы», 1968, № 8.
25. *Леонов С. Б.* Окислительно-восстановительные процессы в водных растворах ксантогенатов. Межвузовский сборник «Обогащение полезных ископаемых». Иркутск, 1975, № 3.

26. Малиновский В. А. Селективное извлечение гидрофобных и гидрофобизированных частиц и некоторых поверхностно-активных веществ пенной сепарацией. — ДАН СССР. Т. 141, № 2, 1961, с. 12—14.
27. Медведев С. А. Контроль работы флотационной машины по расходу воздуха. М., Углетехиздат, 1955.
28. Мелик-Гайказян В. И. Исследование механизма действия апотарных реагентов при флотации частиц с гидрофобными и гидрофобизированными свойствами при флотации руд и углей. — В кн.: Физико-химические основы действия апотарных собирателей. М., Наука, 1965.
29. Мелик-Гайказян В. И., Емельянова Н. П. и др. Некоторые традиционные погрешности в работах по теории флотации и в исследованиях механизма совместного действия отдельных собирателей и пенообразователей. — 3 кн.: Комбинированные методы при комплексном обогащении полезных ископаемых. Л., Наука, 1977.
30. Мецнериков Н. Ф. Флотационные машины. М., Недра, 1972.
31. Митрофанов С. И. Селективная флотация. М., Недра, 1967.
32. Митрофанов С. И. Исследование руд на обогатимость. М., Металлургиздат, 1954.
33. Обогащение руд и песков благородных металлов. М., Наука, 1971.
34. Пенная сепарация. — В кн.: Сб. Всес. заочн. политехнич. института. М., вып. 1, 1971, вып. 2, 1976.
35. Пиккат-Ордынский Г. А., Острый В. А. Технология флотационного обогащения углей. М., Недра, 1972.
36. Плаксин И. Н. Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационном процессе. — Изв. АН СССР, ОТН, 1950, № 12, с.
37. Плаксин И. Н., Тюрникова В. И. О неравномерности распределения реагентов при флотации сульфидов. — ДАН СССР. Т. 120, № 1, 1958, с. 12.
38. Полькин С. И. Обогащение руд и россыпей редких металлов. М., Недра, 1967.
39. Ребиндер П. А. Значение флокуляции и пенообразования во флотационном процессе. В сб. «Роль газов и реагентов во флотационных процессах». М., АН СССР, 1950.
40. Рубинштейн Ю. Б., Филиппов Ю. А., Кинетика флотации. М., Недра, 1980.
41. Семиошко В. М., Гольдберг Ю. С. Флотация марганцевых руд. М., Недра, 1968.
42. Справочник по обогащению руд, т. II, т. III. М., Недра, 1974.
43. Стрельцын Г. С. Об естественной флотуемости минералов с точки зрения их структурной характеристики. — Труды ин-та Механообр. М., Металлургиздат. 1952, с.
44. Тюрникова В. И. Повышение эффективности действия собирателей при флотации руд. М., Недра, 1971.
45. Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. М., Недра, 1977.
46. Чантурия В. А., Назарова Г. Н. Электрохимическая технология обогатительно-гидрометаллургических процессов. М., Наука, 1977.
47. Шафеев Р. Ш. Взаимосвязь полупроводниковых свойств минералов с действием флотационных реагентов. — В кн.: Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., 1966, Наука, с. 10—24.
48. Шпетл Ф., Дедек Ф. Новое в исследовании кинетики процесса флотации. — В кн.: V Международный конгресс по обогащению углей. М., Недра, 1970.
49. Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. М., Недра, 1964.
50. Эйгелес М. А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. М., Недра, 1977.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Раздел первый	
Физические и физико-химические основы флотации	
Глава I. Общие представления о флотационном обогащении полезных ископаемых	4
Глава II. Взаимодействие минералов с водой и растворенными в ней веществами	16
§ 1. Общие положения	16
§ 2. Характер ненасыщенных связей на поверхности минерала и его взаимодействие с водой. Естественная гидрофильность и гидрофобность минералов	22
§ 3. Особенности взаимодействия воды с поверхностью минералов	24
§ 4. Растворимость минералов и газов в воде	29
§ 5. Образование двойного электрического слоя при взаимодействии минералов с жидкой фазой пульпы	32
Глава III. Структурные и генетические особенности минералов, влияющие на их поведение при флотации	36
§ 1. Неоднородность поверхности минералов	36
§ 2. Изоморфные замещения в кристаллической решетке минералов	43
§ 3. Влияние совместного нахождения минералов в руде на результаты воздействия на них воды и кислорода	45
Раздел второй	
Флотационные реагенты	
Глава I. Назначение и классификация флотационных реагентов	47
Глава II. Основные формы закрепления реагентов на поверхности частиц минералов и воздушных пузырьков	48
§ 1. Общие положения	48
§ 2. Физическая и химическая сорбция при взаимодействии минералов с реагентами	49
§ 3. Закрепление реагентов на поверхности воздушных пузырьков	56
§ 4. Закрепление реагентов в двойном электрическом слое	59
§ 5. Закрепление реагентов на минералах в форме поверхностных соединений	60
§ 6. Пленки как одна из форм закрепления реагентов на поверхности минералов и воздушных пузырьков	64
Глава III. Реагенты-собиратели	66
§ 1. Процесс гидрофобизации поверхности минералов под действием реагентов-собирателей	66
§ 2. Сульфгидрильные собиратели, их свойства и особенности взаимодействия с минералами при флотации	88
§ 3. Оксигидрильные собиратели, их свойства и особенности взаимодействия с минералами при флотации	99
§ 4. Катионные собиратели, их свойства и действие при флотации	110
§ 5. Аполярные собиратели и их действие при флотации	113
Глава IV. Реагенты-пенообразователи	120
§ 1. Состав и строение пенообразователей	121
§ 2. Механизм действия пенообразователей	123
§ 3. Влияние отдельных факторов на действие пенообразователей	126
§ 4. Применяемые пенообразователи	126
Глава V. Реагенты-регуляторы	129
§ 1. Реагенты-подавители (депрессоры)	130

§ 2. Реагенты-активаторы	144
§ 3. Реагенты-регуляторы pH среды	147
§ 4. Пептизирующее действие реагентов-регуляторов	148

Раздел третий

Флотация минеральных частиц разных размеров и гидрофобности

Глава I. Образование минерализованных пузырьков	149
§ 1. Термодинамический анализ возможности прилипания частицы минерала к пузырьку воздуха	150
§ 2. Кинетика прилипания частиц минералов к пузырькам	154
§ 3. Закрепление минеральных частиц на пузырьках	161
§ 4. Формы агрегатов минеральных частиц и пузырьков	163
Глава II. Влияние размеров частиц минералов на флотацию	165
§ 1. Флотируемость частиц разных размеров	165
§ 2. Влияние размеров частиц на вероятность минерализации пузырьков воздуха при флотации	166
§ 3. Слипание частиц минералов в пульпе	168
§ 4. Влияние тонких шламов на флотацию	170
§ 5. Повышение избирательности флотации тонких частиц	172
§ 6. Флотация крупных частиц	173
§ 7. Кинетика флотационного процесса	176
Глава III. Флотационные пены	179
§ 1. Свойства пен и их значение при флотации	179
§ 2. Строение флотационных пен	180
§ 3. Устойчивость пен	182
§ 4. Влияние реагентов на устойчивость флотационных пен	184
§ 5. Перемещение частиц минералов в пенном слое	185
§ 6. Разрушение флотационных пен	187
Глава IV. Новые процессы флотации	188
§ 1. Ионная флотация	188
§ 2. Электрофлотация	189

Раздел четвертый

Флотационные машины и вспомогательное оборудование

Глава I. Флотационные машины	191
§ 1. Процесс аэрации пульпы	192
§ 2. Классификация флотационных машин	202
§ 3. Флотационные машины механического типа	204
§ 4. Флотационные машины пневмомеханического типа	213
§ 5. Флотационные машины пневматического типа	216
§ 6. Электрофлотационные машины	222
§ 7. Устройства для удаления минерализованной пены	224
§ 8. Расчет объема флотационных машин	226
§ 9. Эволюция конструкций флотационных машин и их выбор	227
Глава II. Вспомогательное флотационное оборудование	230
§ 1. Реагентные питатели	230
§ 2. Контактные чаны	235

Раздел пятый

Технология флотации

Глава I. Основные факторы, влияющие на флотацию	238
§ 1. Свойства обогащаемого полезного ископаемого	238
§ 2. Крупность флотируемого материала и раскрытие сростков	242
§ 3. Плотность и температура пульпы	245
§ 4. Состав жидкой фазы пульпы	247
§ 5. Реагентный режим	248
§ 6. Работа флотационных машин	250
§ 7.оборотное водоснабжение	250

§ 8. Технико-экономические показатели флотации	251
Глава II. Схемы флотации	253
§ 1. Классификация схем флотации	253
§ 2. Принципы построения схем флотации	255
§ 3. Распределение операций флотации по флотационным машинам	256
Глава III. Организация работы флотационного цеха	257

Раздел шестой

Практика флотационного обогащения полезных ископаемых

Глава I. Флотация полезных ископаемых с аподлярными несудьфидными минералами	260
§ 1. Общие положения	260
§ 2. Флотация каменных углей	261
§ 3. Флотация графита	267
§ 4. Флотация самородной серы	268
§ 5. Флотация талька	269
Глава II. Флотация благородных металлов	270
Глава III. Флотация судьфидных руд	273
§ 1. Флотация медных и медно-молибденосных руд	276
§ 2. Флотация полиметаллических руд	282
§ 3. Флотация медно-цинковых и медно-цинково-пиритных руд	288
§ 4. Флотация медно-никелевых руд	289
§ 5. Флотация молибденовых и висмутосых руд	291
§ 6. Флотация судьфидных руд мышьяка, сурьмы и ртути	292
Глава IV. Флотация окисленных и смешанных руд цветных металлов (медь, свинец, цинк)	294
Глава V. Флотация руд с полярными несудьфидными минералами	297
§ 1. Флотация флюоритосых руд	297
§ 2. Флотация фосфоросодержащих руд	298
Список литературы	300

Владимир Александрович Глембоцкий

Вилли Иванович Классен

ФЛОТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ

Редактор издательства Е. А. Макрушина

Переппет художника О. Н. Точеной

Художественный редактор О. Н. Зайцева

Технический редактор В. В. Соколова

Корректор Р. Т. Баканова

ИБ № 2458

Сдано в набор 13.01.81. Подписано в печать 11.05.81. Т-08665. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл.-печ. л. 19,0. Усл. кр.-отт. 19,0. Уч.-изд. л. 20,3. Тираж 6300 экз. Заказ 533/6984—11. Цена 1 руб.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.