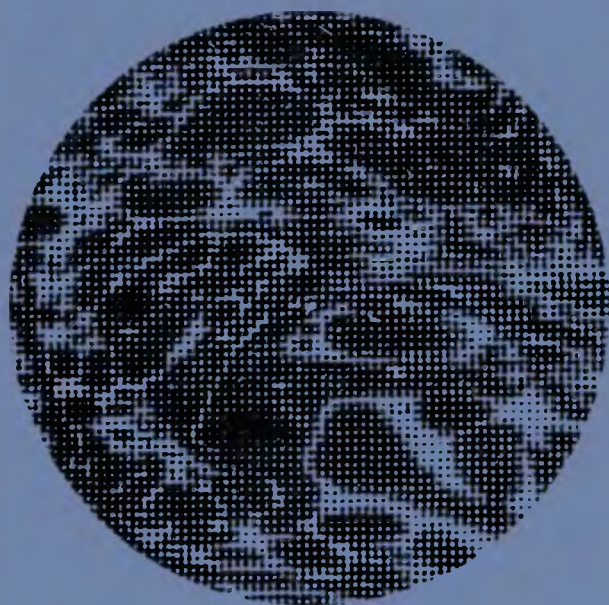


Б.В.Дерягин, С.С.Духин, Н.Н.Рулев

МИКРОФЛОТАЦИЯ



Б.В.Дерягин, С.С.Духин, Н.Н.Рулев

МИКРОФЛОТАЦИЯ

ВОДОЧИСТКА

и

ОБОГАЩЕНИЕ



МОСКВА «ХИМИЯ» 1986

6П7.1

Д36

УДК 66.069.85 + 628.543.39.069.85 + 622.765

Рецензент инж. В. Н. Стружков

УДК 66.069.85. + 628.543.39.069.85 + 622.765

Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Микрофлотация: Водочистка, обогащение.— М.: Химия, 1986.— 112 с.

Рассмотрен широкий круг вопросов, касающихся особенностей физикохимии элементарного акта флотации мелких частиц, кинетики микрофлотационного процесса, теоретических основ оптимизации технологии флотационной водочистки и обогащения полезных ископаемых. Большое внимание уделено технологии микрофлотации, флотационным аппаратам для очистки воды и извлечения ценных минералов высокой степени дисперсности. Показаны области применения флотационной очистки воды в различных отраслях народного хозяйства.

Предназначена для инженеров-технологов станций водоподготовки и обогатительных фабрик, а также научных работников, специализирующихся в области коллоидной химии. Может быть рекомендована студентам и преподавателям вузов соответствующих специальностей.

Табл. 3. Ил. 49. Библиогр. список 149 назв.

Д 2801000000-077 77-86
050 (01)-86

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
<i>Глава 1. Элементарный акт микрофлотации</i>	<i>6</i>
1.1. Закрепление частицы на поверхности пузырька и поверхностные силы	6
1.2. Транспортная стадия элементарного акта микрофлотации	24
1.3. Экспериментальные исследования элементарного акта микрофлотации	44
1.4. Отрыв малых частиц и динамический адсорбционный слой пузырька	46
1.5. Неравновесные поверхностные силы во флотации	49
1.6. Влияние агрегирования частиц на элементарный акт микрофлотации	51
1.7. Микрофлотация субмикронных частиц	52
1.8. Эффективность столкновения и кинетика микрофлотации	53
1.9. Управление элементарным актом микрофлотации	54
1.10. Двухстадийная микрофлотация	56
1.11. Напорная флотация	59
<i>Глава 2. Оптимизация гидродинамических параметров микрофлотационных систем</i>	<i>59</i>
2.1. Кинетическое уравнение флотационного процесса. Интенсивность извлечения	59
2.2. Оптимизация размера пузырьков и скорости барботажа	60
2.3. Оптимизация числа каскадов микрофлотационной водоочистой установки	63
2.4. Макроскопические конвективные потоки и их роль в микрофлотации	64
2.5. Роль коагуляции частиц в микрофлотационном процессе	65
2.6. Коалесценция пузырьков и оптимизация способа их введения	66
<i>Глава 3. Использование реагентов для управления микрофлотационной водоочисткой</i>	<i>67</i>
3.1. Неорганические коагулянты	67
3.2. Катионоактивные ПАВ	68
3.3. Органические флокулянты	70
3.4. Влияние химического состава сточных вод на микрофлотационный процесс	71

<i>Глава 4. Флотационные установки для очистки воды</i>	74
4.1. Общая характеристика флотационных установок	74
4.2. Установки для напорной флотации и особенности их применения	76
4.3. Установки для электрической флотации и особенности их применения	83
4.4. Установки для пневматической флотации	87
4.5. Установки для механического диспергирования газа	88
4.6. Установки специального назначения	90
<i>Глава 5. Микрофлотационная очистка воды от дисперсных загрязнений</i>	91
5.1. Очистка природных вод	91
5.2. Очистка городских сточных вод	92
5.3. Интенсификация биологической очистки сточных вод	93
5.4. Флотационное уплотнение осадков и илов, образующихся при очистке воды	94
<i>Глава 6. Избирательная флотация мелких частиц при обогащении полезных ископаемых</i>	95
6.1. Особенности избирательной флотации мелких частиц	95
6.2. Методы избирательной флотации мелких частиц	98
6.3. Влияние магнитных и электрических полей и ультразвукового воздействия на флотацию мелких частиц :	106
6.4. Технологические приемы, способствующие уменьшению не-селективного механического выноса мелких частиц пустой породы	107
6.5. Флотационные аппараты для извлечения мелких частиц	107
Библиографический список	108

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические основы флотации рассматриваются в многочисленных монографиях и учебной литературе. Однако традиционное рассмотрение этой проблемы, при котором основное внимание уделяется термодинамике формирования агрегата пузырек — частица и соответственно физикохимии флотореагентов, недостаточно для решения ряда технологических проблем флотации, в частности, технологии флотации малых частиц (размером менее 20—30 мкм), которые при существующей технологии переходят в отвальные хвосты. Применительно к водоочистке представляет интерес в элементарном акте флотации поведение только таких малых частиц. Поскольку флотация малых частиц преимущественно малыми пузырьками — качественно новый процесс, естественно использовать специальный термин микрофлотация*.

В отличие от обычной флотации, элементарный акт которой осложнен инерционным ударом и сопутствующей ему деформацией поверхности пузырька, микрофлотация в полной мере является коллоидно-химическим процессом и на языке современной коллоидной химии может быть охарактеризована как ортокINETическая гетерокоагуляция.

Создание научных основ флотационной водоочистки и обогащения флотацией малых частиц впервые рассмотрено в настоящей книге. При разработке теории микрофлотации перед авторами возникла необходимость дальнейшего развития теории гидродинамических и поверхностных сил, ортокINETической гетерокоагуляции, устойчивости смачивающих пленок.

Этим и смежным вопросам посвящена гл. 1 книги.

Наиболее важное отличие элементарного акта флотации малых частиц от подобного акта крупных частиц состоит в том, что часто лимитирующей стадией является транспорт частиц на поверхность пузырька, а не стадия прилипания, как в случае крупных частиц. Поэтому основной резерв интенсификации водоочистки и селективной флотации связан с увеличением числа столкновений частиц с коллективом всплывающих пузырьков. Пути интенсификации водоочистки и избирательной флотации на этой основе охарактеризованы во 2-ой гл., в которой основное внимание уделено технологическим параметрам процесса.

Технология флотационной водоочистки и микрофлотационного обогащения, как уже действующая, так и находящаяся в стадии внедрения, рассмотрена соответственно в гл. 3, 4, 5 и 6.

Основные представления о микрофлотации излагаются в учебной литературе [1].

Развиваемая на основе теории поверхностных сил, физико-химической кинетики и гидродинамики теория микрофлотации получила широкое признание [2—5] как в СССР, так и за рубежом. Однако систематическое изложение проблемы в целом отсутствует, и этот пробел авторы надеются восполнить данной книгой. Так как микрофлотация в той или иной форме уже используется в технологии водоочистки и обогащения, естественно было охарактеризовать в данной монографии и состояние технологии.

Гл. 1 написана Б. В. Дерягиным, С. С. Духиным и Н. Н. Рулевым, гл. 2 — Н. Н. Рулевым, гл. 3 — В. К. Ососковым и Н. Н. Рулевым, гл. 4 и 5 — В. М. Роговым, В. Н. Анапольским и Н. Н. Рулевым, гл. 6 — В. Д. Самыгиным и С. С. Духиным.

* Этот термин встречается в мировой литературе.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ МИКРОФЛОТАЦИИ

В соответствии с общими положениями физико-химической кинетики элементарный акт микрофлотации целесообразно рассматривать как многостадийный процесс. Подобный подход фактически получил уже признание, поскольку вероятность элементарного акта часто представляют как произведение трех вероятностей, характеризующих соответственно процессы транспорта частиц к поверхности пузырька, закрепления на ней и возможного последующего отрыва. Вероятностный подход необходим при описании флотации в турбулизованной пульпе.

Микрофлотация эффективна при использовании малых пузырьков, получаемых, например, в процессе электрофлотации, при этом элементарный акт осуществляется в режиме ламинарного гидродинамического поля пузырька. Поэтому теория микрофлотации может носить более детерминированный характер. Естественно, что в реальных системах значительный элемент неопределенности вносит полидисперсность частиц, неопределенность их формы, физико-химическая неоднородность их поверхности и т. д. Это приводит к необходимости распределения частиц по флотируемости, которое можно установить только экспериментально. В данной главе целесообразно отвлечься от подобных осложнений. Задача состоит в том, чтобы качественно и количественно охарактеризовать специфические черты процессов микрофлотации, выявить основные факторы, влияющие на интенсивность и селективность процесса, наметить пути управления ими.

В решении подобной задачи можно продвинуться тем дальше, чем проще избранная модель флотационной системы. Поэтому основное внимание уделено рассмотрению микрофлотации сферических частиц с гладкой поверхностью. На следующем этапе выявляется роль осложняющих факторов.

1.1. ЗАКРЕПЛЕНИЕ ЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПУЗЫРЬКА И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ

Закрепление частицы на поверхности пузырька обычно описывают, основываясь на таких понятиях физикохимии поверхностных явлений, как гидрофобность, гидрофильность, краевой угол смачивания, трехфазный периметр смачивания, гидрофобизация. Закрепление протекает самопроизвольно, если в соответствии с принципом минимума свободной энергии утоньшение пленки жидкости, разделяющей поверхность частицы и пузырька, энергетически выгодно. При этом может формироваться трехфазный периметр смачивания и краевой угол. Сила прилипания окажется тем больше, чем протяженнее периметр смачивания и больше краевой угол.

А. Н. Фрумкин и Б. В. Дерягин установили [6], что краевой угол формируется и при сохранении между пузырьком и частицей полимолекулярной прослойки воды, находящейся в равновесии с объемом жидкости. Однако чем толще эта остаточная устойчивая прослойка, тем меньше краевой угол и соответственно сила прилипания.

В дальнейшем систематические исследования, обобщенные в монографии [6], показали, что вблизи гидрофильных поверхностей вода изменяет свою структуру, поэтому минимум свободной энергии при сближении пузырька и частицы реализуется не при полном удалении воды с по-

верхности последней, а при формировании устойчивой системы «частица — смачивающая пленка — пузырьки».

Уменьшение толщины этой пленки и соответственно увеличение краевого угла смачивания и силы прилипания происходит при формировании адсорбционных слоев соответствующих ПАВ. При этом говорят о гидрофобизации поверхности. Ясно, что поверхность твердого тела остается той же, но приповерхностный слой воды уже не подвержен непосредственному влиянию гидрофильной поверхности. В большей степени он подвержен воздействию адсорбционного слоя, в результате чего изменяет свою структуру, что и приводит к утоньшению смачивающей пленки и росту краевого угла.

В обогащении стремятся обеспечить в первую очередь флотацию относительно крупных частиц, так как с уменьшением их размера возникают дополнительные трудности, которые и будут рассмотрены в этой главе, и возрастает стоимость технологического процесса. Поэтому в физико-химии элементарного акта флотации проявляется интерес преимущественно к гидрофобизации одного сорта минералов и гидрофилизации минералов другого сорта с использованием специальных реагентов, что и позволяет отделить полезные минералы от пустой породы. Однако все актуальнее становится проблема флотации малых частиц, для решения которой требуется специальный подход.

Если учесть, что и при наличии смачивающей пленки краевого угол может быть отличен от нуля, что она только определяет величину силы прилипания, но не исключает самого прилипания и что для малых частиц, в отличие от крупных, достаточно обеспечить малую силу прилипания, то напрашивается вывод о том, что гидрофобизация может быть не обязательной для флотации малых частиц и что физико-химия элементарного акта флотации малых частиц может быть совершенно иной, чем для крупных. Очевидно, для малых частиц, прилипание которых возможно и при наличии смачивающей пленки, важно знать физико-химические механизмы, определяющие силу прилипания без применения гидрофобизаторов. Здесь естественно напрашивается даже не аналогия, а общность этой проблемы с хорошо известной в коллоидной химии дальней агрегацией частиц — коагуляцией при сохранении между частицами достаточно толстой прослойки дисперсионной среды. Если исключить из рассмотрения крупные частицы* и проявить интерес к частицам, которые в современной коллоидной химии принято относить к высокодисперсным системам (размер частиц 0,1—10 мкм), то естественно возникает возможность и целесообразность изучения процесса формирования агрегата пузырьков — смачивающая пленка — частица с общих позиций современной коллоидной химии, т. е. на основе учения о дальнедействующих поверхностных силах [7].

Если в теории ДЛФО [7] преимущественно рассматривалась гомокоагуляция — коагуляция частиц идентичной природы, то в дальнейшем Б. В. Дерягиным была разработана теория гетерокоагуляции [7] — коагуляции частиц различной природы. Элементарный акт микрофлотации естественно следует рассматривать как разновидность процесса гетерокоагуляции [8].

В первоначальном варианте теории гетерокоагуляции совместно рассматривалось действие только двух сил — сил Лондона — Ван-дер-Ва-

* Концепция поверхностных сил очень важна и во флотации крупных частиц. Однако более наглядна необходимость ее применения в микрофлотации.

альса [7] и электростатических. Это, впрочем, характерно и для раннего этапа развития теории ДЛФО, которую часто называют физической теорией устойчивости лиофобных коллоидов. Однако именно в советской коллоидной химии концепция устойчивости коллоидов всегда применялась более широко [7]. Систематические исследования позволили обосновать возможность описания устойчивости и коагуляции одинаково как в гидрофобных, так и в гидрофильных системах. Достигается это введением в теорию устойчивости коллоидов и пленок сил структурного отталкивания (притяжения), вызывающих изменения структуры воды под влиянием поверхности твердого тела [9].

Применительно к коагуляционному процессу поверхностные силы рассматриваются как действующие между частицами. Но в случае флотации поверхностные силы в наименьшей степени приложены к пузырьку вследствие малой плотности газа. При сближении поверхностей пузырька и частицы изменяется свободная энергия Гиббса смачивающей пленки $F(h)$, устойчивое состояние системы определяется минимумом этой энергии.

Результатом молекулярных взаимодействий в системе твердое тело — смачивающая пленка является некоторая сила, которая может либо препятствовать, либо способствовать утоньшению пленки. Эту силу называют расклинивающим давлением $\Pi(h)$ [7]. Изменение $F(h)$ очевидно связано в работой, выражаемой через эту силу, тогда

$$F(h) = - \int_{\infty}^h \Pi(h) dh. \quad (1)$$

Соответственно расклинивающее давление является производной от энергии

$$\Pi(h) = - \left(\frac{\partial E}{\partial h} \right)_{T, \mu_i}. \quad (2)$$

Поскольку свободная энергия Гиббса зависит еще от состава раствора, давления и температуры T , $\Pi(h)$ выражается частной производной при фиксированных значениях температуры, давления и химических потенциалов компонентов раствора μ_i .

Самопроизвольному утоньшению пленки соответствуют отрицательные значения $\Pi(h)$, утолщению — положительные.

Знак и зависимость расклинивающего давления пленки от ее толщины определяются совокупным действием поверхностных сил. Каждой разновидности поверхностных сил соответствует определенная компонента расклинивающего давления.

Молекулярная компонента расклинивающего давления в условиях флотации. Эти силы действуют между всеми атомами, ионами и молекулами и, как следствие, между любыми макроскопическими телами. Хотя они характеризуются рядом компонент, при рассмотрении чаще всего ограничиваются важнейшими из них — дисперсионными, отражающими электродинамическое взаимодействие между нейтральными молекулами.

В приближении Гамакера макроскопические силы Ван-дер-Ваальса рассчитывают суммированием парных сил взаимодействия между всеми молекулами, т. е. допускается аддитивность молекулярного взаимодействия. Далее выполняют интегрирование по объему, включающему взаимодействующие молекулы. При этом учитывают геометрию рассматри-

ваемой системы. В интересующем нас случае смачивающих пленок взаимодействие молекул воды в пленке выразится интегралом по толщине пленки. Точно такая же зависимость от h получается и при суммировании энергий взаимодействия молекул воды с молекулами твердого тела. По сравнению с этой энергией энергия взаимодействия с молекулами газа очень мала, поскольку их концентрация невелика, и ею можно пренебречь. Влияние молекулярных сил на устойчивость пленки обнаруживается при сравнении свободных энергий плоскопараллельных пленок двух близких толщин h и $h + \Delta h$, находящихся в равновесии. При этом процесс утоньшения можно представить как перенос слоя пленки толщиной Δh , граничащего с газом, на прилежащую водную протяженную поверхность, достаточно удаленную от частицы. Изменение энергии при таком виртуальном перемещении равно разности энергий этого слоя в пленке $F_i(h)$ и после переноса из нее $F_w(h)$.

В разности $F_i - F_w$ сокращается член, характеризующий взаимодействие соседних фаз со слоем воды толщиной Δh . Разность эта равна разности энергий взаимодействия выделенного слоя толщиной Δh с полупространством, заполненным в одном случае водой и в другом веществом твердой частицы при расстоянии между ними h . Зависимость обоих слагаемых от h одинакова. Расчет показывает, что она выражается степенной функцией. Коэффициент пропорциональности при первом слагаемом A_w пропорционален энергии парного взаимодействия между молекулами воды, коэффициент при втором A_{wp} — энергии парного взаимодействия молекул воды и твердого тела. Эти коэффициенты, которые отражают роль природы вещества в молекулярном взаимодействии, называются константами Гамакера. Ввиду одинаковой зависимости двух составляющих молекулярного взаимодействия от h коэффициенты A_w и A_{wp} можно объединить в одну, так называемую, составную константу Гамакера $A_w - A_{wp}$. Константы Гамакера всегда положительны, так как парное дисперсионное взаимодействие всегда носит характер притяжения. Что касается составной константы Гамакера, то она может быть как положительной, так и отрицательной [10]. Известное выражение для молекулярной составляющей расклинивающего давления водной смачивающей пленки имеет вид:

$$P_m(h) = -(A_w - A_{wp}) / 6\pi h^3. \quad (3)$$

Если энергия взаимодействия молекул воды с молекулами частицы больше, чем энергия их взаимодействия между собой, т. е. $A_{wp} > A_w$, то составная константа Гамакера отрицательна, расклинивающее давление положительно. Молекулярное взаимодействие стабилизирует смачивающую пленку. Заметим, что $A_{wp} \approx \sqrt{A_w A_p}$, где A_p — константа Гамакера для вещества частицы. Например, для кварца $A_p = 5,47 \times 10^{-20}$ Дж, т. е. больше, чем константа Гамакера для воды $A_w = 5,13 \cdot 10^{-20}$ Дж. Для подавляющего большинства минералов константа Гамакера еще выше, чем для кварца, так что преимущественно молекулярные силы стабилизируют смачивающую пленку. Исключением являются такие минералы как уголь и тальк, для которых $A_{wp} < A_w$. Примечательно, что для этих минералов характерна естественная флотированность. Возможность отрицательного знака константы Гамакера [10] в известной степени сохраняется и в рамках более строгой теории Е. М. Лифшица, не использующей допущение об аддитивности молекулярных сил. Однако составная константа Гамакера может изменить свой знак под влиянием адсорбции ПАВ как на поверхности частицы, так и на поверх-

ности воды. Как показали расчеты [6], при приближении толщины пленки к толщине адсорбционного слоя ПАВ знак Π_m изменяется на противоположный. При больших толщинах величина Π_m положительна, при малых отрицательна, так что зависимость $\Pi_m(h)$ представляет собой кривую с максимумом, характеризующим высоту барьера молекулярных сил отталкивания. Максимум тем выше, чем толще адсорбционный слой.

Заметим, что и без специального ввода реагентов на поверхности пузырька скапливаются молекулы ПАВ. Только специальной очисткой можно удалить их с поверхности. Поэтому применительно к реальным загрязненным даже только следами ПАВ флотационным системам вывод о стабилизации смачивающих пленок молекулярными силами может быть не применим.

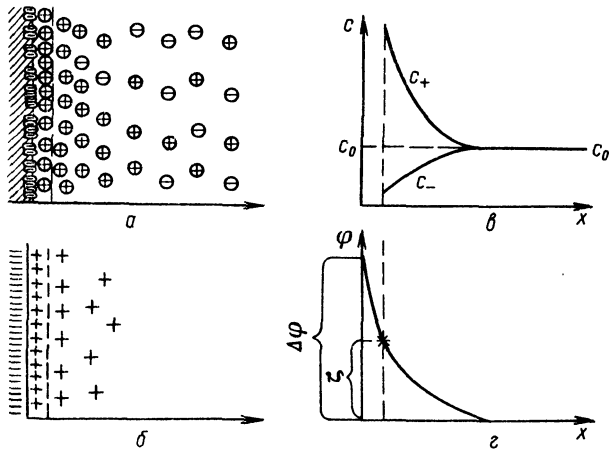
Электростатическая компонента расклинивающего давления в условиях флотации обусловлена перекрытием ионных атмосфер двойных слоев [11—13] на поверхностях твердое тело — жидкость и жидкость — газ. Поверхность твердого тела обычно заряжена. Поверхностный заряд возникает в результате преимущественного перехода ионов одного рода (знака) либо с поверхности в объем, либо из объема на поверхность. Первый процесс реализуется, если диссоциация приводит к тому, что поверхность приобретает заряд, знак которого определяется природой ионогенной группы, а зоны противоположного знака (противоиона) распределяются на некотором расстоянии, формируя так называемую диффузную атмосферу. Формирование ДС минералами, являющимися ионными кристаллами, обусловлено тем, что ионы определенного знака переходят в раствор в большей степени, чем ионы других видов. Если ионогенные группы отсутствуют на поверхности, то заряд возникает в результате различной адсорбируемости ионов из раствора. Сильно адсорбирующиеся ионы оказываются в избытке на поверхности, менее адсорбируемые формируют диффузную атмосферу противоионов.

Заряд диффузной атмосферы по абсолютной величине равен, а по знаку противоположен, заряду поверхности, так что двойной слой в целом представляет собой электронейтральную систему, порождающую электрическое поле, не выходящее за пределы двойного слоя. Электронейтральность ДС — следствие равновесности системы, отсутствия потоков ионов*. Строение диффузной атмосферы (рис. 1) определяется тем, что ее ионы участвуют в двух формах движения. Противоионы под влиянием электрического поля мигрируют к поверхности, так что их концентрация тем выше, чем ближе они к поверхности. Но этот градиент концентрации порождает диффузионный поток ионов, направленный от поверхности в объем и стремящийся выравнить их концентрацию. В каждом сечении ДС суммарный поток ионов в равновесных условиях должен равняться нулю, т. е. электромиграционные и диффузионные потоки взаимно компенсируются в каждой точке ДС. Ионы, одноименно заряженные с поверхностью (коионы), отталкиваются от нее, так что их концентрация у поверхности понижена, диффузионный поток коионов направлен к поверхности и компенсирует электромиграционный поток.

* Если же допустить, что заряд диффузной атмосферы меньше поверхностного заряда, то суммарный заряд оказывается отличным от нуля и порождает электрическое поле, выходящее за пределы диффузной атмосферы. Под влиянием этого поля возникают потоки ионов, обмен зарядом между объемом и диффузной атмосферой. Ясно, что поверхностный заряд вызывает поступление к поверхности зарядов противоположного знака, что приводит к установлению электронейтральности, возникновению электронейтрального равновесного ДС.

Рис. 1. Строение двойного электрического слоя:

a — распределение ионов; *b* — схематическое изображение избыточных ионов; *в* — концентрация ионов на различных расстояниях *x* от поверхности; *г* — распределение потенциала



Эти условия отсутствия потоков ионов, несмотря на наличие электрического поля и градиента концентрации, выполняются при единственной возможной связи между пространственными распределениями концентраций ионов и электрическим потенциалом в ДС, выражаемой согласно закону Больцмана формулой:

$$c^{\pm}(x) = c_{\infty}^{\pm} e^{\pm \frac{e\varphi(x)}{kT}}, \quad (4)$$

где *x* — расстояние до поверхности; c^{\pm} и c_{∞}^{\pm} — распределения катионов и анионов в диффузном слое и в бесконечности; $\varphi(x)$ — распределение электрического потенциала; *e* — величина заряда электрона; *k* — постоянная Больцмана.

Формула Больцмана следует из общих законов статистической физики и, в частности, может быть получена из условия постоянства электрохимических потенциалов катионов и анионов по сечению ДС. Составляя с использованием формулы (4) выражения для диффузионных и электромиграционных потоков, нетрудно убедиться, что условие их компенсации выполняется.

Формула (4) позволяет выразить распределение плотности заряда в диффузной атмосфере через распределение потенциала. Для одновалентного электролита можно записать:

$$\rho(x) = F(c^{+}(x) - c^{-}(x)) = Fc^{\infty}(e^{\tilde{\varphi}(x)} - e^{-\tilde{\varphi}(x)}), \quad (5)$$

где *F* — число Фарадея; $c^{\infty} = c_{\infty}^{\pm}$; $\tilde{\varphi} = e\varphi/kT$.

Электрическое поле *E* порождается электрическими зарядами. В дифференциальной форме эта связь, установленная Пуассоном, принимает вид:

$$\varepsilon \frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi\rho(x), \quad (6)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость.

Математическую запись уравнения Пуассона можно упростить, если учесть одномерность системы: ρ и *E* зависят только от *x*. Как видно из выражения (6), приращение напряженности поля *E* на отрезке Δx обусловлено распределением на нем зарядов $\rho(x)\Delta x$. Представляя *E*(*x*) как градиент электрического потенциала

$$E(x) = -\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad (7)$$

на основе выражений (5), (6) и (7) получаем уравнение, определяющее распределение потенциала в диффузной части ДС, так называемое

уравнение Пуассона — Больцмана (П. Б.):

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}}{dx^2} = \kappa^2 \operatorname{sh} \tilde{\varphi}(x), \quad (8)$$

где $\operatorname{sh} \tilde{\varphi} = (e^{\tilde{\varphi}} - e^{-\tilde{\varphi}})/2$ — гиперболический синус;

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 c^{el} N}{\epsilon k T}, \quad (9)$$

N — число Авогадро.

Решая уравнение (8) для изолированной слабозаряженной поверхности, нетрудно показать, что потенциал падает примерно в e раз на расстоянии κ^{-1} , являющемся таким образом мерой толщины ДС. С понижением концентрации приведенная толщина ДС растет по закону $(c^{el})^{-1/2}$. Расчет по выражению (9) при $T=300$ К дает $\kappa^{-1} \approx 1$ нм при $c=10^{-1}$ моль/л; $\kappa^{-1}=100$ нм при $c=10^{-3}$ моль/л. И электрическое поле, и соответственно потенциал убывают по абсолютной величине с удалением от поверхности (см. рис. 1, z). Значение потенциала на расстоянии наибольшего приближения центра иона к поверхности называется штерновским потенциалом (ψ_{st} -потенциал). Его удобно представлять в безразмерном виде $\tilde{\varphi}_{st}$, причем $\varphi_{st}=25$ мВ соответствует $\tilde{\varphi}_{st}=1$. Прямое измерение φ_{st} исключительно сложно, так что о его величине судят на основе измерения электрокинетического потенциала ξ . Последний действительно близок к ψ_{st} , если поверхность достаточно гладкая и вязкость жидкости незначительно изменяется в приповерхностном слое. Если же поверхность шероховатая, понятия ψ_{st} и ξ -потенциала становятся несколько неопределенными. Для микронных частиц при не слишком низких концентрациях электролита можно пренебрегать поляризацией ДС [12] и рассчитывать ξ по формуле Смолуховского [12].

Механизм формирования ДС на границе вода — воздух ясен в присутствии ионогенных ПАВ. Адсорбция ПАВ определяет знак и величину поверхностного заряда, а соответствующую величину ξ -потенциала можно рассчитать на основе уравнения (П. Б.), используя граничное условие, выражающее величину поверхностного заряда σ_s через поток электрической индукции:

$$4\pi\sigma_s = -\epsilon \left. \frac{\partial\varphi}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (10)$$

В отсутствие ионогенных ПАВ можно допускать различные механизмы формирования ДС, причем адсорбционный механизм можно не принимать во внимание. Понижение поверхностного натяжения под влиянием неорганических ионов свидетельствует об отрицательной адсорбции ионов, вызванной так называемыми силами изображения.

Поскольку обоснованные представления о механизме формирования ДС на чистой поверхности воды отсутствуют, в последние годы для измерения ее ξ -потенциала ограничиваются измерением скорости электрофореза газовых пузырьков [14] и расчетом электрокинетического потенциала по формуле Смолуховского [12]. Необходимым условием для этого является неподвижность поверхности пузырька в связанной с ним системе координат. Известно, что малые пузырьки всплывают, как твердые частицы. Это однако не исключает возможности нарушения неподвижности поверхности пузырька под влиянием приложенного непосредственно к ее заряду электрического поля, если последнее достаточно велико. Лишь в последние годы измерен ξ -потенциал воды и водных растворов электролитов методом электрофореза, причем при

низких концентрациях он оказался отрицательным и высоким [12]. При концентрации $c^{el} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л он составляет -75 мВ и становится неизмеримо малым при концентрации $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Можно допустить, что падение потенциала обусловлено, как обычно, сжатием диффузного слоя.

Пока расстояние между поверхностями существенно превышает удвоенный дебаевский радиус, электрическое поле одного ДС практически не проникает в другой ДС — их перекрытие отсутствует. Электростатическое взаимодействие возникает при перекрытии диффузных частей ДС и возрастает по мере увеличения степени перекрытия. Ясно, что свободная энергия двойных слоев изменяется с их конфигурацией, т. е. по мере сближения поверхностей, и определяется пространственным распределением потенциала. Последнее можно рассчитать на основе уравнения П. Б., задавая граничными условиями на обеих поверхностях [7].

Можно задаваться значениями штерновского потенциала изолированных двойных слоев и допускать, что эти значения сохраняются при их перекрытии. Однако это допущение оправдывается далеко не всегда [7]. Например, при достаточно быстром сближении поверхностей не успевает осуществиться обмен ионами между поверхностью и приповерхностным слоем, т. е. поверхностные заряды не изменяются при уменьшении зазора между поверхностями [7]. Поверхностные потенциалы при этом должны изменяться.

Расчеты распределения потенциала в плоскопараллельном слое электролита проведены для двух упомянутых граничных условий и на этой основе рассчитаны свободные энергии и расклинивающее давление [7].

На больших расстояниях взаимодействие двойных слоев экспоненциально убывает, а показатель экспоненты равен κx . При идентичности взаимодействующих тел и равенстве их потенциалов на всех расстояниях действуют силы отталкивания. Силы отталкивания действуют на всех расстояниях и при различной природе поверхностей при условии независимости зарядов одинакового знака от толщины слоя. Если условие постоянства задать для штерновских потенциалов при совпадении их знаков, то отталкивание обнаруживается лишь тогда, когда расстояния не слишком малы. На меньших расстояниях, представление о которых можно составить на основе рис. 2, действуют силы притяжения. Высота барьера определяется величиной меньшего из потенциалов и уменьшается с убыванием последнего [12]. При противоположных знаках зарядов поверхностей следует ожидать только притяжения.

Теория электростатической компоненты расклинивающего давления экспериментально подтверждена количественно для случая идентичных взаимодействующих тел, теория гетерокоагуляции экспериментально проверялась Матиевичем [15] на смеси специально синтезированных монодисперсных частиц, например латексов и ги-

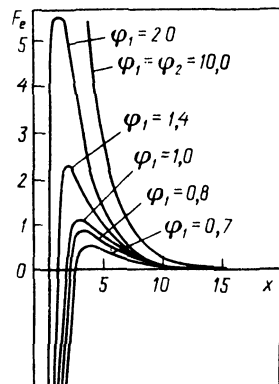


Рис. 2. Зависимость сил электростатического отталкивания F_e от расстояния x при высоком потенциале одной пластины φ_2 и различных потенциалах другой пластины φ_1 в растворе симметричного одно — одновалентного электролита.

дросидов металлов. При этом измеряли электрокинетические потенциалы взаимодействующих частиц и рассчитывали энергии взаимодействия по формулам теории гетерокоагуляции. Молекулярную составляющую энергии определяли по данным измерений в изоэлектрической точке.

При противоположных зарядах частиц гетерокоагуляция наблюдалась всегда. Наиболее интересно, что в специальных случаях она наблюдалась и при совпадающих по знаку, но не равных по величине, зарядах частиц, и этот результат соответствовал расчетам по теории гетерокоагуляции.

Экспериментально измеренные энергии взаимодействия систематически оказывались ниже рассчитанных на основе работы [7]. Поэтому была предпринята ревизия этой работы и получена новая формула [16], расчет по которой дал меньшие значения энергии электростатического взаимодействия сферических частиц и лучшее соответствие с экспериментом. Естественно, что формулы гетерокоагуляции, выведенные для взаимодействия пластинчатых частиц, разделенных плоскопараллельным зазором, принципиально можно распространить на смачивающие пленки. Однако остается трудность, связанная с неопределенностью структуры ДС на границе вода — воздух.

Структурная составляющая расклинивающего давления. О существовании вблизи гидрофильных поверхностей граничных слоев воды с измененной по сравнению с объемной структурой свидетельствуют экспериментальные исследования различных авторов. Доказательства получены методами ИК-спектроскопии, двойного лучепреломления, ЯМР, ЭПР: калориметрией, измерением вязкости в тонких кварцевых капиллярах и т. д. [6, 9]. Толщина граничных слоев возрастает при повышении гидрофильности твердой частицы и понижении температуры, когда тепловое движение молекул способно все в меньшей степени ослабить структурирующее влияние поверхности.

На основе обобщения экспериментальных и теоретических данных, полученных различными авторами применительно к различным системам, предложена формула, описывающая спад структурной составляющей расклинивающего давления с ростом толщины $\Pi_s(h)$ плоскопараллельной поры:

$$\Pi_s(h) = Ke^{-x/l}, \quad (11)$$

причем параметры K и l не зависят от h , но принимают различные значения в различных дисперсных системах, могут зависеть от температуры и концентрации электролита. В лиофильных системах действуют структурные силы отталкивания, так что $K > 0$. В гидрофобных системах Π_s может изменить знак. Приведем несколько примеров, иллюстрирующих величину l в водных адсорбционных пленках воды. При адсорбции на слюде l принимает значения 3,3; 1,7 и 0,8 нм при 20, 30 и 40 °С, так что температурное влияние очень значительно. На стекле и кварце l принимает значения 2,3 и 1,5 нм при краевых углах 3—5 и 10—20 °, так что корреляция между гидрофильностью и толщиной граничного слоя значительна.

Структура воды изменяется не только вблизи гидрофильной, но и вблизи гидрофобной поверхности. Поэтому в последние годы говорят о «гидрофобной гидратации», приводящей к структурным силам притяжения гидрофобных или гидрофобизованных частиц. Авторы работы [20] измерили силы гидрофобного взаимодействия, действующие между пластинками слюды, покрытыми адсорбционными слоями ПАВ. Гидро-

фобное взаимодействие оказалось сильнее, чем силы Ван-дер-Ваальса на расстоянии менее 8 нм и падало экспоненциально с расстоянием. Столь значительное дальное действие гидрофобных сил обуславливает снижение барьера сил отталкивания электростатической природы, если он локализован достаточно близко, что как раз и наблюдается при сантинормальных концентрациях электролита, характерных для природных и сточных вод. Авторы этой работы справедливо указывают на важную роль гидрофобного взаимодействия во флотации. Гидрофобизация поверхности минеральных частиц порождает гидрофобное взаимодействие и увеличивает силу закрепления частицы на поверхности пузырька.

Поверхность раздела воздух — вода гидрофобна, что также вызывает гидрофобное взаимодействие, реализующееся и в отсутствие ПАВ. Это может устранить определенные трудности, возникающие при попытке объяснить изменение знака расклинивающего давления в смачивающей пленке с ее утолщением, если радиус действия гидрофобных сил притяжения, связанных с изменением структуры воды на границе раздела вода — воздух, больше радиуса действия сил отталкивания, связанных с изменением структуры воды на границе раздела гидрофильное твердое тело — вода.

Особенности механизма закрепления малых частиц на поверхности пузырька [13, 17—19]. Вероятность закрепления частицы определяется вероятностями прилипания частицы и сохранения ее на пузырьке, поскольку в общем случае возможен отрыв первоначально прилипшей частицы, либо под действием силы тяжести, либо под влиянием сил инерции. Эти силы пропорциональны объему частиц, т. е. велики для крупных частиц и малы для тонких. Этот тривиальный факт приводит к кардинальным следствиям при анализе роли размера частиц в механизме элементарного акта флотации. Силы отрыва для частицы размером 100 мкм в 10^6 раз больше, чем для частицы размером 1 мкм.

Поэтому для крупных частиц возможна лишь одна форма их закрепления — формирование трехфазного периметра смачивания, приводящее к отличающемуся от нуля краевому углу и способное противостоять большим силам отрыва. Подобную флотацию мы будем в дальнейшем именовать контактной. Для малых частиц наряду с контактной принципиально возможна и флотация бесконтактная, при которой частица закрепляется без образования периметра смачивания и краевого угла. Это возможно только под воздействием энергии линейного натяжения периметра смачивания, препятствующей его образованию, что впервые было рассмотрено Гиббсом.

Потенциальный барьер для процесса образования периметра смачивания детально рассмотрен в теории, изложенной в работе [21]. Авторами этой же работы были поставлены (совместно с Д. Платикановым) опыты, подтверждающие теорию и позволившие измерить линейное натяжение трехфазного периметра для ряда случаев.

Если для области сближения частицы с поверхностью пузырька справедлив интеграл

$$\int_{h_0}^{\infty} \pi(h) dh < 0,$$

где h_0 — наименьшая толщина водной прослойки,

то будет обнаруживаться сила прилипания частицы к пузырьку. Она будет мала и поэтому может обеспечить удержание только весьма малых частиц. Требуется дальнейшие исследования, чтобы оценить, в каких случаях

подобная бесконтактная флотация может практически реализоваться.

Очевидно, различие между двумя формами закрепления возможно лишь для мелких гидрофильных частиц. Для флотации крупных гидрофильных частиц необходимо применять реагенты, гидрофобизирующие их поверхность, флотация же малых гидрофильных частиц возможна и без применения реагентов. В этом случае, однако, малые частицы удобно подразделить на две группы, для одной из которой возможна безреагентная микрофлотация, а для другой невозможна.

Безреагентная микрофлотация возможна, во-первых, тогда, когда существует потенциальная яма, во-вторых, если она достаточно глубока, т. е. обеспечивается достаточно длительное закрепление. Так как в смачивающих пленках силы Ван-дер-Ваальса чаще всего приводят к отталкиванию, потенциальная яма может быть обусловлена либо значительным различием потенциалов поверхностей частицы и пузырька, даже если они одного знака, либо силами структурного притяжения.

Безреагентная микрофлотация описана многими исследователями в частности А. М. Гольманом и др. [22], но коллоидно-химические исследования ими не проводились.

Итак, первая особенность микрофлотации состоит в том, что она может протекать и без применения реагентов.

Так как электрические заряды пузырька и частицы обычно совпадают по знаку, возникающий барьер электростатических сил отталкивания может воспрепятствовать сближению частиц на расстояние, при котором наступает закрепление. Это вторая особенность микрофлотации. Этот фактор может не проявиться при крупных частицах, так как электростатический барьер преодолевается под действием значительных сил тяжести. Случай, когда заряды частицы и пузырька совпадают по знаку и достаточно велики, отображен на рис. 3, а (микрофлотация затруднена).

Флотацию можно обеспечить воздействиями двоякого рода. При введении в систему электролитов толщина диффузной части двойного слоя уменьшается, что приводит к убыванию сил электростатического отталкивания. Адсорбцией поверхностно-активных катионов можно понизить отрицательный потенциал поверхности, что также может привести к коагуляции.

Впервые возможность интенсификации флотации малых частиц уменьшением сил электростатического отталкивания была экспериментально доказана Б. В. Дерягиным и Н. Д. Шукакидзе [7, 19]. Трактовка процесса прилипания при флотации малых частиц на основе теории гетерокоагуляции отражена в ряде обзоров по теории гетерокоагуляции [17—19].

Авторы многих экспериментальных работ по флотации интерпретировали свои данные как доказательство решающего влияния электростатической составляющей расклинивающего давления на процесс прилипания частиц к пузырьку. Наряду с этим они допускают возможность иного толкования описанных результатов. Исчезновение барьера электростатических сил отталкивания может обусловить интенсивную коагуляцию частиц в изоэлектрической точке. Возникающие при этом агрегаты могут более интенсивно осаждаться на поверхность пузырька, чем единичные частицы. Чтобы исключить эту возможность, Коминз и Джеймсон измеряли изменение распределения полистироловых сферических частиц размером 4—20 мкм в процессе флотации при различных концентрациях электролита и соответственно различных электрофоретических подвижностях частиц, т. е. при различных значениях электрокинетического

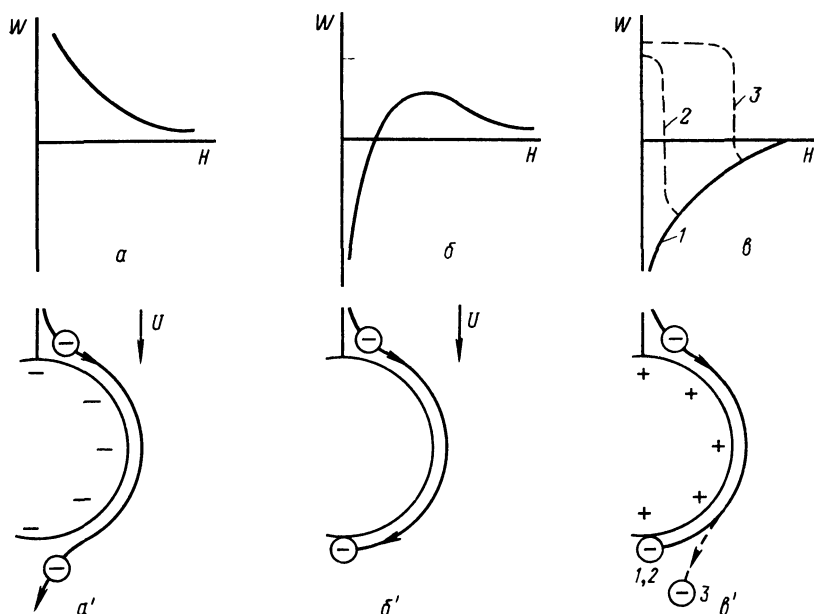


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия частицы и пузырька W от расстояния между их поверхностями H ($a, б, в$) и соответствующие предельные траектории частиц ($a', б', в'$): a, a' — одноименно заряженные поверхности частицы и пузырька; $б, б'$ — нулевой заряд пузырька; $в, в'$ — противоположно заряженные поверхности частицы и пузырька

потенциала. Для каждой из изучавшихся в отдельности восьми фракций скорость флотации монотонно возрастала при снижении величины ξ -потенциала частиц и пузырьков. Поскольку эти эксперименты позволили проследить за влиянием на флотацию размера и заряда частиц в отдельности, была доказана необходимость устранения расклинивающего давления двойных слоев как неперемное условие флотации. На рис. 3, б схематически изображен описанный выше режим микрофлотации, достигаемый снижением электростатического барьера, обусловленным близостью заряда (потенциала) пузырька к изоэлектрической точке.

В работе [15] коагуляцию и микрофлотацию изучали параллельно, варьируя электрокинетический потенциал изменением рН. При значениях рН, которым соответствовала высокая устойчивость золя, микрофлотация обычно не наблюдалась и регулярно наблюдалась на многочисленных системах при тех значениях рН, при которых протекала и флокуляция. Отмечается, что разделение фаз при микрофлотации происходит значительно быстрее, чем только при флокуляции.

Экономный способ управления электростатической составляющей расклинивающего давления и, следовательно, флотируемостью основан на использовании ионогенных ПАВ в определенных концентрациях, которые, адсорбируясь на пузырьке, перезаряжают его. Однако очень малые концентрации ПАВ не обеспечивают флотируемость, если она затруднена не только электростатическим барьером, но и неэлектростатическими факторами, препятствующими сближению поверхностей частицы и пузырька. Одним из таких факторов может быть наличие полимолекулярного гидратного слоя на поверхности частицы.

На рис. 3, в схематически показан барьер, обусловленный структурной составляющей расклинивающего давления, для тех случаев, когда

радиус действия меньше (кривая 2) или больше (кривая 3) толщины ДС. Одним из направлений обеспечения или улучшения флотуемости при наличии структурной составляющей является применение таких ПАВ, адсорбция которых гидрофобизует поверхность частицы и либо уничтожает структурную составляющую расклинивающего давления, либо изменяет ее знак.

Другой путь обеспечения флотации дисперсий при наличии неэлектростатического фактора устойчивости коллоидов указан в работе [8]; это — стимулирование электростатического притяжения. Для этого необходимо, усиливая адсорбцию ПАВ, создать на поверхности пузырька высокий заряд, противоположный по знаку заряду частицы, что приведет к взаимодействию двойных слоев и появлению сил притяжения.

Если толщина ДС превышает толщину гидратного слоя, то за пределами радиуса действия неэлектростатических сил отталкивания будут действовать силы притяжения между противоположными по знаку зарядами частицы и пузырька. Таким образом, возникает агрегат пузырек — частица, между поверхностями которых сохранится зазор толщиной порядка протяженности барьера неэлектростатических сил отталкивания. Если увеличить радиус действия сил отталкивания при одной и той же толщине ДС, то потенциальная яма станет более мелкой. Желательно подбирать ПАВ таким образом, чтобы не только усиливалось электростатическое притяжение, но и одновременно ослаблялось отталкивание, обусловленное структурным фактором. Если радиус действия электростатических сил притяжения превышает радиус действия неэлектростатических (структурного происхождения) сил отталкивания, то флотуемость возможна (рис. 3, *в*, кривая 2). Если радиусы действия этих сил соизмеримы, то при наличии неэлектростатического барьера флотация оказывается невозможной (рис. 3, *в*, кривая 3).

Итак, третья особенность флотации малых частиц состоит в том, что ею можно управлять, используя ионогенные ПАВ, причем можно обеспечить флотуемость даже в случае действия неэлектростатических факторов устойчивости. Этот вывод подтверждается имеющимися в литературе экспериментальными данными. Так, Ласковским и Китченером показано [17—19], что поверхность не только чистого, но даже метилированного кварца имеет гидрофильные участки, которые обуславливают устойчивость суспензий и затрудняют флотацию. Флотуемость кварца обеспечивается в интервале концентрации додециламинхлорида, в котором знаки зарядов поверхностей пузырька и частицы были противоположными [17—19].

Флотация частиц кварца обеспечивается адсорбционной перезарядкой поверхности пузырька аминами. Резкое повышение флотуемости соответствует резкому увеличению адсорбции аминов. Если обычно управление флотуемостью достигается гидрофобизацией поверхности частиц, то здесь мы имеем дело с совершенно новым направлением во флотации, когда введением ПАВ модифицируется заряд поверхности пузырька. О незначительных изменениях поверхности кварца свидетельствует то, что (опыты Годдарда) ξ -потенциал кварца при введении ПАВ изменяется очень мало [17—19].

В работе [23] изучалось влияние перезарядки поверхности пузырька на флотацию водной дисперсии серы с размером частиц 0,4—1,8 мкм, стабилизированной лигносульфонатом аммония. Перезарядка осуществлялась при адсорбции катионактивного ПАВ с различными радикалами. Как видно из рис. 4, *в* и *г*, флотация наиболее интенсивно протекает при

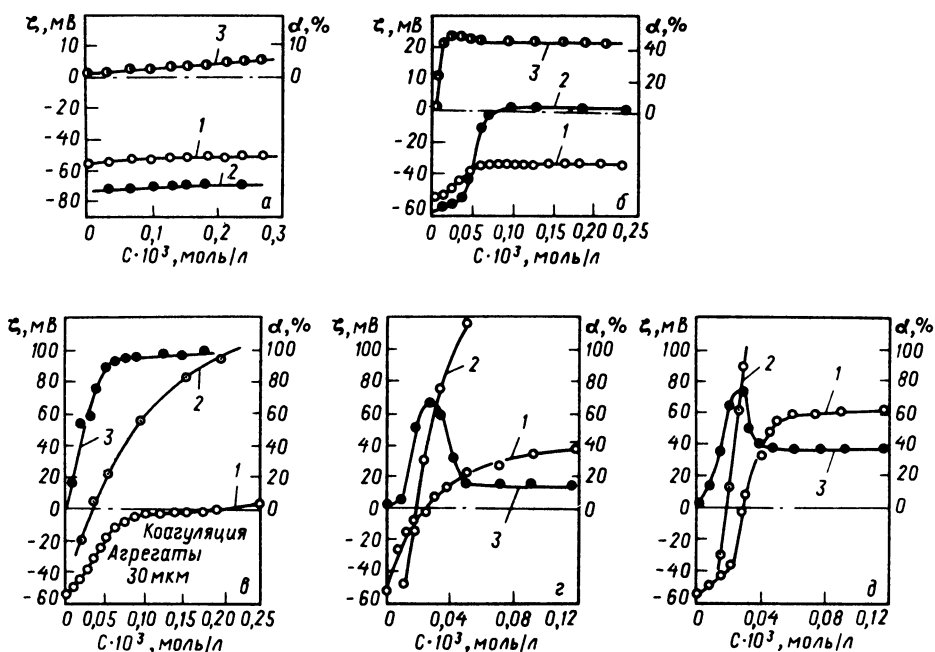


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала ζ частиц серы (1) и газовых пузырьков (2), а также степени флотационного извлечения α (3) от концентрации бисчетвертичных аммониевых солей с радикалами CH_3 (а), C_5H_{11} (б), C_8H_{17} (в), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (г) и $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (д)

противоположных зарядах частицы и пузырька. Поскольку ПАВ адсорбируется и поверхностью частицы, в области высоких его концентраций частица и пузырек приобретают одноименный положительный заряд, что приводит к снижению флотационного извлечения. Не вполне ясно, почему при этом извлечение, уменьшаясь, все же остается значительным. Впрочем и до введения ПАВ извлечение отлично от нуля (рис. 4, а), что может быть связано с механическим выносом частиц в пену. Другое объяснение связано с неравновесными поверхностными силами (см. гл. 1.5).

Экстремальная зависимость от концентрации ионогенного ПАВ получена и при изучении флотации кварца и алюминия (размер частиц 0,3 мкм) [24]. Спад флотационного извлечения авторы также объясняют возникновением электростатического отталкивания при одновременной перезарядке частицы и пузырька. Достоинством этой работы является расчет энергии взаимодействия частицы и пузырька, обусловленного силами притяжения, возникающими при частичном переносе цепей додецилсульфоната с поверхности частицы на поверхность пузырька, и силами отталкивания молекулярной, электростатической и стерической природы. Необходимые для расчета экспериментальные данные получены при измерениях величины адсорбции ПАВ на частицах (измеряли снижение поверхностного натяжения при адсорбции и электрофоретическую подвижность частиц). Расчетная суммарная энергия взаимодействия хорошо коррелирует с флотационным извлечением. Почти совпадают концентрации ПАВ, при которых максимальны энергия взаимодействия пузырька и частицы и степень извлечения.

Глубина потенциальной ямы, возникающей за пределами неэлектростатического барьера при перезарядке поверхности пузырька, недостаточна для бесконтактной флотации крупных частиц. Поэтому бесконтакт-

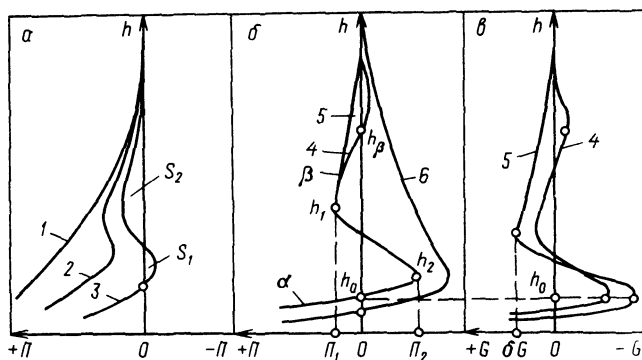


Рис. 5. Различные виды изотерм расклинивающего давления $\Pi(h)$ и зависимости избыточной свободной энергии G от ширины смачивающих пленок, h

ная флотация частиц при наличии неэлектростатической составляющей расклинивающего давления может быть обеспечена перезарядкой только в случае достаточно малых частиц.

Изотермы расклинивающего давления смачивающих пленок, краевого угол и закрепление частицы на поверхности пузырька. Поскольку закрепление частиц на поверхности пузырька определяется зависимостью расклинивающего давления смачивающей пленки от ее толщины, экспериментальные исследования в этом направлении представляют большой интерес для изучения микрофлотации. Подобные исследования проводят при формировании смачивающей пленки, находящейся в равновесии с мениском жидкости, на гладкой поверхности, чаще всего поверхности кварца. Толщина пленки убывает при возрастании гидростатического давления в объеме жидкости, формирующей пленку и мениск. Варьируя давление, изменяют толщину пленки. В области очень малых толщин изучают адсорбционные пленки, толщину которых варьируют, изменяя упругость насыщенных водяных паров. Методика, результаты и интерпретация подобных экспериментов изложены в монографии [6]. Качественный вид обычно встречающихся изотерм смачивающих пленок $\Pi(h)$ показан на рис. 5.

Устойчивым состоянием пленок отвечают участки изотерм, где $(d\Pi(h)/dh) < 0$. Так, для изотермы 5 устойчивыми являются области толщин $h > h_1$ (β — ветвь изотермы) и $h < h_2$ (α — ветвь изотермы). Интервал толщин от h_1 до h_2 отвечает неустойчивым состояниям пленок, здесь $d\Pi/dh > 0$. Действительно, пленка устойчива, если уменьшению ее толщины препятствует рост расклинивающего давления, чему соответствует $(d\Pi/dh) < 0$. Если же $d\Pi/dh > 0$, то начавшийся процесс утоньшения пленки будет продолжаться, т. е. расклинивающее давление падает с уменьшением h . В случае изотерм S-образного вида (кривые 2—5) в некотором интервале расклинивающих давлений (например, от 0 до $\Pi = \Pi_1$, кривые 4 и 5) каждому значению Π отвечают две возможные толщины пленки, принадлежащие λ - и β -ветвям изотермы соответственно. Термодинамически вполне устойчивым состояниям смачивающих пленок отвечает α -участок изотермы. Верхняя β -ветвь изотермы отвечает метастабильному состоянию. Это следует из анализа зависимости избыточной свободной энергии пленки от ее толщины $G(h)$; эта зависимость построена на рис. 5, в для кривых 4 и 5 по уравнению (11). Как видно из графика, минимальным значениям G отвечает область α -пленок.

Метастабильные β -пленки могут самопроизвольно переходить в более устойчивые α -пленки. Этот процесс сопровождается преодолением потенциального барьера δG и реализуется прорывом толстой β -пленки

и распадом ее на капли, покрывающие поверхность оставшейся α -пленки. Жидкость из капель перетекает через α -пленку под мениск, где давление ниже, или же (в случае летучих жидкостей) капли испаряются и перегоняются на вогнутую поверхность мениска или на поверхность α -пленки, над которыми давление пара ниже.

Переход $\beta \rightarrow \alpha$ является самопроизвольным и совершается стохастически в результате тепловых флуктуаций толщины пленки, вызывающих образование зародышей более стабильной α -фазы в метастабильной β -пленке. Прорыв β -пленок приводит к росту краевого угла и улучшению сцепления пузырька газа с флотируемой частицей.

Зависимость расклинивающего давления от толщины определяет величину краевого угла, формируемого между пленкой и мениском. Эта зависимость основана на известной формуле Юнга для угла смачивания; ее можно распространить и на тот случай, когда поверхность твердого тела покрыта смачивающей пленкой, только вместо удельной свободной энергии сухой поверхности твердого тела σ_{Sg} следует подставить удельную свободную поверхностную энергию твердого тела, покрытого смачивающей пленкой σ_{Sg}^* [25]:

$$\sigma_{eg} \cos \theta = \sigma_{Sg}^* - \sigma_{Sl}, \quad (12)$$

где σ_{eg} и σ_{Sl} — удельные энергии на границах раздела жидкость — газ и твердое тело — жидкость.

Поскольку смачивающие пленки сильно уменьшают краевой угол, представим $\cos \theta$ первыми двумя членами его разложения в ряд, $\cos \theta = 1 - \theta^2/2$. Тогда уравнение (12) преобразуется:

$$\theta^2 = 2 \frac{\sigma_{Sl} + \sigma_{eg} - \sigma_{Sg}^*}{\sigma_{eg}}. \quad (13)$$

Нетрудно видеть, что третий член в числителе стремится к сумме первых двух, если пленка неограниченно утолщается. Соответственно этому трехчлен в числителе имеет смысл работы, которую надо совершить, чтобы система перешла из одного состояния в другое: поверхность, покрытая смачивающей пленкой толщиной h_0 , стала поверхностью, граничащей со сплошной жидкостью, и наоборот. Работа эта выражается интегралом от расклинивающего давления:

$$\theta^2 = 2 \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (14)$$

Теперь ясно, что кривые 1—3 на рис. 5 отвечают случаю полного смачивания [2], т. е. когда площадь захода изотермы в область $\Pi < 0$ меньше площади графика S в области $\Pi > 0$. Неполному смачиванию, когда объемная жидкость образует с равновесной пленкой конечный краевой угол θ , отвечают кривые 4—5 (здесь $S_1 > S_2$).

Из изложенного следует, что на формирование конечного краевого угла, т. е. на закрепление частицы, оказывает влияние как β -ветвь кривой расклинивающего давления (влияющая на площадь S_2), так и α -ветвь, продолжение которой в область отрицательных значений расклинивающего давления влияет на площадь S_1 . Но α - и β -ветви формируются под влиянием различных компонент расклинивающего давления. Поэтому формула (14) имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Она дает возможность выявить факторы, влияющие на краевой угол, и следовательно его изменять [6]. Однако экспериментально удается изучить только часть изотермы расклинивающего дав-

ления. Участок кривой $h_2 < h < h_1$, отвечающий неустойчивой смачивающей пленке, самопроизвольно утоньшающийся, до сих пор не удавалось экспериментально воспроизвести. Поэтому, казалось бы, о площади S_2 судить трудно. Однако если обнаруживается хорошее совпадение экспериментальных данных для наблюдаемых участков изотермы с теоретическими, то можно судить об участке кривой $h_2 < h < h_1$, описывая его теоретическими кривыми, являющимися продолжениями кривых на участках $h < h_2$ и $h > h_1$. Следует отметить еще одну особенность экспериментальных данных: они получены при низких концентрациях электролита ($10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л). При таких низких концентрациях дебаевский радиус составляет 1—10 нм и действие электростатических сил преобладает над действием других сил, поэтому β -ветвь кривой расклинивающего давления определяется действием электростатических сил [6].

Рассчитанная с учетом действия только одних электростатических сил изотерма расклинивающего давления хорошо согласуется с экспериментальными данными для β -пленок на силикатных поверхностях, полученными различными авторами. Прорыв β -пленки для $c^{el} = 10^{-5}$ моль/л происходит при $h_1 = 50$ нм, для $c^{el} = 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л при $h_1 = 30 - 40$ нм; β -пленка утрачивает устойчивость при $pH = 2 - 3$, когда достигается изоэлектрическое состояние кварца. Между тем, увеличение pH , ведущее к повышению потенциала поверхности кварца вследствие адсорбции ионов OH^- , приводит к стабилизации β -пленки.

Адсорбция анион-активного ПАВ, усиливающего отрицательные заряды обеих поверхностей пленки, способствует увеличению ее толщины и энергетического барьера. Этим экспериментально подтверждается обосуждаемая выше первая особенность микрофлотации. Адсорбция на поверхности подложки многозарядных катионов (например Al^{3+}) приводит к снижению ее отрицательного потенциала. Поэтому β -пленки таких растворов либо тоньше, либо вообще неустойчивы. При адсорбции катион-активных ПАВ потенциал поверхности пленка — газ уменьшается, электростатическая составляющая расклинивающего давления изменяет знак, принимая отрицательные значения, и в результате этого β -ветвь не реализуется (см. рис. 5, б, кривая б). Устойчивыми являются в этом случае только тонкие α -пленки. Эти наблюдения экспериментально подтверждают существование рассмотренных выше второй и третьей особенностей микрофлотации. Следует отметить, что, снижая или изменяя заряд на границе раздела вода — воздух, можно устранить энергетический барьер и обеспечить достаточно глубокую потенциальную яму и конечное значение краевого угла.

Заход изотермы в область $\Pi < 0$ связан с изменением знака Π_e -составляющей при утоньшении пленки, а возврат в область $\Pi > 0$ объясняется действием структурного отталкивания $\Pi_s > 0$. Возможность изменения знака Π_e следует из теории гетерокоагуляции, если потенциал одной из поверхностей достаточно мал. При $\Pi_s > 0$ α -ветвь может быть обусловлена только структурными силами, так как электростатическая составляющая в этом случае имеет другой знак. В работе [9] показано, что молекулярную составляющую, по крайней мере в случае плавленого кварца, можно вообще не принимать во внимание, так как она имеет значительно меньшую величину по сравнению с электростатической составляющей давления.

На рис. 6 показаны в разных масштабах участки изотермы для областей больших (рис. 6, а) и малых (рис. 6, б) толщин пленки [9], рассчитанной по уравнению (11) и формулам теории гетерокоагуляции. При

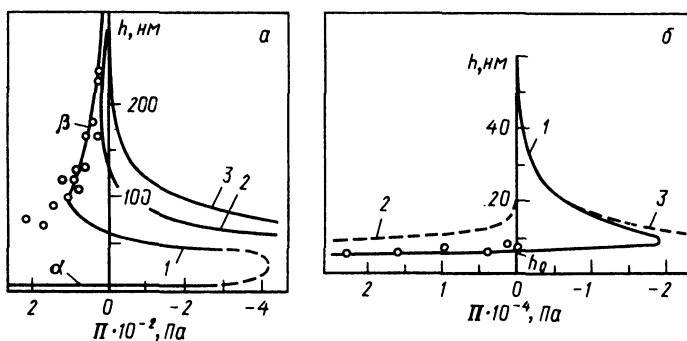


Рис. 6. Теоретически рассчитанные изотермы раскливающего давления $\Pi(h)$ пленок воды на поверхности кварца при $c=10^{-5}$ моль/л, рН 7 и $\psi_1=6$:

а — область больших толщин; 1 — $\psi_2=2,2$; 2 — $\psi_2=1$; 3 — $\psi_2=0$; б — область малых толщин; 1 — $\psi_2=2,2$; 2, 3 — изотермы $\Pi_S(h)$ и $\Pi_e(h)$

этом принято $K=2 \cdot 10^6$ Па, и $l=2$ нм. При расчете электростатической компоненты раскливающего давления принято: $c^{el}=10^{-5}$ моль/л, рН=7, потенциал поверхности кварца $\psi_1=6$, поверхности раздела вода — воздух $\psi_2=2,2$. Рассчитанная таким образом изотерма раскливающего давления хорошо согласуется с экспериментальными данными (точки на рис. 6) как для α -ветви, так и β -ветви. Зависимость $\Pi_S(h)$ показана штриховой линией. Совместное действие обеих компонент раскливающего давления обуславливает ее заход в область отрицательных значений и соответственно расчетное значение краевого угла θ . Обсуждаемая работа является первой, в которой удалось количественно описать изотерму раскливающего давления в области как β -, так и α -пленки, что дает возможность наметить перспективы количественного описания закрепления малых гидрофильных частиц на пузырьрке.

Точность интерпретации экспериментальных исследований со смачивающими пленками лимитирована следующим. Применение формулы Смолуховского для расчета электрокинетического потенциала поверхности раздела вода — воздух строго не обосновано теоретически. Пока не выявлен механизм формирования ДС на поверхности раздела вода — воздух. Не установлено, независимость от толщины пленки характерна для потенциала или заряда этой поверхности. Поскольку исследования проводят при наличии толстых граничных слоев на поверхности кварца, должен быть учтен эффект пониженной растворимости ионов в структурно модифицированной воде, т. е. необходимо заменить уравнение П. Б. более общим уравнением.

Этот эффект усиливает электростатическое взаимодействие, что существенно особенно для области высоких концентраций электролита, когда диффузный слой сжимается и соответственно потенциальная яма за пределами граничного слоя становится очень узкой. Чем уже яма, тем меньше интеграл в правой части уравнения (12) и меньше краевой угол. Поэтому важно продолжить исследования смачивающих пленок в области санти-децинормальных концентраций. В граничном слое концентрация при этом может быть на один-два порядка понижена, что будет способствовать проникновению диффузного слоя за пределы граничного слоя и сохранению потенциальной ямы [26]. Об актуальности этого вопроса свидетельствуют измерения краевых углов и толщин α -пленок в области высоких концентраций электролита на стекле, кварце и слюде, проведенные в последнее время.

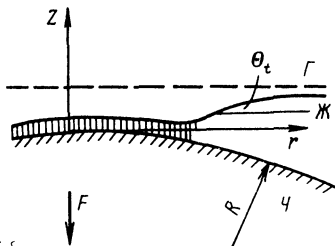


Рис. 7. Профиль смачивающей пленки на сферической частице (область действия поверхностных сил заштрихована):

Г — газ; Ж — жидкость, Ч — частица; F — отрывная сила; θ_t — краевой угол

α -Пленки значительной толщины, порядка 10 нм, сохраняются при концентрации электролита выше сантинормальной. Следует допустить при этом заход $\Pi_S(h)$ изотермы в область отрицательных значений, так как формируется краевой угол, причем достаточно большой и увеличивающийся с концентрацией электролита. При толщине α -пленки 10 нм и концентрации электролита выше 10^{-1} моль/л ионная атмосфера «утоплена» в граничном слое, поэтому площадь S_2 очень мала, что не согласуется с большими значениями краевого угла. Приходится допустить, что в этом случае концентрация электролита снижается в пределах граничного слоя.

Прочность закрепления частицы на пузырьке воздуха определяется не только краевым углом, но и периметром смачивания. Периметр смачивания применительно к крупным частицам обычно рассчитывают с учетом только капиллярных сил, причем краевой угол смачивания считается заданным. Как видно из изложенного, закрепление частиц при сохранении толстой смачивающей пленки происходит в поле дальнедействующих поверхностных сил. Расчет изображенного на рис. 7 профиля пленки проведен [22] на основе решения уравнения Дерягина [6], т. е. с учетом поверхностных и капиллярных сил. При этом получена формула для краевого угла, совпавшая с выражением (14) и формула для радиуса периметра смачивания r^* . Последний тем больше, чем больше сила, приложенная к частице f . Уравнение, определяющее величину r^* , не имеет решения при $f > f_{\max}$ (f_{\max} — максимальная отрывная сила, при которой частица еще удерживается в поле поверхностных сил пузырька). Эти уравнения имеют вид:

$$f_{\max} = \frac{\pi}{2} \Pi_1 a \Delta h; \quad (15)$$

$$r_{\max}^* = r^*|_{f_{\max}} = \frac{1}{2} a \sqrt{\Pi_1 \Delta h / \sigma}, \quad (16)$$

где a — радиус частицы; $\Delta h \approx h_2 - h_1$; Π_1 — абсолютное значение максимального отрицательного расклинивающего давления; σ — поверхностное натяжение.

1.2. ТРАНСПОРТНАЯ СТАДИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА МИКРОФЛОТАЦИИ

Особенности механизма переноса малых частиц к поверхности пузырька. Процесс сближения частицы с поверхностью пузырька претерпевает качественные изменения при переходе от больших (по сравнению с размером частицы) расстояний между их поверхностями к малым. Поток жидкости обтекает поверхность пузырька, линии тока жидкости искривляются, и в той или иной мере в это движение жидкости вовлекается частица.

Достаточно крупная частица под действием инерционных сил движется почти прямолинейно вплоть до столкновения с поверхностью пузырька, которое осуществляется, если $b < R + a$, где a — радиус частицы (рис. 8). Чем меньше частица и чем меньше ее плотность отличается от плотности среды, тем меньше действующие на нее силы инерции и тем в большей степени ее траектория совпадает с линией тока жидкости. Таким образом, при одном и том же прицельном расстоянии крупные частицы движутся практически по прямой линии (линия 1), тогда как траектории мелких частиц практически совпадают с соответствующими линиями тока жидкости (линия 2). Траектории частиц промежуточного размера распределяются в области, ограниченной линиями 1 и 2, причем по мере уменьшения частицы смещаются от линии 1 к линии 2 и возможность столкновения уменьшается.

Отклонение траектории малых частиц от прямолинейного пути к поверхности пузырька на расстояниях порядка размера пузырька обусловлено гидродинамическим воздействием, которое естественно называть дальним. Пузырек искривляет линии тока жидкости и тем самым искривляет траектории малых частиц, т. е. действует на них через поле скоростей жидкости. В случае крупных частиц инерционные силы значительно превышают силы дальнего гидродинамического взаимодействия (ДГВ), которое поэтому слабо проявляется. В случае же малых частиц инерционные силы малы по сравнению с ДГВ [27]. Таким образом, процесс сближения крупных частиц с пузырьком обеспечивается инерционными силами, а в случае малых частиц этот процесс протекает безынерционно, причем он сильно затруднен дальним гидродинамическим взаимодействием. В этом состоит отличие транспорта малых частиц к поверхности пузырька от транспорта крупных частиц.

Наряду с дальним гидродинамическим взаимодействием, при котором траектория безынерционного движения частицы совпадает с линией тока жидкости, существует гидродинамическое взаимодействие на расстояниях порядка радиуса частицы. Последнее приводит к отклонению траекторий частиц от соответствующих линий тока жидкости. Это взаимодействие естественно называть ближним гидродинамическим взаимодействием (БГВ). На основе решения гидродинамической задачи о выдавливании жидкости из зазора при приближении сферической частицы к плоской поверхности (решение Тейлора) в работе [8] показано, что БГВ может воспрепятствовать соприкосновению частиц с пузырьком. Согласно Тейлору, при толщине зазора $h \ll a$ гидродинамическое сопротивление пленки процессу утоньшения равно:

$$f = va/h, \quad (17)$$

где v — скорость сближения частиц с некоторым участком поверхности пузырька, который можно условно рассматривать как плоский.

Если на частицу действует постоянная прижимающая сила f , то согласно выражению (17) имеем

$$v = fh/a, \quad (18)$$

т. е. чем тоньше пленка, тем меньше скорость ее утоньшения. Отсюда следует, что для полного удаления жидкости из зазора требуется бесконечно большое время:

$$T = \int_h^0 \frac{dh}{v(h)} = \int_h^0 \frac{dh}{fh} = \frac{1}{f} \ln \left| \right|_h^0 \rightarrow \infty. \quad (19)$$

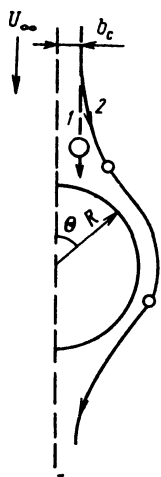


Рис. 8. Влияние инерции частиц на их траектории в окрестности всплывающего пузырька при одном и том же прицельном расстоянии b :

1 — траектория большой (инерционной) частицы; 2 — траектория малой (безынерционной) частицы

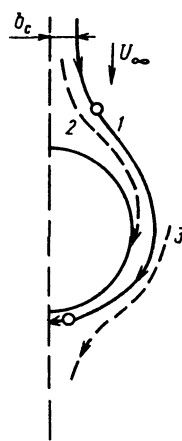


Рис. 9. Предельная траектория частиц (кривая 1) и траектории частицы при $b < b_c$ (кривая 2) и $b > b_c$ (кривая 3)

В связи с этим возникает вопрос о природе сил, прижимающих частицу к поверхности пузырька и обеспечивающих утоньшение пленки в течение малого времени. Этот парадокс снимается, если учесть действие поверхностных сил притяжения, возрастающих с уменьшением расстояния быстрее, чем вязкое сопротивление пленки. Утоньшение последней при толщинах больше эффективного радиуса действия поверхностных сил осуществляется под действием прижимной гидродинамической силы. Выше экваториальной плоскости линии тока жидкости приближаются к поверхности пузырька. Это означает, что радиальная составляющая скорости жидкости в этом случае направлена к поверхности пузырька. Так как в зоне БГВ движение частицы к поверхности затруднено, радиальная составляющая скорости жидкости больше, чем радиальная составляющая скорости частицы, а при малых толщинах зазора и соответственно большом вязком сопротивлении — значительно больше. В результате радиальное течение жидкости около частицы, замедлившей сближение последней с пузырьком, прижимает ее к пузырьку. В первом приближении эту гидродинамическую силу можно оценить по формуле Стокса, подставив в нее радиус частицы и разность между локальными значениями скоростей жидкости и частицы.

Таким образом, утоньшение межфазной пленки в случае крупных частиц осуществляется в процессе инерционного удара, в случае малых частиц — под действием прижимной гидродинамической силы, что является еще одним существенным отличием, характерным для флотации малых частиц.

Процесс утоньшения межфазной пленки в случае крупных частиц осложняется наличием вмятины, возникающей на поверхности пузырька при инерционном ударе частицы. В работе [28] показано, что при безынерционном осаждении малых частиц на поверхность пузырька деформация последнего под влиянием прижимной гидродинамической силы незначительна. Это третье существенное отличие осаждения малых частиц от осаждения крупных частиц облегчает построение количественной кинетической теории флотации малых частиц.

Роль дальнего гидродинамического взаимодействия и гравитационной силы в транспортной стадии элементарного акта. Процесс сближения частиц с поверхностью пузырька можно списать количественно на основе представления об эффективности их столкновения:

$$E = b_c^2 / R^2, \quad (20)$$

где b_c — максимальный радиус трубки тока, набегающего на пузырек потока жидкости, все частицы из которой оседают на поверхность пузырька (рис. 9).

Частицы, движущиеся по линии тока с прицельным расстоянием меньше b_c , оседают на поверхность пузырька (кривые 2 и 3), а с прицельным расстоянием больше b_c уносятся потоком. Как видно из рис. 9, вычисление E по существу сводится к расчету «предельной траектории» (кривая 1) и соответственно прицельного расстояния b_c .

В гидродинамической теории флотации не учитывается влияние частицы на гидродинамическое поле пузырька. Это оправдано при выполнении условия $a/R \ll 1$, что позволяет рассматривать движение частицы в заданном гидродинамическом поле пузырька.

Течение жидкости в окрестности всплывающего пузырька носит потенциальный характер, если движение его поверхности не заторможено ПАВ и критерий Рейнольдса:

$$Re = (2RU/v) \gg 1,$$

где U — скорость всплывания пузырька; v — кинематическая вязкость.

В потенциальном режиме и при незаторможенной поверхности скорость пузырька выражается формулой:

$$U = \frac{1}{9} \frac{gR^2\rho}{\eta}, \quad (21)$$

где η — вязкость жидкости; g — ускорение свободного падения.

При значении R , близком к 0,06 см, экспериментальное значение U на 30 % ниже, чем рассчитанное по выражению (21). При больших размерах пузырька его форма сильно отличается от сферической. Критерий Рейнольдса очень быстро (по кубическому закону) убывает с уменьшением радиуса пузырька и соответственно распределение скорости жидкости отклоняется от потенциального, которое выражается известными формулами:

$$u_r(r, \theta) = -U \left(1 - \frac{1}{\rho^3}\right) \cos \theta; \quad (22)$$

$$u_\theta(r, \theta) = U \left(1 + \frac{1}{2\rho^3}\right) \sin \theta. \quad (23)$$

Здесь введена сферическая система координат (r, θ) , начало которой совпадает с центром пузырька, и введена безразмерная координата $\rho = r/R$.

При $Re < 1$ течение жидкости приобретает вязкий характер и движение поверхности пузырька обычно полностью затормаживается адсорбционным слоем ПАВ. Распределение скоростей при этом описывается формулой Стокса:

$$u_r(r, \theta) = -U \left(\frac{1}{2\rho^3} - \frac{3}{2} \frac{1}{\rho} + 1\right) \cos \theta; \quad (24)$$

$$u_\theta(r, \theta) = U \left(1 - \frac{3}{4\rho} - \frac{1}{4\rho^3}\right) \sin \theta. \quad (25)$$

Заметим, что при R порядка 80 мкм $Re = 1$.

Расчет эффективности безынерционного столкновения, впервые проведенный Сазерлендом [17—19], основан на рассмотрении линии тока жидкости с учетом конечного размера частицы сферической формы. Функция, характеризующая линию тока жидкости, связана с полем скоростей известными дифференциальными соотношениями и, например, в случае потенциального течения задается в неявном виде формулой

$$\psi_p = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \rho^2 \left(1 - \frac{1}{\rho^3}\right) = \text{const}, \quad (26)$$

где ψ_p — константа, многообразие значений которой дает семейство линий тока жидкости.

Как видно из (26), линия тока симметрична относительно экваториальной плоскости пузырька $\theta = \pi/2$. Это значит, что частица, движущаяся по линии тока жидкости, ближе всего подходит к поверхности пузырька при $\theta = \pi/2$. Поскольку центр частицы перемещается по линии тока жидкости, частица должна коснуться поверхности пузырька, если расстояние до нее от линии тока равно радиусу частицы. По Сазерленду [17—19], линия тока жидкости, проходящая через точку

$$r = R + a; \quad \theta = \pi/2, \quad (27)$$

представляет собой предельную траекторию частицы. При условии (27) частица соприкасается с пузырьком. Если же увеличивать прицельное расстояние, даже ближайшее расстояние линии тока от поверхности пузырька ($\theta = \pi/2$) окажется больше радиуса частицы. Подставляя значения r и θ в выражение (26), можно определить константу ψ_p , характеризующую предельную линию тока ψ_{pe} , значения которой позволяют вычислить эффективность столкновения в потенциальном режиме E_{p0} в соответствии с выражениями (20) и (26) на основе предельного перехода:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} (\rho^2 \sin^2 \theta) = \frac{1}{R^2} \lim_{r \rightarrow \infty} (r^2 \sin^2 \theta) = \frac{b^2}{R^2} = E = 2\psi_{pe}. \quad (28)$$

После подстановки выражения для ψ_p в точке (27), в которой при $a/R \ll 1$ учтен только линейный по малому параметру член, получим:

$$E_{p0} = \left[\left(1 + \frac{a}{R}\right)^3 - 1 \right] \left(1 + \frac{a}{R}\right)^{-1} \approx 3 \frac{a}{R}. \quad (29)$$

Согласно формуле Сазерленда (29), эффективность столкновения малых частиц с пузырьками может быть значительно меньше эффективности столкновения крупных частиц, которая составляет примерно единицу. В частности, для описания безынерционной флотации стоксовскими пузырьками предложено использовать формулу Фукса [17—19]:

$$E_{s,0} = \frac{3}{2} \left(\frac{a}{R}\right)^2. \quad (30)$$

Из сопоставления выражений (29) и (30) видно, что при вязком течении жидкости, ДГВ в значительно большей степени снижает скорость флотации, чем при потенциальном (при равных значениях a/R).

Флинт и Говард [17—19] считают силу тяжести важнейшим фактором, влияющим на захват малых частиц пузырьками любого размера и соответственно возражают против игнорирования седиментации (при $Re \gg 1$) [13]. Согласно [17—19] E_0 пропорционально G :

$$G = u_g/U,$$

где u_g — скорость седиментации частицы на поверхность пузырька;

$$u_g = \frac{2}{9} \frac{\Delta \rho g}{\rho^3} a^2,$$

$\Delta \rho$ — разность плотностей частицы и воды.

Это значит, что при равенстве плотностей частицы и среды флотация по Флинту и Говарду невозможна, что противоречит формуле Сазерленда (29), в которой $\Delta \rho$ вообще отсутствует. Это противоречие — результат того, что Флинт и Говард не учли важнейший фактор безынерционной флотации малых частиц — их конечный размер, а Сазерленд не учел силу тяжести. Воспользуемся более общей функцией тока, описывающей семейство траекторий частиц с учетом их седиментации:

$$\psi_p^* = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \rho^2 \left[1 + G - \frac{1}{\rho^3} \right]. \quad (31)$$

Значение ψ_p^* , соответствующее предельной траектории, выделяется из всего семейства траекторий условием: $\theta = \pi/2$ и $\rho = 1 + (a/R)$. Принимая во внимание конечный радиус частиц и учитывая ограничение $a/R \ll 1$, можно записать:

$$\psi_p^* = \frac{\left(1 + \frac{a}{R}\right)^3 (1+G) - 1}{2 \left(1 + \frac{a}{R}\right)} \cong \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{3a}{R}\right) (1+G) - 1 \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{3a}{R} (1+G) + G \right]. \quad (32)$$

Подставляя значение ψ_p^* в выражение (28), получим формулу, обобщающую результаты Сазерленда и Флинта — Говарда:

$$E_0 = E_p + \frac{G}{1+G}. \quad (33)$$

Поскольку фактор G пропорционален $(a/R)^2$ и является малой величиной второго порядка, а фактор E_p , как видно из (29), представляет собой малую величину первого порядка, в формуле (33) величиной G можно пренебречь, и тогда выражение (33) превращается в (29). Этим доказывается, что при потенциальном течении сила тяжести не влияет на кинетику безынерционной флотации, и выводы Флинта и Говарда являются неверными. Ошибка авторов состоит в том, что они учитывают эффект второго порядка малости (влияние гравитационной силы), но пренебрегают эффектом первого порядка (влияние конечного размера частицы).

Относительный вклад седиментации и ДГВ при $Re \ll 1$ можно оценить, если использовать функцию тока стоксовского поля скоростей на основе метода Сазерленда. Еще более наглядно и просто эту задачу можно решить на основе другого метода. При безынерционной флотации и без учета ДГВ скорость частиц известна на любом расстоянии от пузырька:

$$\vec{v} = \vec{u} + \vec{u}_g, \quad (34)$$

так что целесообразно составить выражение для радиальной компоненты плотности потока частиц

$$j_r = n(r, \theta) v_r(r, \theta),$$

где $n(r, \theta)$ — концентрация частиц непосредственно у поверхности пузырька.

Проинтегрировав плотность потока по верхней половине поверхности пузырька, получим число частиц N , сталкивающихся с пузырьком в единицу времени, которое связано с E_0 :

$$N = \pi R^2 E_0 U n_0, \quad (35)$$

где n_0 — концентрация частиц вдали от пузырька.

Подобный расчет числа частиц оказывается простым далеко не всегда, так как в общем случае $n(r, \theta)$ изменяется вдоль траектории их движения, например, под действием инерционных сил. Ранее нами была доказана теорема, согласно которой концентрация частиц остается постоянной, если поле скоростей частиц соленоидально, т. е. выполняется условие $\operatorname{div} \vec{v} = 0$.

Поскольку этому условию также удовлетворяет поле скоростей (34), можно воспользоваться формулой, полученной с учетом (35):

$$E_0 = \frac{1}{\pi R^2 U n_0} \int_0^{\theta_c} n_0 (u_r + u_{gr}) 2\pi R^2 \sin \theta d\theta = 2 \int_0^{\theta_c} \left(\frac{u_r}{U} + \frac{u_{gr}}{U} \right) \Big|_{R=a} \sin \theta d\theta, \quad (36)$$

где θ_c — характеризует границу области осаждения частиц на поверхности пузырька.

Представив радиальную скорость частицы через функцию тока и подставив в (36), снова получим формулу (33).

Учет влияния конечного размера частиц состоит в том, что интегрирование (36) проводится не по поверхности пузырька, а по концентрической сфере радиуса $R+a$. Отсюда, в частности, следует условие для нахождения θ_c (минимального угла), при котором

$$v_r(R+a, \theta_c) = 0. \quad (37)$$

При стоксовском и потенциальном распределениях скоростей условие (37) совпадает с $\theta_c = \pi/2$. Идентичность этого метода и метода Сазерленда ясна из общих соображений. Неудивительно поэтому, что при подстановке в выражение (36) u_r согласно (22) получается формула (29).

Если же подставить в (36) u_r согласно (24), то получится формула, аналогичная (30), но более точная, так как учтена седиментационная составляющая:

$$E_{0s} = \frac{3}{2} \frac{a^2}{R^2} + \frac{\Delta\rho}{\rho} \frac{a^2}{R^2}. \quad (38)$$

Формула (36) пригодна для расчета эффективности безынерционного столкновения не только при потенциальном и стоксовском, но и при иных распределениях скорости жидкости, поскольку они соленоидальны. При этом достаточно располагать выражением для распределения радиальной составляющей скорости на расстоянии от поверхности, равном радиусу частицы. Например, формулы (22) и (24) в этом случае упрощаются следующим образом:

$$u_r \cong -3 \frac{a}{R} \cos \theta \quad (\operatorname{Re} \gg 1); \quad (39); \quad u_r \cong -\frac{3}{2} \frac{a^2}{R^2} \cos \theta \quad (\operatorname{Re} < 1). \quad (40)$$

Сопоставляя эти формулы, видим, что в отсутствие тангенциального движения жидкости ее радиальная скорость у поверхности уменьшается в R/a . Поэтому в стоксовском режиме E_0 является величиной, пропорциональной квадрату малого параметра a/R . Этот результат можно получить и при больших числах Рейнольдса, если поверхность сильно заторможена ПАВ, т. е. формула (30) пригодна в общем случае, и E_0 пропорционально квадрату упомянутого малого параметра при произвольной величине числа Рейнольдса и заторможенной поверхности. Таким образом,

торможение поверхности очень сильно снижает эффективность столкновения частицы и пузырька.

Ближнее гидродинамическое взаимодействие (БГВ) и поверхностные силы. Как отмечалось выше, БГВ характеризуется балансом двух сил, одна из которых, обусловленная вязким сопротивлением пленки, препятствует ее утоньшению, вторая (прижимная гидродинамическая сила) способствует ему.

Эти компоненты БГВ должны уравнивать одна другую, если не принимать во внимание прочие силы (силы тяжести, инерции, а также поверхностные силы).

Возрастание гидродинамического сопротивления $F_r(H)$ межфазной пленки при сближении сферы со свободной плоской поверхностью количественно описано Бреннером [17—19]:

$$F_r(H) = 6\pi\eta av_r(H) f_1^{-1}(H); \quad (41)$$

$$f_1(H) = 4H/(1 - 9,1H - 5,8H^2 + 2H^3); \quad H = h/a. \quad (42)$$

Естественно, что сопротивление растет с увеличением линейных размеров пленки (с увеличением размера частицы), увеличением скорости утоньшения dH/dt , равной скорости частицы:

$$a \frac{dH}{dt} = v_r(H). \quad (43)$$

Наконец, возрастание сопротивления с утоньшением пленки отражено в виде функции $f_1(H)$. При выводе формулы (41) не учитывалась деформация поверхности пузырька прижимаемой частицей. В работе [28] показано, что эта деформация мала при достаточно малом размере частиц, и формула (41) сохраняет свое значение.

Задача о прижимной гидродинамической силе, способствующей утоньшению межфазной пленки в процессе БГВ, решалась в работах [17—19] для стоксовского режима и в работе [29] — для потенциального режима. При этом установлено, что прижимная сила в 2—3 раза превышает значение, вычисленное по формуле Стокса.

Прижимная гидродинамическая сила не может обеспечить соприкосновения частицы и пузырька, так как она имеет конечную величину, а сопротивление возрастает неограниченно по мере утоньшения межфазной пленки. В работе [8] однако, показано, что флотация оказывается возможной при воздействии поверхностных сил. Здесь могут реализоваться два случая. Известно [6], что межфазные пленки при достижении в процессе утоньшения критической толщины h_{cr} могут утрачивать устойчивость и самопроизвольно разрушаться. Заменяя в верхнем пределе интеграла (19) ноль на h_{cr} вместо бесконечности получим в результате интегрирования $\ln(h_0/h_{cr})$. Таким образом, безынерционная флотация в благоприятных условиях или в присутствии флотореагентов, обеспечивающих выполнение условия $h_{cr} \neq 0$, оказывается возможной. Ее возможность можно показать и не вводя представление о спонтанном прорыве пленки, если учесть дальноедействие молекулярных или электростатических сил притяжения и их прямое воздействие на частицу, так как сила притяжения растет с уменьшением h согласно выражению (3) быстрее, чем сила сопротивления утоньшающейся пленки. Поэтому время утоньшения пленки оказывается достаточно малым.

В работах [30, 31] проведен расчет влияния БГВ на эффективность захвата частицы при $h_{cr} = 0$ и пренебрежении дальноедействием молекулярных сил. Формулы, полученные при использовании стоксовского

и потенциального распределений скоростей, имеют вид:

$$E_s = E_0 f_s; \quad (44); \quad E_p = E_0 f_p, \quad (45)$$

где f_s, f_p — функции, отражающие влияние БГВ на элементарный акт флотации.

При любых значениях безразмерного параметра $H_{cr} = h_{cr}/a$ эти функции меньше единицы, убывают при уменьшении H_{cr} и обращаются в нуль при $H_{cr} = 0$, что согласуется с изложенным выше представлением о механизме влияния БГВ на процесс осаждения частицы. При уменьшении H_{cr} от 10^{-1} до 10^{-3} функция f_s убывает от 0,5 до 0,15, т. е. зависимость значения E_s от абсолютной величины h_{cr} является очень слабой. Таким образом, БГВ важно учитывать не только при рассмотрении вопроса о возможности флотации, но и в других случаях; этот эффект снижает число актов соприкосновения частиц с пузырьком в несколько раз.

Теория БГВ развита без использования феноменологического параметра h_{cr} на основе прямого учета зависимости молекулярных сил от h [17—19]. При этом получены следующие выражения:

$$E_s = E_0 f_s(W_s); \quad W_s = \frac{2AR_s^2}{27U_s \pi \eta a^4}; \quad (46)$$

$$E_p = E_0 f_p(W_p); \quad W_p = \frac{4AR_p}{27U_p \pi \eta a^3}, \quad (47)$$

где U_s и U_p — скорости всплывания пузырька в стоксовском и потенциальном режимах.

Численный анализ универсальных функций f_s и f_p позволил следующим образом аппроксимировать формулы (46) и (47) в системе:

$$E_s \approx 0,11 \frac{a^{1,4}}{R_s^2} A^{1/6}; \quad (48) \quad E_p = 1,1 \frac{a^{0,8}}{R_p} A^{1/15}. \quad (49)$$

Хотя абсолютная величина E очень слабо зависит от константы Гамакера, значение которой лежит в пределах от 10^{-24} до 10^{-19} Дж, все же флотация возможна при $A < 0$, т. е. в случае, если дисперсионная сила направлена в сторону от поверхности пузырька. Таким образом, молекулярные силы действуют почти по принципу «да-нет», в зависимости от знака A .

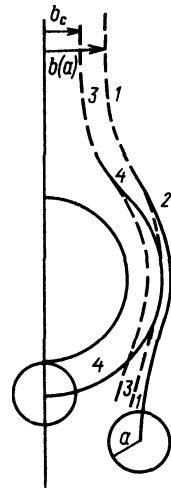
Вывод формул (44) — (49) основан на рассмотрении предельной траектории, изменившейся под влиянием БГВ, что привело к уменьшению радиальной скорости частицы, которая пропорциональна скорости утоньшения пленки, и тем в меньшей степени, чем тоньше последняя. Уменьшение радиальной составляющей скорости при сохраняющейся величине тангенциальной означает, что по мере приближения к пузырьку траектория частицы все больше отклоняется от поверхности пузырька по сравнению с линией тока жидкости.

На рис. 10 показано смещение под влиянием БГВ безынерционной траектории частицы относительно линии тока жидкости l , являющейся по Сазерленду предельной траекторией. В результате этого смещения частица, перемещающаяся по линии тока l вдали от пузырька, не коснется его поверхности. С учетом отрицательного влияния БГВ оказывается, что предельная траектория соответствует значению b/c , меньшему, чем в теории Сазерленда, причем положением точки касания на экваторе сохраняется.

Таким образом, E уменьшается, во-первых, в результате искривления линий тока жидкости под влиянием ДГВ, и во-вторых, вследствие откло-

Рис. 10. Влияние размера частиц при безынерционной флотации на их траектории в окрестности всплывающего пузырька:

1, 3 — линии тока жидкости, соответствующие прицельным расстояниям соответственно b , и b_a ; 2, 4 — траектории частиц, отклоняющиеся от линий тока жидкости под влиянием БГВ



нения траектории частицы относительно линии тока под влиянием БГВ.

Вызывает удивление, почему уменьшение радиальной скорости частицы при малых h (в $(a/h)^2$, т. е. в сотни и тысячи раз) приводит к сравнительно скромным кинетическим последствиям, выражаемым вторыми сомножителями в формулах (46) и (47). Во-первых, это снижение скорости локализовано на малых расстояниях от поверхности, где меньше подлежащее преодолению расстояние. Во-вторых, влияние БГВ приводит, как это было видно, к уменьшению прицельного расстояния b , а с уменьшением b неограниченно растет время перемещения частицы вдоль поверхности пузырька. Действительно, с уменьшением b частица приближается к поверхности пузырька на расстояние порядка ее размера при меньших углах θ . Чем меньше θ , тем меньше тангенциальная скорость, выражаемая формулой (25), и, следовательно, больше время перемещения вдоль поверхности пузырька, время, предоставляемое для утоньшения пленки.

Все эти результаты относятся к наиболее благоприятному для флотации случаю, когда поверхностные силы способствуют процессу кинетического прилипания, так что эти затруднения обусловлены лишь ростом гидродинамического сопротивления пленки в процессе ее утоньшения. Пусть теперь существуют поверхностные силы отталкивания. Если они локализованы в тонком слое, а на нескольких больших расстояниях локализована достаточно глубокая потенциальная яма, то возможна флотация за счет дальней агрегации. Сопротивление пленки утоньшению замедляет процесс вхождения частицы в эту яму, что дает дополнительный множитель в формулы для E , как в рассмотренном выше случае, порядка нескольких десятых.

Более существенна роль БГВ, когда барьер достаточно протяженный, так что дальняя агрегация маловероятна, но не слишком высокий, и при этом существует достаточно глубокий первичный минимум.

Прижимная гидродинамическая сила может превысить силовой барьер расклинивающего давления и тем самым обеспечить возможность безреагентной флотации. Этот вопрос можно исследовать при рассмотрении движения частицы вдоль оси симметрии пузырька со стороны набегающего потока жидкости [32]. Поскольку при этом условии прижимная сила максимальна, удастся получить необходимое и достаточное условие осаждения частиц на поверхность всплывающего пузырька.

На оси пузырька тангенциальная скорость течения жидкости равна нулю, так что процесс осаждения может протекать сколь угодно долго. Но это означает, что вязкое сопротивление межфазной пленки может быть сколь угодно малым, и им можно пренебречь в балансе действующих сил:

$$F(h, a) = F_v + F_E + F_H + F_G, \quad (50)$$

где F_v — прижимная гидродинамическая сила; F_H — молекулярная сила притяжения; F_E — электростатическая сила; F_G — гравитационная сила.

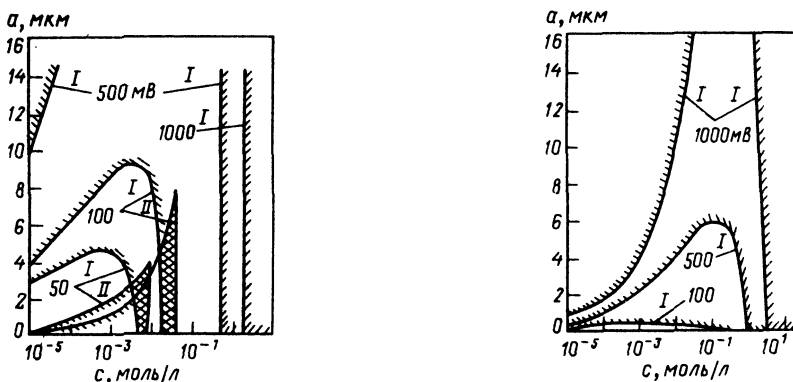


Рис. 11. Область флотируемости (заштрихованная) для различных значений произведения электрических потенциалов частицы и пузырька для стоксовского режима всплывания последнего при $Re < 1$:

a — радиус частицы; c — концентрация электролита; I — нижняя граница флотируемости в первичном минимуме; II — верхняя граница флотируемости во вторичном минимуме (при расчете полагалось, что плотность частицы равна плотности воды, а константа Гамакера составляет $5 \cdot 10^{-21}$ Дж)

Рис. 12. Область флотируемости (заштрихованная) для потенциального режима всплывания пузырьков при $Re \gg 1$ (обозначения и исходные параметры те же, что и на рис. 11)

Условие (50) означает, что на частицу при любых значениях h должна действовать сила, направленная к поверхности (к верхнему полюсу) пузырька, так как в противном случае осаждение невозможно. Условие (50) накладывает ограничение на значения фигурирующих в формулах четырех сил, при которых расклинивающее давление преодолимо. Это ограничение представлено графически на рис. 11 и 12 в виде кривых, характеризующих зависимость радиуса частицы от концентрации электролита и охватывающих область вблизи начала координат, в которой флотация невозможна. Области флотируемости под воздействием прижимной гидродинамической силы, рассчитаны для стоксовского (рис. 11) и потенциального (рис. 12) режимов всплывания пузырька. Как и следовало ожидать, флотация возможна при значительно более низком пороге гетерокоагуляции и не слишком малом размере частицы. В потенциальном режиме прижимная гидродинамическая сила много больше, чем в стоксовском, вследствие чего флотация оказывается возможной при больших электростатических силах отталкивания или меньших размерах частицы.

Отрицательное влияние инерционных сил на транспортную стадию элементарного акта флотации малых частиц. При переходе от рассмотрения малых частиц, для которых справедливы полученные выше формулы, к несколько более крупным частицам необходимо учитывать влияние инерционных сил. В общем случае это достаточно трудная задача. Однако пока частицы не слишком велики, так что их траектории слабо отклоняются от соответствующих линий тока жидкости, возможно приближенное рассмотрение задачи, показывающее, что влияние инерционных сил оказывается отрицательным. Существенно при этом, что относительно небольшие отклонения частицы от линий тока жидкости приводят к значительным эффектам.

Отношение величин инерционной силы и вязкого сопротивления среды характеризуется безразмерным критерием Стокса:

$$St = \frac{2}{9} \frac{\rho_p U a^2}{R \eta} \quad (51)$$

Чем меньше величина этого критерия, тем меньше влияние инерционной силы на траекторию частицы, так как смещению частицы с соответствующей линией тока жидкости препятствует вязкое сопротивление среды.

Рассмотрение осаждающейся частицы как материальной точки дает возможность показать, что инерционное осаждение частиц ниже некоторого критического размера, соответствующего критическому значению $St_c = 1/12$, невозможно. Но при учете конечного размера частиц осаждение возможно при любом их размере (любой величине St) и характеризуется формулой Сазерленда (29).

Оценка полученного результата на основе работы Сазерленда позволяет заключить, что в области малых St (порядка или менее St_c) приближение материальной точки, полезное при немалых St , становится непригодным. Поэтому режим малых чисел Стокса в работах [33, 34] исследован для частиц конечного размера; установлено, что в этом режиме инерционные силы затрудняют флотацию.

На каждой линии тока жидкости имеется точка перегиба. Эта точка делит линию тока на две части (рис. 13), одну из которых будем называть дальней, другую ближней. На дальнем участке линии тока инерционные силы смещают направление движения частицы к поверхности пузырька, способствуя осаждению на ней (положительное влияние инерционной

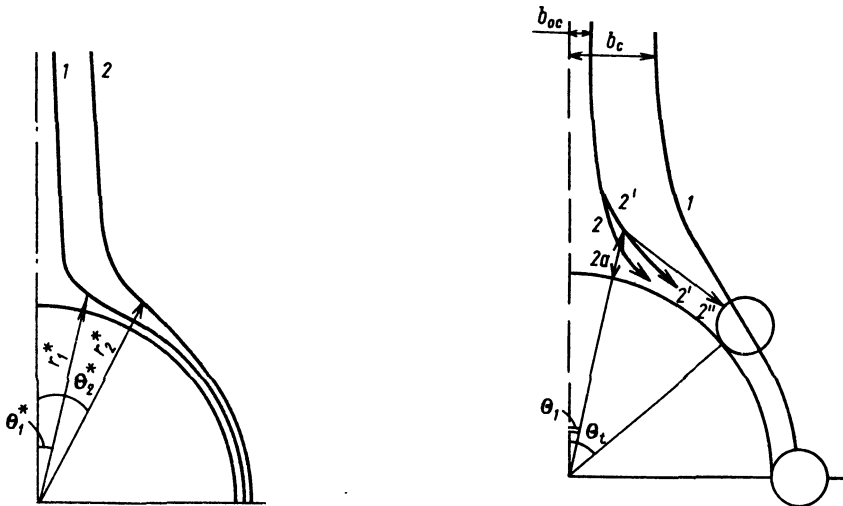


Рис. 13. Линии тока жидкости при потенциальном обтекании сферы, рассчитанные для различных значений прицельного расстояния (показана точка перегиба, отделяющая ближний и дальний участки линии тока):

θ^* , r^* — полярные координаты точек перегиба двух траекторий частиц с малым (1) и большим (2) прицельными расстояниями

Рис. 14. Схема предельной траектории частицы при совместном учете инерционной силы и БГВ:

1 — предельная траектория по Сазерленду; 2 — линия тока жидкости, совпадающая с предельной траекторией; 2' — траектория, отклоняющаяся от линии тока 2 под влиянием инерционной силы; 2'' — траектория, отклоняющаяся от траектории 2' под влиянием БГВ; θ_1 — угол, характеризующий положение точки касания предельной траекторией; θ_t — угол, характеризующий границу участка траектории, подверженного действию БГВ

силы). Перемещение вдоль ближнего участка подобно перемещению вдоль окружности, так что инерционная сила проявляет себя как центробежная, препятствуя осаждению. В работе [34] установлено преимущественное влияние инерционной силы на ближнем участке траектории при $St < St_c$, когда можно ограничиться ее учетом. На рис. 10 показано смещение траектории частицы относительно линии тока I , являющейся по Сазерленду предельной траекторией. В результате этого смещения частицы, перемещающиеся по линии тока I вдали от пузырька, не касаются его поверхности.

Если учесть отрицательное влияние инерционной силы на захват частиц, то оказывается, что предельная траектория (рис. 14) соответствует значениям b_a^c , меньшим, чем в теории Сазерленда, а точка касания перемещается от экватора в направлении к верхнему полюсу.

Существенно, что отрицательное влияние инерционных сил проявляется при докритических значениях числа Стокса, когда положительное влияние практически отсутствует. Причина этого связана с тем, что безынерционное сближение частицы с пузырьком обусловлено отливом от нуля радиальной скорости частицы, когда ее центр находится на расстоянии от поверхности, примерно равном радиусу частицы. Отсюда, в частности, видно, что при стремлении радиуса частицы к нулю эта скорость также стремится к нулю, поэтому осаждение связано с конечным размером частицы.

При подобном подходе учет конечного значения этой скорости эквивалентен учету конечного размера частицы при рассмотрении эффекта зацепления по Сазерленду. Отсюда также следует, что необходимо учитывать радиальную скорость вблизи экватора, где она очень мала по двум причинам: во-первых, вследствие угловой зависимости, для которой согласно (22) характерно обращение скорости в нуль на экваторе, и, во-вторых, вследствие убывания скорости с размером частицы. Но тогда даже малая центробежная сила реализуется при малых числах Стокса, и осаждение в окрестности экватора предотвращается. Но оно окажется возможным при меньшем значении угла θ , так как при этом радиальная составляющая скорости, способствующая осаждению, возрастает, а тангенциальная убывает, поэтому убывает и центробежная сила.

Эффект, очевидно, характеризуется некоторым граничным значением угла θ_l . При $\theta > \theta_l$ центробежная сила предотвращает осаждение, при $\theta < \theta_l$ осаждение невозможно. Значение эффективности столкновения E_{St} , уменьшающееся по сравнению с E_0 под воздействием центробежной силы, рассчитано в работе [33]:

$$E_{St} = E_0 \mu(a/R, St), \quad (52)$$

причем

$$\mu(a/R, St) < 1; \quad (53)$$

$$\mu = \sin^2 \theta_l \left[1 - \frac{2 \cos \theta_l}{\sin^2 \theta_l} (1 - \cos \theta_l)^2 (2 + \cos \theta_l) \right]. \quad (54)$$

Угол касания (рис. 15) характеризует положение точки касания предельной траектории и рассчитывается из уравнения:

$$\cos \theta_l = \sqrt{1 + \beta^2} - \beta, \quad (55); \quad \text{где } \beta = 2E_0/9K''' ; \quad K''' = \frac{\Delta \rho}{\rho_p} St. \quad (56)$$

Наиболее важным при рассмотрении отрицательного влияния инерционной силы представляется расчет положения точки касания θ_l , где радиальная составляющая скорости частицы в момент соприкосновения с поверхностью пузырька оказывается равной нулю:

$$v_r|_{r=R+a} = 0. \quad (57)$$

Использование метода последовательных приближений, т. е. отождествление скорости частицы \vec{v} в первом приближении с локальной скоростью жидкости \vec{u} , представляется на первый взгляд необоснованным как раз при расчете положения точки касания. Замена v в точке касания радиальной скоростью жидкости u означает отождествление нуля с конечной величиной. Поэтому важно избегать отождествления v и u даже в первом приближении, и развитый на основе этого отождествления в работе [34] приближенный метод описания участка предельной траектории частицы нуждается в обобщении. Это также необходимо потому, что с ростом критерия Стокса θ_s , согласно (55), неограниченно убывает, так что возникает вопрос о границах применимости полученных формул (52) — (56). В рамках более строгого метода описание осаждения частицы на поверхность пузырька с учетом как отрицательного, так и положительного влияния инерционной силы, сведено к решению уравнения класса Фукса.

Это более общее, чем в [34], рассмотрение показало, что при достаточно малых докритических значениях числа Стокса, справедливы формулы (52) и (54). С ростом St начинает преобладать положительное влияние инерционных сил, так что зависимость E_{St} от R носит экстремальный характер. Прохождение кривой, характеризующей эту зависимость, через минимум означает, что при значениях R , больших чем в минимуме, с увеличением St рост положительного влияния преобладает над ростом отрицательного влияния, хотя при докритических значениях числа Стокса отрицательное влияние преобладает. Отсюда следует, что понятие критического значения числа Стокса, введенного Левиным при рассмотрении осаждения частицы как материальной точки, сохраняет свое значение и при учете конечного размера частицы, но приобретает новое содержание.

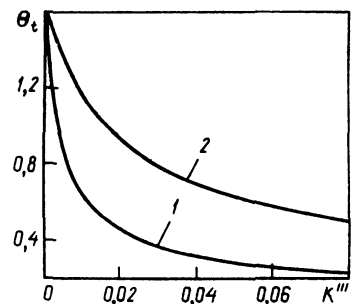
Если при пренебрежении конечным размером частицы при докритических значениях числа Стокса инерционные силы вообще не проявляются, то ситуация при учете конечного размера частицы изменяется в том отношении, что инерционные силы оказываются существенными и при докритических, но не слишком малых значениях числа Стокса. Однако это влияние оказывается отрицательным.

Таким образом, критическое значение числа Стокса разграничивает области положительного и отрицательного влияния сил инерции на осаждение частицы.

Отрицательное влияние центробежной силы может суммироваться с отрицательным влиянием БГВ и это приводит к существенному отклонению от формулы Сазерленда. Совместное действие этих факторов проявляется в том, что предельная траектория оканчивается не у экватора, а при $\theta = \theta_l$. Результаты этого совместного действия охарактеризованы на рис. 14 для конкретного значения радиуса пузырька $R = 0,04$ см и ряда значений критической толщины пленки H_c ($H_c = h_c/a$).

Влияние плотности вещества частицы и ее радиуса на рассматриваемый

Рис. 15. Зависимость угла касания частицы с пузырьком θ_l от K''' при $E_0 = 0,01$ (1) и $E_0 = 0,05$ (2)



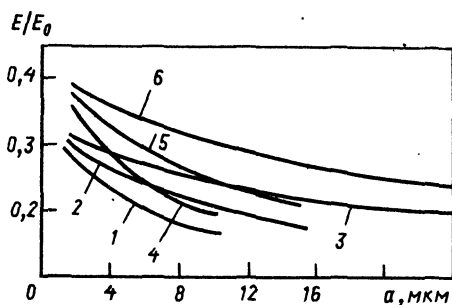


Рис. 16. Зависимость эффективности захвата E/E_0 от радиуса частиц при совместном учете инерционной силы и БГВ для некоторых значений радиуса пузырька R , разности плотностей частицы и жидкости $\Delta\rho$ и критической толщины межфазной пленки $h_c=10^{-9}$ м (1—3); 10^{-8} м (4—6); $\Delta\rho=3$ (1, 4); 1,5 (2, 5); 0,5 (3, 6)

комбинированный эффект показано на рис. 16. До проведения этих расчетов [33, 34] можно было предположить, что формула Сазерленда описывает транспортную стадию элементарного акта и при докритических значениях числа Стокса, близких к критическому. Как видно из полученных результатов, она применима только при значениях θ_i , близких к 90° . Однако это условие не выполняется в достаточно широком интервале значений θ_i и $\Delta\rho$ (рис. 16).

Как показано в [33, 34], учет отрицательного влияния на захват частиц инерционных сил позволяет установить верхнюю границу применимости (по радиусу частицы) кинетической теории микрофлотации и фактически расширить эти границы. Фактически эта граница определяется критическим значением числа Стокса.

С уменьшением размера и скорости пузырька центробежная сила и ее влияние на кинетику элементарного акта резко убывают. Еще большее значение имеет при этом торможение поверхности. Чем меньше размер пузырька, тем сильнее заторможена его поверхность, меньше тангенциальная скорость и соответственно центробежная сила. При этом убывает и радиальная скорость жидкости, что должно было бы компенсировать влияние убывания центробежной силы на величину угла θ_i . Однако убывание радиальной скорости жидкости не влияет на θ_i , так как осаждаемые частицы на заторможенную поверхность пузырька осуществляется в результате седиментации. Поэтому торможение поверхности приводит к резкому снижению отрицательного влияния инерционной силы и им, по-видимому, можно пренебречь.

Транспортная стадия элементарного акта в переходном гидродинамическом режиме и динамический адсорбционный слой. Экспериментальные исследования показали, что не только при $Re \leq 1$, но и при $1 < Re < 40$ пузырьки даже в очищенной от ПАВ воде ведут себя как твердые сферы [17—19]. Поэтому возникает необходимость обобщения результатов, изложенных в предыдущих разделах для случая так называемого переходного гидродинамического режима ($1 < Re < 40$) при различной степени заторможенности поверхности пузырька. На основе метода, описанного в работах [17—19], с использованием функций, описывающих гидродинамическое поле в переходном режиме, получены формулы для E в виде произведения, где первый множитель E_0 характеризует ДГВ, а второй — БГВ. В интервале $5 < Re < 100$ эти формулы можно аппроксимировать выражениями

$$E_p \sim a^{0,8}/R; \quad (58); \quad E_s \sim a^{1,4}/R^2, \quad (59)$$

очень близкими к формулам (48) и (49). Сравнивая выражения (48) и (49) с (58) и (59), можно заключить, что зависимость эффективности столкновения во всем интервале чисел Рейнольдса от степени подвиж-

ности определяется лишь состоянием поверхности пузырька и сохраняется примерно постоянной.

Итак, при данном размере пузырька эффективность столкновения может очень сильно изменяться в зависимости от степени подвижности поверхности. Но это означает, что на нее очень сильное влияние оказывает изменение поверхностного натяжения под влиянием адсорбции, так как при этом сильно изменяется степень подвижности поверхности.

Строение адсорбционного слоя на подвижной поверхности, т. е. в динамических условиях, качественно отличается от его строения в статических условиях, что оправдывает введение специального термина — динамический адсорбционный слой [35]. В математическом отношении проблема динамического адсорбционного слоя очень сложна и поэтому для переходного гидродинамического режима не разработана. Однако полученные ранее результаты для предельных случаев очень больших (потенциальный режим) и малых чисел Рейнольдса позволяют грубо оценить степень заторможенности и в переходном гидродинамическом режиме. В связи с этим коротко изложим основные представления теории динамического адсорбционного слоя.

При не слишком малом размере пузырька поверхность его подвижна. Верхняя его часть при всплывании растягивается, нижняя сжимается [35]. Возникшие новые участки поверхности заполняются адсорбирующимся веществом; при сокращении поверхности вещество десорбируется. На верхней половине всплывающего пузырька величина адсорбции ниже, чем при неподвижной поверхности Γ_0 , что и обеспечивает непрерывный подвод ПАВ (или адсорбирующихся неорганических ионов) из объема к растягивающейся поверхности. На нижней поверхности всплывающего пузырька значение адсорбции выше, чем Γ_0 , что обуславливает десорбцию ПАВ. Таким образом, адсорбция $\Gamma(\theta)$ возрастает вдоль направления перемещения поверхности пузырька, т. е. верхнего полюса $\theta=0$ к нижнему $\theta=\pi$.

Подвод ПАВ к верхней половине пузырька и отвод в объем десорбирующегося ПАВ с нижней половины обусловлены существованием вблизи поверхности так называемого диффузионного пограничного слоя. Его толщина много меньше радиуса пузырька R и определяется формулой

$$\delta = R/Pe^{1/2}, \quad (60)$$

где Pe — критерий Пекле;

$$Pe = \frac{RU}{D} = Re \frac{\nu}{D}; \quad (61)$$

D — коэффициент диффузии; ν — коэффициент кинематической вязкости.

Так как коэффициент диффузии $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\nu/D \sim 10^3$, величина Pe в интервале значений числа Рейнольдса очень велика (10^4 — 10^6). Величина концентрации ПАВ в диффузионном пограничном слое на верхней половине пузырька меньше, чем в объеме, и возрастает от верхнего полюса к нижнему, как в динамическом адсорбционном слое. При любом заданном значении угла θ , который отсчитывается от верхнего полюса, сохраняется равновесие между значениями адсорбции $\Gamma(\theta)$ и объемной концентрацией в глубине диффузионного слоя непосредственно у поверхности

$$\frac{\Gamma(\theta)}{c(R, \theta)} = \frac{\Gamma_0}{c_0}, \quad (62)$$

где Γ_0 — равновесное значение адсорбции на поверхности неподвижного пузырька при концентрации ПАВ в объеме раствора равной c_0 .

Не только движение поверхности пузырька влияет на формирование динамического адсорбционного слоя, но и динамический адсорбционный слой влияет на движение поверхности. В направлении движения жидкости адсорбция растет, а поверхностное натяжение падает. Это приводит к возникновению сил, направленных навстречу потоку жидкости и тормозящих движение поверхности. Таким образом, теория динамического слоя должна базироваться на совместном решении уравнения диффузии, осложненного учетом влияния движения поверхности на процессы адсорбции — десорбции, и уравнений гидродинамики, осложненных влиянием адсорбционного слоя на движение границ раздела жидких фаз [17—19].

Совместный учет влияния гидродинамического поля на распределение адсорбции и объемной концентрации и влияния динамической адсорбции на поле скоростей при $Re \gg 1$ осуществлен в предельных случаях; для слабой ($Re \gg 1$) и сильной заторможенности поверхности ($Re \ll 1$).

При слабой заторможенности основной части поверхности и умеренной поверхностной активности, т. е. при

$$\Gamma_0/c_0 \ll \delta \quad (63)$$

изменение адсорбции незначительно $\Gamma_0 - \Gamma|_{\Theta=0} \ll \Gamma_0$. Полученная в работе [36] угловая зависимость лишь для верхней половины пузырька может быть грубо аппроксимирована косинусом, как это допускал Фрумкин. Почти равномерное и слабое торможение поверхности можно охарактеризовать коэффициентом торможения:

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{\partial \sigma}{\partial e} \Gamma_0 Pe^{-1/2} D^{-1}, \quad (64)$$

где $\gamma \ll \eta$.

При слабой заторможенности и высокой поверхностной активности, т. е. при

$$\Gamma_0/c_0 \gg \delta \quad (65)$$

значение адсорбции на основной части поверхности пузырька много меньше равновесного и лишь при $\Theta \rightarrow \pi$ должны наблюдаться очень быстрый рост адсорбции и сильное торможение поверхности.

Рассмотрим предельный случай сильного торможения

$$\gamma \gg \eta, \quad (66)$$

когда скорость поверхности U_s много меньше, чем скорость всплывания пузырька

$$U_s \simeq \frac{\eta}{\eta + \gamma} U \sin \theta. \quad (67)$$

Данная угловая зависимость реализуется в стоксовском и потенциальном режимах. Для переходного режима она является очень грубым приближением, пригодным лишь для предварительных оценок. В первом приближении гидродинамическое поле пузырька с сильно заторможенной поверхностью можно отождествить с гидродинамическим полем твердой сферы. Но это означает, что вязкие напряжения потока вблизи сильно заторможенной поверхности заданы и могут быть оценены на основе известной формулы, характеризующей толщину гидродинамического пограничного слоя твердой сферы δ . Основное граничное условие, характеризующее влияние адсорбционного слоя на торможение поверхности, выражает условие компенсации вязких напряжений изменением поверхностного натяжения вдоль поверхности:

$$\frac{\eta}{R} \frac{\partial u_0}{\partial \theta} = \frac{1}{R} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = \frac{1}{R} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c(R, \theta)}{\partial \theta}, \quad (68)$$

где $c(R, \theta)$ — распределение концентрации ПАВ вдоль поверхности, связанное с распределением адсорбции условием локального равновесия (68).

В общем случае воспользоваться этим уравнением трудно, так как в него входят две неизвестные функции u_θ и c , но в предельном случае сильного торможения можно воспользоваться оценкой

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial \theta} \approx \eta \frac{U}{\sigma} \sim \eta \frac{U \sqrt{\text{Re}}}{R}, \quad (69)$$

причем угловой зависимостью толщины пограничного слоя мы пренебрегаем. Чем больше радиус пузырька и соответственно его скорость, тоньше пограничный слой, больше вязкие напряжения, тем больше порождаемый ими перепад поверхностного натяжения вдоль поверхности. Однако перепад поверхностного натяжения, обусловленный адсорбцией ПАВ, не превышает 10^{-2} Н/м. Достаточно ли этого, чтобы компенсировать вязкие напряжения пузырька миллиметрового размера? Интегрируя левую и правую части выражения (69) в пределах от 0 до π

$$\Delta \sigma \sim \pi \eta U \sqrt{\text{Re}} \quad (70)$$

и подставляя упомянутую величину для $\Delta \sigma$ в левую часть, скорость всплывающего пузырька и соответствующее ей число Рейнольдса в правую часть, нетрудно убедиться, что условие (69) может выполняться для ПАВ, обеспечивающих столь значительное понижение поверхностного натяжения вблизи насыщения адсорбционного слоя. Такая большая величина $\Delta \sigma$ возможна при условии, что перепад концентраций достаточно велик, т. е. при близости адсорбционного слоя к насыщению у нижнего полюса пузырька, и что величина адсорбции у верхнего полюса значительно меньше.

Итак, сильная заторможенность пузырьков миллиметрового размера возможна в специальных предельных случаях. Если же некоторые из упомянутых условий не обеспечены, то, по крайней мере, верхняя половина пузырька заторможена слабо, и могут реализоваться эффекты, для которых получены формулы, приведенные в предыдущих разделах. Если принять для скорости всплывания пузырька квадратичную зависимость от радиуса (21) его убывания [правая часть в (69) убывает, как степенная функция с показателями $5/2$, т. е. очень быстро], то можно ожидать и ниже это доказывается, что в переходном гидродинамическом режиме сильное торможение возможно и при относительно малом перепаде адсорбции вдоль поверхности.

Для формулировки соответствующего условия можно получить на основе (69) уравнение:

$$\frac{\delta c(R, \theta)}{c_0} = \frac{nU \sqrt{\text{Re}}}{\frac{\partial \sigma}{\partial c} c_0}, \quad (71)$$

где

$$\delta c(R, \theta) = c(R, \theta) - c_0.$$

Если концентрация ПАВ достаточно велика, так что и правая часть в (71) много меньше единицы

$$\eta U \sqrt{\text{Re}} \left/ \frac{\partial \sigma}{\partial c} c_0 \right. \ll 1, \quad (72)$$

сильное торможение может осуществиться и при относительно малом перепаде адсорбции. Применительно к этому режиму можно оценить величину коэффициента торможения на основе граничного условия, связывающего диффузионный поток из объема на поверхность пузырька с поверхностной дивергенцией поверхностного конвективного потока ПАВ

$$\operatorname{div}_s [\Gamma(\theta) U_s(\theta)] = -D \frac{\partial c}{\partial r}(\theta) \Big|_{r=R} \quad (73)$$

Подставляя сюда $U_s(\theta)$, согласно (67), и учитывая (63), а также постоянное значение Γ_0 , и то, что

$$\frac{\partial c}{\partial r}(\theta) \Big|_{r=R} \sim \frac{\delta c \operatorname{Pe}^{1/2}}{R}, \quad (74)$$

получим

$$\frac{\delta c}{c_0} \sim \frac{\Gamma_0}{c_0} \frac{\operatorname{Pe}^{1/2}}{R\gamma} \ll 1. \quad (75)$$

Из (75) и (69) следует

$$\gamma = \frac{\partial \sigma}{\partial c} \Gamma_0 \operatorname{Pe}^{-1/2} D^{-1} \operatorname{Re}^{-1/2}. \quad (76)$$

Подставляя в (75) γ из (76), нетрудно видеть, что условие (75) выполняется при любых поверхностных активностях, если только концентрация ПАВ достаточно велика.

Формулы (76) и (64) различаются наличием в первой критерия Рейнольдса. Это различие вызвано ростом вязких напряжений при формировании пограничного слоя.

Как видно из (76), γ обратно пропорциональна числу Рейнольдса (с учетом того, что число Пекле пропорционально числу Рейнольдса) и, следовательно, обратно пропорционально кубу радиуса, что и отражает очень быстрое снижение торможения при переходе к крупным пузырькам.

С понижением концентрации ПАВ условие (75) начинает не выполняться, так что сильное торможение возможно лишь при значительном снижении адсорбции от нижнего полюса пузырька к верхнему. Это одновременно означает, что при сильной заторможенности основной части поверхности пузырька окрестность его верхнего полюса может сохранять более высокую подвижность. Исключая из рассмотрения этот наиболее трудный случай, проследим, как влияет торможение на эффективность столкновения.

Чтобы выяснить влияние торможения поверхности на радиальную скорость жидкости у поверхности пузырька, запишем выражение для дивергенции скорости:

$$\frac{\partial U_s}{\partial \theta} \neq \frac{1}{R} \frac{\partial u_r}{\partial r} = 0. \quad (77)$$

Интегрируя в пределах R и r при допущении, что при $r - R \ll R$ тангенциальная скорость изменяется незначительно, получаем, что радиальная скорость убывает обратно пропорционально коэффициенту торможения:

$$u_r(r, \theta) \simeq U \frac{\eta}{\gamma} (r - R) \cos \theta, \quad (78)$$

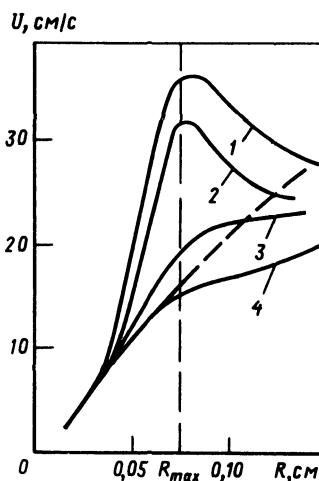
причем мы выразили U_s при помощи формулы (67).

При умеренных величинах коэффициента торможения осаждение частиц осуществляется под влиянием радиальной составляющей скорости жидкости, при больших — за счет седиментации, если плотность частицы заметно отличается от плотности среды.

Представленные на рис. 17 данные Оказики показывают, что при $\operatorname{Re} \gg 40$ скорость пузырька тем выше, чем ниже концентрация вводимого ПАВ, а при $\operatorname{Re} < 40$ пузырьки всплывают, как твердые шарики даже при весьма тщательной очистке воды от примесей [17—19]. В соответствии с изложенным видно, как снижается степень заторможенности

Рис. 17. Скорость всплывания пузырьков в водных растворах додецилсульфата натрия:

1 — дистиллированная вода; 2 — 10^{-6} моль/л; 3 — $1,2 \times 10^{-5}$ моль/л; 4 — 10^{-3} моль/л



с ростом размера пузырька. Наличие максимума на кривых обусловлено спадом скорости пузырька в результате изменения его формы, начиная с определенного большого размера. Совпадение скорости пузырька с величиной, рассчитанной для сферы, что в данном случае наблюдается, в широком интервале значений числа Рейнольдса при концентрации ПАВ $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л многие исследователи рассматривают как критерий полной заторможенности всей поверхности пузырька. Однако проведенное выше рассмотрение убеждает, что растворимые ПАВ не могут обеспечить полной заторможенности. Действительно, торможение вызвано изменением адсорбции вдоль поверхности. Но это означает, что существуют перепад концентраций и диффузионный слой. Стационарное состояние в этом случае возможно при наличии поверхностного конвективного потока, т. е. некоторая подвижность поверхности сохраняется. Возможно сильное, но не полное торможение. Однако при сильном, но не полном торможении пузырек всплывает в соответствии с расчетом для твердой сферы. Поэтому невозможно измерить степень сильного торможения поверхности по скорости всплывания пузырька.

Проверку влияния сильного торможения на флотацию можно осуществить, варьируя концентрацию ПАВ и наблюдая изменение эффективности столкновения или кинетики флотации коллективом пузырьков.

Еще сложнее количественно описать транспортную стадию элементарного акта флотации в производственных условиях, когда не известна природа присутствующих ПАВ. Можно измерить, насколько поверхностное натяжение ниже, чем у чистой воды, но при этом Γ_0/c_0 остается неизвестным и воспользоваться формулой (76) затруднительно.

В самом общем случае можно сформулировать следующие выводы. Если флотационная система сильно загрязнена ПАВ, так что даже достаточно крупные пузырьки всплывают как отвержденные, то уменьшение размеров пузырьков приводит к значительному росту эффективности столкновения. Если же достаточно крупные пузырьки всплывают со скоростями, свидетельствующими о слабой заторможенности их поверхности, то выигрыш в эффективности столкновения при уменьшении их размера может оказаться значительно меньше, так как с уменьшением размера неизбежно растет коэффициент торможения, что замедляет рост эффективности столкновения.

Таким образом, исследования, аналогичные проведенным, могут позволить в свете описанных выше результатов выяснить вопрос об оптимизации размера пузырьков. Однако этот вопрос должен решаться комплексно с учетом влияния гидродинамического поля на преодоление расклинивающего давления и отрыв частиц.

1.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА МИКРОФЛОТАЦИИ

Резкое снижение эффективности столкновения с уменьшением размера частиц, сильное влияние на этот важнейший кинетический параметр радиуса пузырька и гидродинамического режима его всплывания — все эти основные выводы гидродинамической теории элементарного акта микрофлотации в настоящее время экспериментально подтверждены не только качественно, но и количественно.

Для обеспечения близости условий эксперимента к теории исследователи использовали сферические частицы — стеклянные («баллотини») и латексные вполне определенного размера. Особое внимание уделялось строгой фиксации размера пузырька. В некоторых случаях это достигалось при проведении эксперимента с единичным пузырьком. Эксперименты обычно проводили в условиях либо малых чисел Рейнольдса, либо сильной заторможенности поверхности. Методика эксперимента позволила фиксировать пузырьки, захвативший частицы в фокальной плоскости микроскопа, и считать частицы.

В 1973 г. Ри и Рэтклиф измерили эффективность столкновения стеклянных частиц «баллотини» в интервале радиусов 1—10 мкм с пузырьком водорода, получаемым электролитически [17—19]. Этими экспериментами, проведенными в стоковом режиме, подтверждена справедливость формулы (48). Зависимость эффективности столкновения от радиуса частицы охарактеризована степенной функцией, причем показатель степени равен 1,5, зависимость от радиуса пузырька носит квадратичный характер. Существенно, что такие же результаты в отношении обеих зависимостей получены и Коллинзом, и Джеймсоном [17—19].

Таким образом, в работах Ри и Рэтклифа и Коллинза и Джеймсона теория гидродинамического транспорта частиц к поверхности пузырька в стоковом режиме получила количественное подтверждение как в отношении дальнего, так и в отношении ближнего гидродинамического взаимодействия.

Анфрус и Китченер определили эффективность столкновения стеклянных шариков размером 25—40 мкм, т. е. в промежуточном интервале между малыми и нормальным размером частицами, и частиц дробленого кварца размером 8—46 мкм с отдельным пузырьком диаметром 600 мкм. Поверхность частиц метилировалась. Ценной особенностью экспериментальной установки явилось то, что обеспечивалась после прохождения пузырьком пути L его фиксация в фокальной плоскости микроскопа, что позволяло подсчитывать частицы; E рассчитывалось как частное от деления числа захваченных частиц на произведение $\pi R^2 Ln$, где L — длина трубы, из которой проводилось осаждение, n — число частиц в единице объема. Число Рейнольдса для пузырька составляло 40, скорость всплывания пузырька 7 см/с. Установлено, что E не превышает пятой доли от теоретической величины при использовании чистой воды. Осаждение интенсифицировалось в одномолярном растворе KCl. Эти результаты интерпретированы как проявление влияния взаимодействия двойных слоев частиц и пузырька (см. п. 1.1), затрудняющего осаждение в чистой воде и ослабляемого при сжатии двойных слоев под влиянием добавленной соли. Однако и после подавления расклинивающего давления измеренное значение E оказалось вдвое меньше рассчитанного. Этот результат интерпретирован как влияние гидродинамического сопротивления пленки, т. е. как результат БГВ.

Рис. 18. Зависимость эффективности захвата частиц кварца пузырьками воздуха E от размера частиц d и диаметра пузырьков D (сплошные линии — расчетные):

1 — $d=40,5$ мкм; 2 — $d=31,4$ мкм; 3 — $d=27,6$ мкм;
4 — $d=18,0$ мкм; 5 — $d=12,0$ мкм

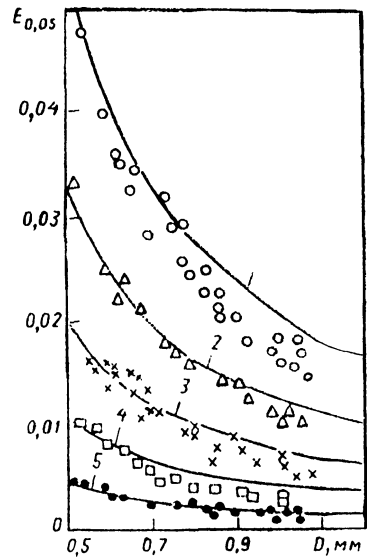
Роль электростатического взаимодействия подтверждена результатами изучения влияния адсорбции додецилсульфата натрия на флотацию. При адсорбции заряд пузырька возрастает и наблюдается снижение эффективности столкновения частицы и пузырька. Осаждение вообще прекращается при концентрации додецилсульфата натрия выше 10^{-3} моль/л, хотя измеренные значения краевого угла при этом высоки. Следовательно, электростатическое отталкивание препятствует возникновению контакта частицы и пузырька воздуха.

Существенно иные результаты получены Анфрусом и Китченером при флотации дробленого кварца. Для ряда использоанных фракций кварца достигнуто хорошее соответствие экспериментальных данных с теоретическими кривыми зависимости эффективности захвата от размера пузырька (рис. 18). При расчете этих кривых учитывали инерционное смещение частиц относительно линий тока жидкости и конечный размер частиц при формулировании граничного условия. Гидродинамическое поле пузырька описано применительно к $Re=40$, что соответствует диаметру пузырька $6 \cdot 10^{-4}$ м. Подтверждение результатов расчетов экспериментальными данными во всем изученном интервале значений радиусов пузырька свидетельствует о том, что поверхность пузырьков была заторможена при любом их размере $[(2,5 \div 5,5) \cdot 10^{-2}$ см], а этот фактор значительно в большей степени влияет на эффективность столкновения, чем некоторое изменение вида гидродинамического поля пузырька с изменением его размеров.

Некоторое отклонение формы частицы от сферической не влияет на дальнейшее гидродинамическое взаимодействие и расчетное значение эффективности столкновения, если учитывается конечное значение размера частиц. Поэтому соответствие измеренных и рассчитанных значений эффективности столкновения свидетельствует о том, что при негладкой поверхности частиц БГВ и электростатический барьер проявляется очень слабо.

Быстрое утоньшение пленки происходит на заостренных участках поверхности, осуществляющих «прокол» пленки. На этих же участках достигается и преодоление электростатической компоненты расклинивающего давления.

Таким образом, элементарный акт микрофлотации реальных минеральных частиц с негладкой поверхностью протекает качественно иначе, чем частиц с гладкой поверхностью — без осложнений, обусловленных гидродинамическим сопротивлением пленки и расклинивающим давлением. Следует, однако, проявлять некоторую осторожность при обобщении этого вывода для частиц, меньших, чем в обсуждаемом эксперименте,



поскольку в случае мелких частиц прижимная гидродинамическая сила ослабляется на один-два порядка, так что БГВ и расклинивающее давление в большей степени оказывают влияние на процесс флотации.

1.4. ОТРЫВ МАЛЫХ ЧАСТИЦ И ДИНАМИЧЕСКИЙ АДСОРБЦИОННЫЙ СЛОЙ ПУЗЫРЬКА

Если флотация не осложнена наличием энергетических барьеров и $h_{cv} \sim 0$, то сближение частиц завершается прорывом пленки и формированием краевого угла, так что возможность отрыва частицы исключена.

Преодоление расклинивающего давления двойного слоя под действием прижимной гидродинамической силы (см. рис. 11 и 12) гарантирует невозможность последующего отрыва частицы, переместившейся к нижнему полюсу пузырька, только в том случае, если глубина потенциального энергетического минимума достаточно велика. Даже если пузырек заряжен противоположно частице, этот минимум может быть недостаточно глубок, если α -пленка достаточно толстая (см. п. 1.1). Вопрос о глубине первичного минимума очень сложен [6, 7]. В случае флотации он еще более осложняется в связи с отсутствием информации о величине заряда пузырька.

Возможность отрыва возрастает с увеличением размера и скорости всплывания пузырька. При этом механизм процесса отрыва может быть осложнен деформацией двойного слоя на подвижной поверхности пузырька, что может привести к росту заряда поверхности и соответственно сил электростатического отталкивания у нижнего полюса пузырька.

При переходе от стоковского поля пузырька к потенциальному отрывная гидродинамическая сила возрастает в R/a раз, так как во столько же раз возрастает радиальная скорость течения жидкости на расстоянии наибольшего сближения центра частицы с поверхностью пузырька, равном a . Это различие между стоковским и потенциальным режимами при рассмотрении возможности отрыва частиц несколько уменьшается, если учесть торможение поверхности пузырька. На полностью заторможенном участке поверхности пузырька радиальная составляющая скорости жидкости на расстоянии y от поверхности пузырька при $y \ll R$ изменяется по квадратичному закону, как в стоковском режиме. На частично заторможенном участке изменение происходит по линейному закону, но с коэффициентом, величина которого сравнима с отношением локального значения коэффициента торможения к вязкости воды (78). Чем выше степень заторможенности поверхности пузырька, тем меньше возможность отрыва частиц при бесконтактной флотации. По этой причине вопрос о степени заторможенности поверхности представляет большой интерес.

Приведенные на рис. 17 данные показывают, что при $Re > 40$ скорость пузырька тем выше, чем ниже концентрация вводимого ПАВ, а при $Re < 40$ пузырьки всплывают, как твердые шарики даже при весьма тщательной очистке воды от примесей.

Гидродинамическое сопротивление, определяющее скорость всплывания пузырька, складывается из сопротивления формы, зависящего от положения линии отрыва на сферической поверхности пузырька, где от нее «отрывается» гидродинамический поток, и вязкого сопротивления, зависящего от степени заторможенности всей поверхности. Поскольку вклад вязкого сопротивления не мал, следует считать, что при $Re < 40$ вся нижняя половина пузырька сильно заторможена, так как в противном случае скорость пузырька сильно отличалась бы от скорости твердой

сферы. Отсюда следует важный вывод, что при $Re > 1$ отрывная сила незначительно возрастает по сравнению с отрывной силой при стоксовском режиме.

Соответствие экспериментальных скоростей всплывания пузырьков расчетным (21), полученным, исходя из предположения о незаторможности поверхности, означает, что при $Re > 40$ значительная часть нижней половины пузырька подвижна, что сопровождается резким возрастанием нормальной составляющей скорости, ответственной за отрыв частиц. Поэтому при переходе к режиму $Re > 40$ бесконтактная флотация становится затрудненной. В связи с этим введение ионогенного ПАВ необходимо даже в том случае, когда прижимная гидродинамическая сила обеспечивает преодоление расклинивающего давления, исключая случаи, когда глубина первичной ямы велика или же реализуется контактная флотация.

Введение катионного ПАВ (при отрицательном заряде частиц) приводит к трем эффектам, обеспечивающим флотацию, а именно, исключается трудность, связанная с преодолением расклинивающего давления при осаждении частицы на пузырек, обеспечиваются силы притяжения, препятствующие отрыву, и уменьшается отрывная гидродинамическая сила в результате торможения движения нижней половины поверхности пузырька.

Расход ионогенного ПАВ должен обеспечить нейтрализацию заряда пузырька, который можно грубо оценить, задавшись величиной поверхностного потенциала ψ . Из теории Гуи — Чапмена следует:

$$\sigma = F\Gamma' = F^{el}c\kappa^{-1} \operatorname{sh}(\tilde{\psi}/2), \quad (79)$$

где Γ' — величина адсорбции катионоактивного ПАВ, необходимая для нейтрализации заряда пузырька при концентрации электролита c ; κ^{-1} — толщина диффузной части двойного слоя.

Расход ПАВ должен обеспечить достаточно большое значение адсорбции, т. е. должно выполняться соотношение:

$$\Gamma > \Gamma' \sim c^{el}\kappa^{-1}. \quad (80)$$

В наиболее важном случае, когда концентрация электролита деци-сантиметровая,

$$\kappa^{-1} < \delta. \quad (81)$$

Условие (80) можно обеспечить как при низкой, так и при высокой поверхностной активности. Использование ПАВ с очень высокой поверхностной активностью, отвечающей условию (65), нецелесообразно, так как при этом адсорбционный слой сносится к нижнему полюсу пузырька. Введение такого ПАВ не облегчает осаждения частиц на верхней половине пузырька и не предотвращает их срыва на нижней половине, поскольку ПАВ концентрируется в малой окрестности нижнего полюса пузырька, а отрыв частиц может произойти с любого участка поверхности, вблизи которого нормальная составляющая скорости направлена вглубь жидкости.

Использование ПАВ с очень низкой поверхностной активностью невыгодно, так как связано с излишним расходом реагента. Чем выше отношение Γ_0/c_0 в пределах выполнимости условия (65), тем при меньшей концентрации c_0 можно обеспечить одно и то же необходимое значение адсорбции Γ . С ростом Γ_0/c_0 увеличивается и коэффициент торможения (76) даже при эквивалентном уменьшении c_0 , что также важно для предотвращения отрыва. Можно поэтому заключить, что целесообразно использо-

вать ПАВ с такой поверхностной активностью, при которой:

$$\Gamma_0/c_0 \sim \delta. \quad (82)$$

Для обеспечения условия (80) необходима концентрация ПАВ, равная:

$$c_0 \sim \frac{c^{e_l} \chi^{-1}}{\delta} \quad (83)$$

При этой концентрации коэффициент торможения γ может быть соизмерим с вязкостью, что свидетельствует о заторможенности некоторой части поверхности пузырька, поскольку справедливо соотношение:

$$\frac{\gamma}{\eta} = \frac{2}{3} \frac{\partial \sigma}{\partial e} \Gamma_0 \text{Pe}^{-1/2} \text{Re}^{-1/2} \eta^{-1} D^{-1} \sim \frac{RT \chi^{-1} c^{e_l}}{\eta U}. \quad (84)$$

Обоснование требования (82) при выборе реагента основано на допущении, что поверхность пузырька до введения реагента была не заторможена или заторможена недостаточно. Более реалистично, особенно при малом размере пузырька, что его поверхность уже в достаточной степени заторможена загрязнениями. Тогда целесообразно использовать более поверхностно-активные реагенты, удовлетворяющие условию (65). Однако на их поверхностную активность также необходимо наложить ограничение в зависимости от того, какую подвижность сохранила поверхность пузырька в присутствии загрязнений, т. е. каков исходный коэффициент торможения γ_0 . Снос ПАВ к корме пузырька пропорционален скорости поверхности и величине адсорбции. Если скорость в результате торможения уменьшилась в γ/η раз, то адсорбцию можно увеличить в такое же число раз, т. е. можно следующим образом обобщить условие (82):

$$\Gamma_0/c_0 \sim \delta \gamma_0/\eta \quad (85)$$

и соответственно условие (83):

$$c_0 \sim \frac{c^{e_l} \chi^{-1}}{\delta} \frac{\eta}{\gamma_0}. \quad (86)$$

Подставляя в выражение (86) следующие ориентировочные значения $c \sim 10^{-2}$ моль/л, $\chi^{-1} \sim 3$ нм, $\delta \sim 1$ мкм, $\eta/\gamma_0 \sim 10^{-1}$, получим, что концентрации реагента могут быть достаточно низкими $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Если учесть, что степень торможения очень сильно возрастает в переходном гидродинамическом режиме с уменьшением размера пузырька (84), становится ясно, что необходимое снижение расхода катионоактивного реагента можно обеспечить, применяя пузырьки меньшего размера, в частности, переходя к пузырькам при режиме с $\text{Re} \ll 1$.

Таким образом, и для решения вопроса о выборе размера пузырька с целью повышения эффективности столкновения, и для выбора типа (поверхностной активности) катионоактивного реагента с целью облегчения электростатического притяжения важно измерять скорость всплывания пузырька, чтобы определить степень заторможенности его поверхности в присутствии загрязнений в данных конкретных условиях.

Мы рассмотрели возможность обеспечения электростатического притяжения при помощи управления зарядом пузырька (см. п. 1.1), поскольку этот прием носит общий характер. Действительно, если воздействовать на заряд частиц, то в зависимости от их электроповерхностных свойств, которые варьируют в очень широких пределах, можно радикально изменять выбор реагента. Очевидно, необходим конкретный подбор катионоактивного ПАВ для данной конкретной системы, обеспечивающий достаточно высокое значение Γ_0/c_0 и соответственно умеренный расход реагента. Однако ситуация осложняется тем, что ПАВ адсорбируется

одновременно и на границе раздела вода — воздух, и на поверхности частиц. Это обнаружено в работе [23]. Существенным является то, что адсорбируемость на пузырьках и частицах все же в значительной степени различается. В [23] при использовании бисчетвертичных аммониевых солей установлено, что с ростом их концентрации вначале перезаряжается пузырек, а затем частица, так что можно выделить три зоны концентрации ПАВ. В зоне низких и высоких концентраций знак зарядов частицы и пузырька совпадает, и флотация протекает очень медленно. В этой работе исследовалась флотация коллоидной сферы. В зоне промежуточных концентраций заряд частицы положителен, пузырька — отрицателен, и флотация протекала достаточно интенсивно. В зоне повышенных концентраций заряды частицы и пузырька вновь совпадают, и извлечение вновь ухудшается.

1.5. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ ВО ФЛОТАЦИИ

Как известно, диффузия в электролите обычно сопряжена с возникновением электрического поля. Векторные линии электрического поля совпадают с векторными линиями градиента концентрации $\text{grad } c^{el}$. В растворе бинарного электролита напряженность электрического поля выражается через локальные значения градиента концентрации известной формулой [12]:

$$E_D = \frac{D^+ - D^-}{z^+ D^+ + z^- D^-} \frac{RT}{F} \frac{\text{grad } c^{el}}{c^{el}}, \quad (87)$$

где D^\pm , z^\pm — коэффициенты диффузии и валентности анионов и катионов; F — число Фарадея.

Поэтому в пределах диффузионного пограничного слоя пузырька, сопряженного с динамическим адсорбционным слоем ионогенного ПАВ, должно возникать электрическое поле. Причиной его возникновения является слабое отклонение от условия электронейтральности. Векторные линии E_D , подобно векторным линиям $\text{grad } c^{el}$, начинаются у внешней границы квазиравновесного ДС, ориентированы примерно по нормали к поверхности и оканчиваются в какой-либо точке внутри диффузионного слоя. Но, как известно, источниками линий напряженности электрического поля являются положительные заряды, стоками — отрицательные. Отсюда следует, что в пределах квазиравновесного двойного слоя и в диффузионном слое (рис. 19) локализованы заряды противоположного знака, примерно компенсирующие один другой. Это два слоя зарядов представляют собой единую систему в том смысле, что изменение в распределении зарядов одного слоя обязательно сопровождается перераспределением зарядов другого слоя.

Эту систему зарядов, возникающую при деформации равновесного

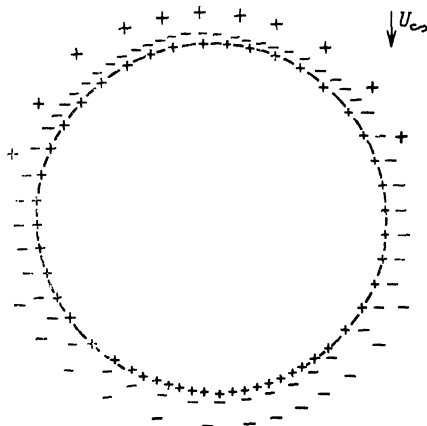


Рис. 19. Распределение зарядов в первичном и вторичном двойных слоях пузырька для вещества с умеренной поверхностной активностью

ДС, естественно называть вторичным двойным слоем [12]. Поскольку толщина вторичного двойного слоя превышает толщину равновесного на несколько порядков (исключая случай низких концентраций электролита), осаждение частиц на поверхности пузырька в определенных условиях может контролироваться прежде всего стадией прохождения частиц через диффузионный слой [36]. Рассмотрение этого вопроса упрощается, если размер частицы меньше толщины диффузионного слоя δ , так что при прохождении диффузионного слоя частицу можно рассматривать как находящуюся под воздействием однородных электрических и диффузионных полей. Следовательно, частица, пересекая диффузионный слой, подвергается действию диффузиофореза [8, 12]. Электро- и диффузиофорез следует учитывать при описании броуновской диффузии субмикронных частиц к подвижной поверхности пузырька и при условии достаточно низкой концентрации электролита. Показано, что перепад концентрации в диффузионном слое Δc^{ei} очень мал при полной неподвижности поверхности пузырька:

$$\frac{\Delta c^{ei}}{c^{ei}} \sim \frac{Pe^{2/3}}{(\kappa a)^2} \quad (88)$$

Интенсификация транспорта субмикронных частиц на подвижную поверхность всплывающего пузырька под влиянием диффузиофореза рассмотрена в работе [38]. Поток частиц может увеличиться на 1—2 порядка.

Механизм действия неравновесных поверхностных сил при размере частиц, превышающем δ , можно достаточно просто установить только в том случае, когда одно и то же ионогенное ПАВ сорбировано на поверхностях пузырька и частицы. Этот механизм связан с процессами десорбции реагента с поверхности частицы, диффузии через пленку и адсорбции на поверхности пузырька [8]. Возникновение диффузионной перегонки адсорбата обусловлено понижением концентрации реагента в диффузионном слое пузырька, которое распространяется на верхнюю половину пузырька, а при выполнении условия (65) — на значительную часть нижней.

Участок поверхности пузырька, на котором протекает адсорбция, приобретает избыточный заряд, знак которого совпадает со знаком быстро диффундирующего иона. Равный заряд противоположного знака возникает на том участке поверхности частицы, с которого десорбируется реагент. При этом возникает электрическое поле с напряженностью порядка 10^3 В/см. Избыточные заряды пузырька притягиваются к избыточным зарядам частицы, так что межфазная пленка оказывается зажатой как бы между пластинами конденсатора, в результате чего она утоньшается. Неравновесные поверхностные силы убывают в присутствии индифферентного электролита, если его концентрация много больше концентрации ионов, находящихся в адсорбционном слое. Для количественной оценки этого важного фактора, снижающего значение неравновесных поверхностных сил, теория, развитая применительно к бинарному электролиту, обобщена для трех сортов ионов [39].

Высокие концентрации электролита слабо влияют на неравновесные поверхностные силы, обусловленные динамическим адсорбционным слоем неионогенного ПАВ [36]. При перемещении вдоль подвижной поверхности пузырька в диффузионном пограничном слое в окрестности частицы концентрация ПАВ непрерывно возрастает. Поэтому в центре межфазной пленки концентрация ПАВ и адсорбция ниже, чем на периферии пленки, где концентрация непрерывно возрастает в результате перемещения частицы вдоль диффузионного слоя.

Поскольку адсорбция в центре межфазной пленки меньше, чем на ее периферии, то поверхностное натяжение в центре пленки выше. Возрастающее поверхностное натяжение к центру пленки от ее периферии должно сопровождаться поверхностным течением от периферии к центру, в которое вовлекается вся жидкость пленки. Втекание жидкости в зазор между частицей и пузырьком препятствует утоньшению пленки и исключает возможность флотации. Этот аналог эффекта Марангони — Гиббса не возникает, если поверхность пузырька неподвижна и вдоль нее нет изменения адсорбции.

Расчет снижения эффективности столкновения, обусловленного этим эффектом, проведен в работе [36] для случаев сферической и дискообразной частиц при слабом торможении поверхности и умеренной адсорбируемости ПАВ, удовлетворяющей условию (63). В случае дискообразной частицы эффективность столкновения может уменьшиться на несколько порядков. В случае сферической частицы диффузионный обмен в межфазной пленке между ее центром и периферией интенсивнее, чем в случае диска, что приводит к снижению перепадов адсорбции и поверхностного натяжения и к ослаблению этого эффекта. Но и при сферической форме частицы осаждение оказывается возможным лишь в малой окрестности верхнего полюса пузырька.

Рассмотренный эффект стабилизации межфазной пленки может ослабевать, если ПАВ адсорбируется не только пузырьком, но и частицей. При этом возникает возможность диффузионной перегонки ПАВ с поверхности частицы на поверхность пузырька, что должно приводить к снижению поверхностного натяжения в центре межфазной пленки, компенсирующему в какой-то степени его повышение в результате тангенциального движения частицы.

Неравновесные поверхностные силы диффузионной природы наблюдались в опытах, описанных в работах Эванса и Эвуса [17—19]. На небольшой участок наклонной поверхности твердого тела предварительно наносили тонкий слой растворимого ионогенного ПАВ. При стекании пленки воды в стационарном режиме по этой наклонной поверхности толщина ее всюду, за исключением участка, покрытого ПАВ, оставалась постоянной. Над покрытым ПАВ участком пленка заметно утоньшалась под влиянием ПАВ. Так как поверхность пленки в месте утоньшения существенно искривляется, сделан совершенно правильный вывод о том, что по нормали к поверхности вода — воздух действуют значительные силы, которые должны скомпенсировать капиллярное давление, обусловленное искривлением поверхности пленки.

1.6. ВЛИЯНИЕ АГРЕГИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ МИКРОФЛОТАЦИИ

Введение ПАВ с целью снижения электрокинетического потенциала пузырька может одновременно приводить и к снижению электрокинетического потенциала частиц и соответственно к их агрегированию. В работе [40] рассмотрено влияние агрегирования на элементарный акт флотации в рамках допущений о жесткости, сферической форме агрегата и малости его радиуса a^* по сравнению с R . При этих упрощающих предположениях эффективность столкновения агрегата с пузырьком E^* можно описывать формулами (29) и (30), заменив в них радиус частицы a радиусом агрегата a^* . Тогда на основе формул (29) и (30) получим следующие оценки для интенсивности процесса осаждения частиц

на пузырек в результате агрегирования применительно к стоковскому и потенциальному режимам:

$$E^*/E \sim (a^*/a)^2; \quad (E_p^*/E_p) \sim a^*/a. \quad (89)$$

Увеличение размера агрегата играет положительную роль для флотации только на стадии образования системы агрегат — пузырек, поскольку одновременно растет вероятность отрыва агрегата от пузырька. Действительно, чем больше размер агрегата или частицы, тем больше радиальная составляющая скорости в месте нахождения центра агрегата, которая на нижней половине поверхности пузырька ориентирована во внешней нормали. В работе [40] получены формулы для отрывной гидродинамической силы и максимального радиуса пузырька, способного флотировать агрегаты данного радиуса. Вывод формул основан на решении гидродинамической задачи о двух сферах, всплывающих вдоль общей оси в стоковском режиме.

При данном размере пузырька существует оптимальный размер агрегата, обеспечивающий наиболее интенсивную флотацию, поскольку агрегаты большего размера отрываются от поверхности пузырька, а агрегаты меньшего размера осаждаются на поверхность пузырька с меньшей частотой. Значительно увеличивать размеры пузырька невыгодно, так как при одновременном уменьшении размеров агрегата это будет приводить к резкому уменьшению отношения объемов флотируемых агрегатов и барботируемого газа.

Значительное уменьшение размеров пузырька также невыгодно, поскольку резко уменьшается скорость транспортировки агрегатов пузырьками. Это означает, что существует оптимальный размер пузырька для флотации агрегатов данного размера. К сожалению, надежно оценить этот оптимум трудно. Во-первых, трудно оценить число контактирующих с пузырьком частиц агрегата, пропорционально которому растет сила, противостоящая отрывной силе. Это число зависит от деформации агрегата под действием прижимной гидродинамической силы и под влиянием тангенциального потока жидкости. Во-вторых, отрыв агрегата возможен за счет разрыва коагуляционной связи между частицей, прилипшей к пузырьку, и соседними частицами агрегата. Вопросы агрегирования рассмотрены также в гл. 2.

1.7. МИКРОФЛОТАЦИЯ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ

По мере уменьшения радиуса безынерционных частиц и перехода их в область субмикронных размеров эти частицы приобретают способность к интенсивной броуновской диффузии. В этом случае электростатический барьер, непроницаемый для сравнительно крупных, но безынерционных частиц, может быть преодолен мелкими «броуновскими» частицами за счет энергии теплового движения.

Эффективность захвата броуновских частиц пузырьком может быть определена на основании решения уравнения для конвективной диффузии частиц к сферическому препятствию в поле сил взаимодействия частиц с пузырьком. При этом могут быть выделены два предельных случая. Если сила взаимодействия способствует быстрому прилипанию частиц к поверхности пузырька, то скорость осаждения, а следовательно, и эффективность захвата будут лимитироваться скоростью диффузии частиц к поверхности пузырька. Тогда, как следует из работ Рукенштейна и Шпильмана [17—19], эффективность захвата частиц пузырьком, всплы-

вающим при малых числах Рейнольдса с полностью заторможенной поверхностью, выражается формулой:

$$E_s = \frac{3}{2\Gamma(4/3)} \left(\frac{D^2 a \pi^2}{3R^2 U_s} \right)^{1/3}, \quad (90)$$

где Γ — гамма-функция; D_a — коэффициент диффузии частиц.

Если же пузырек всплывает в потенциальном режиме ($Re > 100$), а его поверхность полностью подвижна, то, как показано в работах [17—19], эффективность захвата определяется выражением:

$$E_p = \left(\frac{32D_a}{\pi U_p R_p} \right)^{1/2}. \quad (91)$$

Если осаждение частиц на поверхности пузырька затруднено их взаимодействием (например, электростатическим), то эффективность захвата будет лимитирована лишь скоростью диффузии в поле поверхностных сил. В этом случае

$$E = \frac{4K_b}{U}, \quad (92)$$

где K_b — константа скорости осаждения, определяемая энергией взаимодействия частицы с пузырьком.

Если эту энергию обозначить через φ , то, как следует из работ [17—19], справедливо выражение:

$$K_b = \frac{1}{D_a} \int_0^\infty \left\{ \exp \frac{\varphi(h)/kT}{f(h/a)} - 1 \right\} dh, \quad (93)$$

$$f(H) = \begin{cases} \frac{H}{1+H} & \text{при } H = \frac{h}{a} \leq 1 \\ \frac{H-1/8}{H+1} & \text{при } H \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (94)$$

где h — ширина зазора.

Из формул (90) и (94) видно, что в первом случае, в противоположность второму, эффективность захвата определяется исключительно коэффициентом диффузии, который обратно пропорционален радиусу частиц. Отсюда следует:

$$E_s \sim a^{-2/3}; \quad E_p \sim a^{-1/2}, \quad (95)$$

т. е. эффективность захвата растет с уменьшением радиуса частиц в субмикронной области, что и наблюдается в эксперименте Ри и Рэтклифа [17—19].

Таким образом, по мере уменьшения радиуса частиц при переходе от безынерционного режима осаждения к диффузионному наблюдается минимум эффективности захвата в области значений $a \sim 0,1$ мкм. Интенсификация флотации частиц этого размера особенно важна и может быть достигнута при их агрегировании.

1.8. ЭФФЕКТИВНОСТЬ СТОЛКНОВЕНИЯ И КИНЕТИКА МИКРОФЛОТАЦИИ

Обычно флотация проводится при больших объемных долях пузырьков, что приводит к значительному отклонению распределения скоростей жидкости в окрестности пузырьков по сравнению с рассмотренным выше случаем единичного пузырька. В результате учета распределения скоростей, создаваемого системой пузырьков, получена формула для эф-

эффективности захвата. Эта эффективность зависит не только от размера пузырька, но и от доли диспергированного газа [17—19]. Рассмотрение флотации монодисперсных частиц системой пузырьков привело к формуле:

$$n(t) = n_0 e^{-Kt}, \quad (96)$$

где $n(t)$ и n_0 — концентрация частиц к моменту времени t и начальная концентрация.

При этом для K получено следующее выражение (в случае монодисперсных систем):

$$K = 3qE/4R, \quad (97)$$

где q — скорость барботажа, равная объему газа, продуваемого в единицу времени через единицу поперечного сечения флотационной камеры.

Эту формулу удалось обобщить для полидисперсных систем. Оказалось, что в случае распределения частиц и пузырьков, близкого к нормальному, можно пользоваться формулой (97), в которой в качестве размеров частиц и пузырьков взяты их среднестатистические значения.

Таким образом, изложенная выше кинетическая теория флотации мелких частиц позволяет связать наиболее важный технологический параметр K с измеряемыми характеристиками флотационной системы. Связать K с E можно и в том случае, когда после осаждения происходит отрыв частиц размером более a_{\max} . Суммируя по фракциям осажденные частицы [интегрируя $E(a)$], достаточно учесть в качестве верхнего предела интегрирования a_{\max} .

1.9. УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫМ АКТОМ МИКРОФЛОТАЦИИ

Рассмотрев основные стадии элементарного акта, можно высказать предварительные соображения о путях управления микрофлотацией. Управление процессом микрофлотации основывается прежде всего на выборе оптимального размера пузырька и оптимального реагента, регулирующего электростатическое взаимодействие. Управление эффективно, если достигается оптимизация всех стадий элементарного акта флотации: дальнего и ближнего взаимодействия, предотвращения отрыва.

Пути управления существенно различны, если сила прилипания велика или, напротив, мала, т. е. потенциальная яма не глубока или отсутствует. В связи с этим сразу возникает вопрос, как дифференцировать этот случай в конкретных условиях. Для этого уже на стадии изучения свойств флотационной системы следует подобрать режимы управления зарядами частицы и пузырька. Целесообразно провести опыты по флотационному извлечению частиц пузырьками малого и большего размера, например при $Re \sim 1$ и $Re \sim 400$. При этом, естественно, должны быть обеспечены противоположные заряды частицы и пузырька и использована та же дисперсионная среда, загрязненная неизвестными ПАВ, которая проявит себя в технологическом процессе.

Если для данного типа частиц сила прилипания с ростом размера пузырька падает, то флотационное извлечение будет очень быстро убывать.

Если же наблюдается заметное извлечение и при большом размере пузырька, то потенциальная яма глубока, т. е. α -пленка либо отсутствует, либо очень тонкая. Для таких существенно различающихся систем возникнут и существенные отличия на стадии изучения управления элементарным актом флотации.

Для первого класса систем особенно опасно увеличение размеров пузырьков или снижение степени заторможенности их поверхности. Поэтому следует обеспечить существенно меньший средний размер пузырьков

в разрабатываемой технологии. При этом следует учитывать полидисперсность: фракция наиболее крупных пузырьков, для которых эффективность столкновения, согласно (39), мала, не внесет заметного вклада во флотационное извлечение. Кроме того, в распределении пузырьков по размерам возможно смещение в сторону укрупнения, обусловленное коалесценцией пузырьков. Так как флотационное извлечение в таких системах происходит лишь при сильной заторможенности поверхности пузырька, возможно применение малых доз реагентов с высокой поверхностной активностью в соответствии с условием (65). Безреагентная бесконтактная флотация затруднена, так как при электрическом отталкивании глубина потенциальной ямы, которая и при электростатическом притяжении оказывается небольшой, станет еще меньше.

Большой спектр путей реализации флотации возможен при глубокой потенциальной яме. Для этого случая представляется возможность и безреагентной флотации, например при высоком солесодержании, так как потенциал пузырька при этом близок к нулю [17—19], а частица может сохранить заметный поверхностный потенциал. Распространение описанных в п. 1.1. опытов по устойчивости смачивающих пленок на область высоких концентраций электролита показало, что краевой угол растет при концентрациях выше сантиформальной, хотя α -пленка продолжает существовать, а κ^{-1} и соответственно радиус действия электростатических сил притяжения убывают.

Таким образом, обнаружив первоначально заметную флотируемость крупными пузырьками при электростатическом притяжении, целесообразно затем проверить возможность безреагентной флотации.

При не слишком малом размере частиц (порядка 10 мкм) и малой степени заторможенности пузырьков эффективность столкновения может оказаться не слишком малой и при не малом размере пузырьков. Если же размер частиц очень мал (порядка 1 мкм), а степень заторможенности поверхности пузырьков велика, необходимо уменьшить их размер для ускорения транспортной стадии. При этом, однако, могут ухудшиться условия преодоления электростатического барьера и окажется необходимым применение реагентов.

При использовании крупных пузырьков со слабозаторможенной поверхностью может проявиться снос ПАВ в кормовую зону, так что выбор последних ограничится условием (63). Поэтому с целью снижения расхода реагента здесь предпочтительно изменять знак заряда частицы.

При реализации описанной программы трудности могут возникнуть с самого начала — очень малый выход сфлотированных частиц, несмотря на обеспечение электростатического притяжения и малый размер применяемых пузырьков. Уже на этой первой стадии важно оценить: малый выход сфлотированных частиц — это результат плохого закрепления или только проявление малой эффективности столкновения. Ответ на этот вопрос диктуют дальнейшие действия, которые существенно различаются в зависимости от того, какая стадия лимитирующая. И здесь оказываются полезными полученные в п. 1.2 формулы, характеризующие кинетику флотации, лимитируемую только транспортной стадией. Размеры частиц и пузырьков можно измерять, и тогда единственный параметр, необходимый для расчета эффективности столкновения и трудно поддающийся измерению, это — степень заторможенности поверхности пузырька. Но при необходимом в данном случае использовании очень малых пузырьков можно считать поверхность полностью иммобилизованной, тем более что необходима оценка эффективности столкновения снизу.

Если же окажется, что экспериментально измеренная эффективность флотационного извлечения много меньше рассчитанной по формуле (97) с использованием расчетного значения E , это означает, что закрепление частиц является лимитирующей стадией микрофлотации. Этот результат указывает на необходимость интенсификации закрепления. Причиной плохого закрепления при подавленном электростатическом барьере может быть наличие потенциального барьера неэлектростатической природы либо вблизи поверхности частицы, либо у границы раздела вода — воздух.

Этот барьер может быть обусловлен либо гидрофильностью частицы, наличием у ее поверхности граничного слоя воды с особыми свойствами (см. п. 1.1), либо адсорбционным слоем ПАВ, гидрофилизующих частицу. Так как гидрофильность многих дисперсных систем изучена в коллоидной химии, эта независимая информация может служить указанием для идентификации природы барьера у поверхности частицы. Богатый опыт флотации крупных частиц может быть использован для подбора ПАВ, способствующих разрушению граничного слоя частиц данной конкретной природы.

Совершенно иной прием необходим при наличии на поверхности частиц стабилизирующего адсорбционного слоя. Очевидно, необходимо обеспечивать десорбцию. Если адсорбция носит обратимый характер, понижение концентрации ПАВ в объеме приводит к десорбции. Понижение это можно вызвать, применяя адсорбционные методы, разработанные в технологии водоочистки. В частности, если ПАВ, формирующие стабилизирующие адсорбционные слои на частицах, хорошо адсорбируются и на границах раздела вода — воздух, предварительной флотацией ПАВ можно снизить их адсорбцию и дестабилизировать тем самым частицы. Затем микрофлотацию можно применять для извлечения дестабилизированных частиц.

Почти так же можно устранить барьер на поверхности раздела вода — воздух: извлечь из системы ПАВ предварительной флотацией, устранить этот барьер и обеспечить закрепление частиц на очищаемой от ПАВ в той или иной степени поверхности пузырьков при последующей микрофлотации.

Совершенно иные действия необходимы, если экспериментально определенная кинетическая константа микрофлотации K окажется близкой к рассчитанной теоретически. В этом случае необходимо интенсифицировать транспортную стадию либо применяя предварительное агрегирование частиц, либо применяя двухстадийную микрофлотацию.

1.10. ДВУХСТАДИЙНАЯ МИКРОФЛОТАЦИЯ

Наряду с агрегированием частиц есть еще одна возможность ускорить микрофлотацию. Она состоит в том, чтобы использовать очень малые пузырьки, не более чем на порядок превосходящие размер частиц. При этом возникает необходимость извлечения микропузырьков. Если, например, размер частиц a порядка 1 мкм, а микропузырьков порядка 30 мкм, то отделение последних от жидкости в результате всплывания — недопустимо медленный процесс. Поэтому приходится повторно применять микрофлотацию, теперь уже для отделения микропузырьков. На второй стадии можно использовать пузырьки на порядок большего размера, чем на первой стадии.

В п. 1.8 приведена формула (97) для кинетической константы микрофлотации. Применение вместо пузырьков радиуса $R \sim 300$ мкм, отделяющихся от жидкости достаточно быстро, пузырьков с $R \sim 30$ мкм позволяет уменьшить время флотационного извлечения частиц на порядок,

т. е. получается большой выигрыш. Что касается второй стадии, то она протекает значительно быстрее, чем первая, и на общую скорость технологического процесса влияет очень мало. Константа первой стадии может быть оценена как

$$K_1 = B \frac{a^2}{R_1};$$

константа второй стадии как

$$K_2 = B \frac{(10a)^2}{R}; \quad K_2/K_1 \sim \frac{a^2 R_2}{(10a)^2 R_1} \sim \frac{1}{10}, \quad (98)$$

так как $R_1 \sim 10a$, $R_2 \sim 10R_1$.

Оценим величину K_1 , приняв следующие значения:

$$\varphi \sim 0,03; \quad \alpha = \frac{U}{R^2} = 2 \cdot 10^4; \quad a \sim 3 \cdot 10^{-4}; \quad R_1 \sim 10a.$$

Тогда

$$K_1 = \frac{3\varphi\alpha a}{4 \cdot 10} \approx 15 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Время флотационного извлечения частиц порядка 100 с вполне допустимо.

Возможны, однако, затруднения на второй стадии процесса. Здесь необходимо обсудить взаимодействие более крупных пузырьков, применяемых на второй стадии процесса, с микропузырьками.

Допустим вначале, что коалесценция пузырьков — процесс маловероятный, т. е. пенные пленки высокоустойчивы. Тогда закрепление микропузырька на поверхности пузырька большего размера достигается в результате того, что частица, закрепившаяся на поверхности микропузырька, естественно может закрепиться и на поверхности большего пузырька, т. е. частица как бы формирует мостик между пузырьками. Если закрепление частицы осуществлялось в результате коагуляции в достаточно глубокой потенциальной яме, то эта связь между пузырьками будет достаточно прочной. Если же закрепление происходит при сохранении достаточно толстой прослойки, так что краевой угол очень мал (п. 1.1), то возможен отрыв малого пузырька от большого. Отсюда следует, что размер больших пузырьков не следует принимать более 100 мкм, чтобы не усиливались отрывные силы. Если же сила, прижимающая частицу к пузырькам, недостаточно велика даже при различии знаков их зарядов, что свидетельствует о наличии пленки большой толщины, то возникает необходимость в использовании гидрофобизирующих флото-реагентов.

Заметим, что в отношении возможности отрыва предварительное агрегирование частиц не обладает каким-либо преимуществом, если это агрегирование осуществляется за счет снижения электростатической компоненты расклинивающего давления. Для обеспечения коагуляции частицы с частицей необходимо снизить величину их заряда. Для обеспечения гетерокоагуляции частица — пузырек необходимо обеспечить высокий заряд частицы, противоположный по знаку заряду пузырька. Отсюда видно, что чисто электростатическое управление микрофлотационным процессом эффективнее осуществляется при двухстадийной микрофлотации. Однако ситуация изменяется при использовании полимерных флокулянтов. Агрегат, сформированный в результате закрепления звеньев микромолекулярной цепи одновременно на нескольких частицах, может закрепиться и на пузырьке за счет адсорбции некоторой доли сегментов

на границе раздела вода — воздух. В этом случае можно ожидать возникновения значительной силы прилипания, способной противостоять гидродинамическим силам отрыва.

Сравним скорость протекания транспортной стадии при двух рассматриваемых методах интенсификации микрофлотации. Оба процесса носят двухстадийный характер, причем для каждого из них медленной стадией является первая. В случае двухстадийной микрофлотации медленная стадия — захват частиц малыми пузырьками, при втором процессе — агрегирование частиц.

Покажем, что агрегирование частиц — обычно процесс более медленный, чем микрофлотация, если оба эти процесса осуществляются в режиме так называемой градиентной коагуляции.

Этот процесс связан с градиентом скорости жидкости. При движении по трубам скорость жидкости максимальна вдали от стенок, минимальна у стенки, что и порождает градиент скорости. Градиент скорости жидкости наблюдается и во флотационных аппаратах. В вертикальных флотационных камерах возникают замкнутые конвективные потоки, направленные в центре в одну сторону, у стенок — в противоположную (см. гл. 2). Градиент скорости G при этом достигает значений порядка 100 с^{-1} .

Рассмотрим две частицы, движущиеся вместе с основной массой жидкости в одном и том же направлении. Будем пренебрегать седиментацией и считать, что скорости частиц совпадают со скоростью жидкости в местах их локализации. Тогда скорости частиц различаются на величину Gl , где l — кратчайшее расстояние между их траекториями. Траектории частиц — прямые параллельные линии, l — длина отрезка на прямой, перпендикулярной этим траекториям; отрезок ограничен точками пересечения этой прямой с траекториями. Поскольку скорости частиц различны, частицу, перемещающуюся с меньшей скоростью, должны догонять частицы, движущиеся быстрее. Если $l < a_1 + a_2$ (где a_1 и a_2 — радиусы частиц), то частицы коснутся одна другой. Поток частиц на выделенную частицу пропорционален площади круга радиуса $(a_1 + a_2)$ и разности скоростей частиц, максимальное значение которой равно $G(a_1 + a_2)$, а также концентрации частиц n_2 . Число столкновений частиц в единицу времени с выделенной частицей с точностью до числового коэффициента

$$N_{12} \sim G(a_1 + a_2)^3 n_2. \quad (99)$$

Число столкновений в единице объема

$$\bar{N}_{12} \sim G(a_1 + a_2)^3 n_1 n_2. \quad (100)$$

Пусть индекс 1 относится к микропузырькам, индекс 2 к частицам. Градиентная коагуляция при агрегировании описывается как частный случай формулы (100):

$$N_{\text{ag}} \approx G 8a_2^3 n_2. \quad (101)$$

Тогда отношение скоростей процессов опишется отношением:

$$\frac{N_{12}}{N_{\text{ag}}} \sim \frac{(2a_2)^3 n_2^2}{(a_1 + a_2)^3 n_1 n_2} \sim \frac{\varphi_b}{\varphi_p}, \quad (102)$$

где φ_b — объемная доля пузырьков; φ_p — объемная доля частиц.

Объемная доля частиц обычно мала. Процесс микрофлотации может протекать настолько быстрее, чем процесс агрегирования, насколько создаваемая объемная доля пузырьков выше объемной доли частиц.

Обсудим допустимость некоторых упрощений в выводе. Скорость

всплывания микропузырька $(2/9) (q/\eta) R^2$, относительная скорость частиц в градиентном потоке $G(R+a_2) \sim GR$. Условие, принятое при приведенном выводе

$$\frac{2gR}{9\eta G} < 1, \quad (103)$$

обычно выполняется, если $R \leq 10$ мкм, $G > 100$, что показано в гл. 2. В формулы (100) и (101) нужно ввести эффективности столкновения. Обычно считают, что при небольшом различии размеров частиц последние не слишком отличаются от единицы.

1.11. НАПОРНАЯ ФЛОТАЦИЯ

Агрегаты частица — пузырек могут образовываться не только при столкновении частицы с пузырьком, но и в результате выделения последних из раствора [41] в процессе, называемом напорной флотацией. Формирование флотокомплексов при этом осуществляется несколькими путями: в результате столкновения частиц с пузырьками (1), выделения пузырька из пересыщенного раствора на поверхность частиц (2) и захвата всплывающих пузырьков агрегатами частиц (3). В работе [42] установлено, что в условиях напорной флотации преобладающими механизмами образования флотокомплексов являются первый и третий. Тем самым элементарный акт напорной флотации основывается на закономерностях, рассмотренных в предыдущих параграфах. Напорная флотация специфична преимущественно как метод генерации пузырьков.

Глава 2

ОПТИМИЗАЦИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МИКРОФЛОТАЦИОННЫХ СИСТЕМ

Несмотря на то, что любая флотационная система характеризуется довольно сложной гидродинамикой, ее изучению длительное время уделялось непропорционально мало внимания. Совершенно очевидно, что после того, как найден реагентный состав, обеспечивающий прилипание частиц к пузырькам, дальнейшее увеличение интенсивности флотационного процесса полностью зависит от того, насколько правильно подобраны гидродинамические параметры системы. В этой главе рассмотрены важные, на наш взгляд, аспекты микрофлотационной гидродинамики, которые необходимо учитывать при интенсификации флотационного процесса.

2.1. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА. ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Предложено несколько более или менее сложных моделей для описания кинетики флотационного процесса [45—46]. Каждая из них основана на рассмотрении перехода флотируемых частиц из одного состояния в другое: 1) свободные частицы в пульпе; 2) частицы в пульпе, закрепленные на пузырьках; 3) частицы в пене, закрепленные на пузырьках; 4) свободные частицы в пене; 5) частицы в хвостах; 6) частицы в концентрате. В зависимости от числа рассматриваемых переходов в модели используется соответствующее число феноменологических параметров, характеризующих вероятность прямых и обратных переходов частиц.

К сожалению, использование той или иной модели может оказаться затруднительным вследствие либо большого числа параметров, либо невозможности связывания их с конкретными физическими характеристиками флотационной системы. В последнем случае ценность модели практически сводится к нулю: если даже для некоторой конкретной системы эти параметры удастся определить (например, эмпирически), малейшее изменение любого из технологических параметров (например, скорости барботажа, расхода пульпы и т. п.) может привести к совершенно непредсказуемым изменениям параметров модели, а это делает невозможным ее использование для оптимизации флотационного процесса. В этой

связи большинство моделей не нашло практического использования. В качестве иллюстрации отметим, что в модели шести состояний [43, 44] используется до 12 параметров. В модели четырех состояний [45], где состояния 1 и 2, а также 3 и 4, объединены в два состояния, число параметров не превышает 6. Дальнейшее упрощение модели можно получить, если предположить, что определяющим является процесс перехода частиц из свободного состояния 1 в связанное состояние 2 [46]. В этом случае модель будет содержать только один феноменологический параметр, который уже довольно легко связать с конкретными физическими характеристиками флотационной системы, а кинетическое уравнение принимает вид:

$$\frac{dc}{dt} = -Kc, \quad (104)$$

где c — концентрация свободных частиц в пульпе в некоторый момент времени t ; K — константа, характеризующая интенсивность флотационного процесса, которую в литературе называют также «вероятностью флотации в единицу времени» или «удельной скоростью флотации». На наш взгляд, два последних определения не совсем точно отражают физическую сущность величины K и поэтому в дальнейшем будем ее называть «интенсивностью извлечения».

В работах И. Н. Плаксина, В. И. Классена и др. рассмотрена возможность использования более общего уравнения (по аналогии с кинетикой химических реакций) для описания флотационного процесса:

$$\frac{dc}{dt} = -Kc^n, \quad (105)$$

где n — порядок реакции.

Однако многочисленными экспериментами установлено, что повышение степени уравнения (104) может быть вызвано влиянием сопутствующих процессов, например коагуляцией частиц (см. п. 2'5), или другими факторами, например стесненностью флотации и др. Поэтому в дальнейшем мы будем придерживаться уравнения (104), которое после интегрирования приобретает вид

$$\varepsilon = 1 - e^{-Kt}, \quad (106)$$

где степень извлечения $\varepsilon = (c_0 - c)/c_0$; c_0 — начальная концентрация частиц в пульпе.

В работе [47] показано, что интенсивность извлечения K можно выразить как:

$$K = \frac{3Eq}{2\bar{D}k_{D1}}, \quad (107)$$

где E — эффективность захвата частиц пузырьком; q — скорость барботажа (объем газа, пропускаемого в единицу времени через единицу сечения флотационной камеры); \bar{D} — средний диаметр пузырьков; k_{D1} — коэффициент, характеризующий полидисперсность пузырьков.

В случае флотации мелких частиц величина E может быть представлена в виде разложения по малому параметру \bar{d}/\bar{D} , где \bar{d} — средний диаметр частиц:

$$E(\bar{d}, \bar{D}) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left(\frac{\bar{d}}{\bar{D}}\right)^n. \quad (108)$$

Тогда, согласно [47]:

$$K = \frac{3q}{2\bar{D}k_{D1}} \left[A_0 k_{D2} + A_1 \left(\frac{\bar{d}}{\bar{D}}\right) + A_2 k_{d1} \left(\frac{\bar{d}}{\bar{D}}\right)^2 + \dots \right]. \quad (109)$$

Когда распределение частиц и пузырьков близко к нормальному, параметры k_{D1} , k_{D2} и k_{d1} могут быть оценены по формулам:

$$k_{d1} \approx 1 + 0,773 (\sigma_d/\bar{d})^2; \quad k_{D1} \approx 1 + 2,32 (\sigma_D/\bar{D})^2; \quad k_{D2} \approx 1 + 0,773 (\sigma_D/\bar{D})^2. \quad (110)$$

Таким образом, как следует из (107), интенсивность извлечения находится в прямой зависимости от эффективности захвата частиц пузырьком и может быть легко рассчитана.

2.2. ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗМЕРА ПУЗЫРЬКОВ И СКОРОСТИ БАРБОТАЖА

Из выражений (107) — (109) следует, что интенсивность флотационного процесса можно неограниченно увеличивать, повышая скорость барботажа q и уменьшая размер пузырьков \bar{D} . Однако в действительности это не так. Прежде всего, с уменьшением размера пузырьков резко уменьшается скорость их всплывания, что накладывает существенные

ограничения на скорость барботаж, так как в стационарном режиме барботирования должно выполняться равенство [5]:

$$q = \varphi U(\varphi), \quad (111)$$

где φ — объемная доля пузырьков в пульпе; $U(\varphi)$ — групповая скорость всплывания пузырьков, которую можно выразить как:

$$U(\varphi) = U_0 \Phi(\varphi), \quad (112)$$

U_0 — скорость всплывания единичного пузырька; $\Phi(\varphi)$ — функция, отражающая взаимное торможение пузырьков при их совместном всплывании.

Согласно Бреннеру, в случае пузырьков, всплывающих при числах Рейнольдса $Re < 1$ и полностью заторможенной адсорбционным слоем ПАВ поверхности (последнее, согласно Оказеки, наблюдается даже в чистой воде вплоть до $D = 700$ мкм, $Re = 50$), функция $\Phi(\varphi)$ выражается формулой:

$$\Phi(\varphi) = \frac{3 - \frac{9}{2} \varphi^{1/3} + \frac{9}{2} \varphi^{5/3} - 3\varphi^2}{3 + 2\varphi^{5/3}}. \quad (113)$$

Как видно из рис. 20, где функция (113) представлена графически (кривая 1), $\Phi(\varphi)$ очень быстро убывает с увеличением φ в области малых его значений, причем величина $\varphi\Phi(\varphi)$ принимает максимальное значение, равное 0,037 при $\varphi = 0,18$ [47]. Отсюда можно заключить, что при использовании мелких пузырьков, которые представляют для микрофлотации максимальный интерес, скорость барботаж при стационарном режиме барботирования не может превышать величину

$$q_{\max} = 0,037 U_0(\bar{d}) = 2 \cdot 10^{-3} g \bar{d}^2 / \nu,$$

где g — ускорение силы тяжести; ν — кинематическая вязкость среды.

При $\bar{d} = 100$ мкм и $\nu = 10^{-2}$ см²/с получим $q_{\max} = 0,02$ см³/с. Чрезмерное увеличение скорости барботаж (при заданном размере пузырька) будет приводить к нарушению стационарности режима, накоплению пузырьков в пульпе, укрупнению их вследствие коалесценции и переходу к более высоким средним значениям размера пузырьков. Аналогичные результаты могут быть легко получены и для пузырьков, всплывающих в переходном режиме ($1 \leq Re \leq 40$), так как, согласно Эль-Каиши, в этом случае для $\Phi(\varphi)$ может быть использовано выражение (113).

В случае пузырьков, всплывающих в потенциальном режиме ($40 \leq Re \leq 400$), их поверхность может быть по-разному заторможена адсорбционным слоем ПАВ. Если их поверхность свободна от ПАВ, то $\Phi(\varphi)$ может быть выражена по формуле [48]:

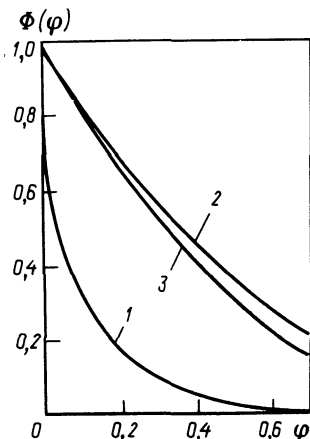
$$\Phi(\varphi) = \frac{(1-\varphi)^2}{1-\varphi^{5/3}}. \quad (114)$$

Зависимость (114) представлена на рис. 20 кривой 2. Кривой 3 представлена функция $\Phi(\varphi)$ для полностью заторможенной поверхности пузырька, полученная на основе данных [49]. Из рис. 20 видно, что кривые 2 и 3 практически совпадают в области малых φ и, как следует из [49], не зависят от числа Рейнольдса в рассматриваемом интервале. Очевидно, при произвольной степени заторможенности поверхности пузырька зависимость $\Phi(\varphi)$ будет лежать между кривыми 2 и 3, что и подтверждается исследованиями Ишии [50].

Таким образом, формула (114) может служить хорошим приближением для любой степени заторможенности поверхности пузырька, если последний всплывает при $40 \leq Re < 400$. Другой причиной, лимитирующей уменьшение размера пузырьков, является то, что на практике чаще всего используются флотаторы проточного типа, и если скорость всплывания пузырьков будет слишком мала, то это будет накладывать серьезные ограничения на производительность флотатора, так как вертикальная составляющая скорости жидкости в камере должна быть меньше скорости пузырьков. В противном случае последние будут выноситься в хвосты.

Рис. 20. Функция, характеризующая взаимное гидродинамическое торможение пузырьков, всплывающих:

1 — при стоксовском и переходном режимах ($Re < 40$) [15]; 2 — при потенциальном режиме ($40 < Re < 400$) со свободной поверхностью пузырька [18]; 3 — при потенциальном режиме с заторможенной поверхностью пузырька [19—21]



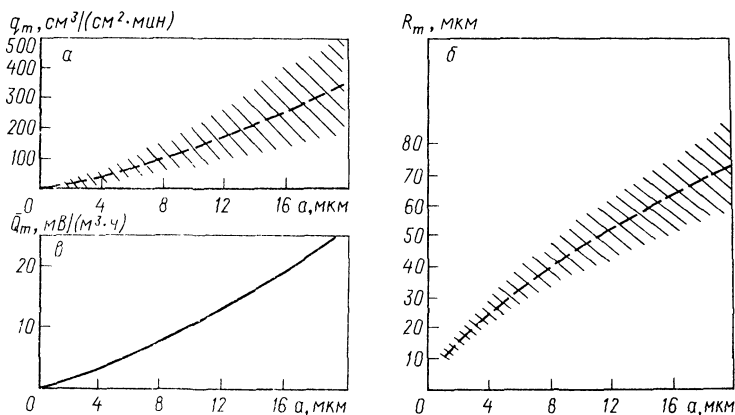


Рис. 21. Зависимость оптимальных параметров и производительности микрофлотационной водоочистной установки противочного типа от радиуса частиц a при $\epsilon=0,95$, $H=0,5$ м, $E=0,8$:

a — скорость барботажа q (а); b — радиус пузырьков R_m (а); \bar{Q}_m — максимальная удельная производительность \bar{Q}_m (а)

Как следует из (114), для увеличения интенсивности извлечения можно пойти по другому пути, а именно по пути увеличения размера пузырьков и скорости барботажа. Однако расчеты показывают, что с увеличением \bar{D} отношение E/\bar{D} уменьшается настолько быстро, что для его компенсации требуется слишком большое увеличение скорости барботажа. Это может привести к таким неприятным последствиям, как разрушение пенного слоя и гидродинамическое подавление флотации, хорошо известное на практике (более подробно этот вопрос рассматривается в п. 2.4).

Таким образом, для нахождения оптимальных значений диаметра пузырька, скорости барботажа и газонасыщения пульпы, обеспечивающих максимальную удельную производительность флотатора (т. е. производительность на единицу объема флотокамеры), необходимо учитывать все перечисленные факторы.

Эта задача решена применительно к микрофлотационной водоочистной колонке противочного типа с идеальным перемешиванием [51]. Используя для эффективности захвата выражение (см. гл. 1):

$$E = A \frac{a^{3/2}}{R^2}, \quad (115)$$

где a — радиус частиц; R — радиус пузырьков; A — величина, определяемая силами, действующими между частицей и пузырьком.

Для максимальной удельной производительности получили выражение [51]

$$\bar{Q}_m = \left(\frac{1}{H}\right)^{1/3} \left[\frac{3A(1-\epsilon)}{2\epsilon}\right]^{2/3} \left(\frac{Bf_m a}{3}\right). \quad (116)$$

Последняя достигается при радиусе пузырьков

$$R_m = \left[\frac{3AH\varphi_m(1-\epsilon)}{2\epsilon}\right]^{1/3} \left(\frac{a}{3}\right)^{1/2} \quad (117)$$

и скорости барботажа

$$q_m = \frac{2}{3} \left[\frac{AH\varphi_m(1-\epsilon)}{2\epsilon}\right]^{2/3} B\Phi(\varphi_m)\varphi_m a, \quad (118)$$

где ϵ — требуемая степень очистки; H — высота колонки; φ_m — значение газонасыщения, при котором функция $f = \varphi^{2/3}\Phi(\varphi)$ принимает максимальное значение f_m ; B — коэффициент пропорциональности между квадратом радиуса пузырька и скоростью его всплывания ($U_0 = BR^2$). В случае флотации частиц размером примерно 1 мкм для $\Phi(\varphi)$ можно воспользоваться выражением (113), а для B — формулой Стокса. В этом случае имеем: $\varphi_m = 0,11$; $\Phi(\varphi_m) = 0,302$; $f = 0,0693$; $B = 2,18 \cdot 10^4$ см/с. Как следует из работ Рулёва и др., величину A можно оценить по формуле

$$A = 1,5Fa^{1/2}, \quad (119)$$

где F при правильном подборе реагентов может составить 0,1—0,8 (см. гл. 1).

На рис. 21, а, б и в представлены зависимости q_m , R_m и \bar{Q}_m от радиуса флотируемых частиц, которые рассчитаны по указанным значениям φ_m , f_m , $\Phi(\varphi_m)$ и B при $l=0,5$ м, $\epsilon=0,95$; $F=0,8$. Штриховкой обозначены интервалы значений q_m и R_m , при которых удельная производительность флотатора отличается не более чем на 10 % от своего максимального значения. Из рис. 21, а и б видно, что по мере увеличения размера частиц ограничения, накладываемые на q_m и R_m , приобретают менее жесткий характер.

При выводе формул (116) и (117) такие явления, как стесненность флотации, агрегирование частиц и другие, не учитывались, так как при водоочистке концентрация частиц во флотаторе с идеальным перемешиванием должна быть достаточно мала, и это явление не возникает. Однако полученные результаты для \bar{Q}_m следует рассматривать как оценку сверху. Учитывая свойства $\Phi(\varphi)$, полученные результаты можно экстраполировать также в области более крупных частиц и пузырьков.

2.3. ОПТИМИЗАЦИЯ ЧИСЛА КАСКАДОВ МИКРОФЛОТАЦИОННОЙ ВОДООЧИСТНОЙ УСТАНОВКИ

Одним из факторов, лимитирующих производительность флотационных установок непрерывного действия, является степень перемешивания пульпы; перемешивание неизбежно даже при использовании большого числа успокоительных перегородок. Особенно это чувствуется при необходимости получения высокой степени очистки. Так как концентрация загрязнений в камере с идеальным перемешиванием не должна превышать допустимую концентрацию их на выходе из нее, это не дает возможности полноценно использовать пузырьки, что связано с повышением расхода энергии. Используя выражение (106), нетрудно показать, что удельная производительность флотатора с идеальным перемешиванием

$$\bar{Q}_1 = K \frac{1-\epsilon}{\epsilon}, \quad (120)$$

а с идеальным вытеснением

$$\bar{Q}'_1 = \frac{K}{\ln \frac{1}{1-\epsilon}}, \quad (121)$$

откуда

$$\frac{\bar{Q}_1}{\bar{Q}'_1} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \ln \frac{1}{1-\epsilon}. \quad (122)$$

Из (122) следует, что в области $0,95 \leq \epsilon \leq 1$ перемешивание приводит более чем к десятикратному уменьшению производительности.

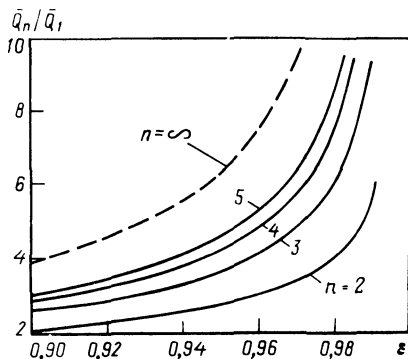
Для обеспечения необходимой производительности водоочистной установки существуют два принципиально отличных метода. Первый из них основан на увеличении объема камеры флотационной установки при той же удельной производительности, а второй — на использовании нескольких последовательно соединенных флотокамер с тем же суммарным объемом. Возможно также комбинирование этих методов. Очевидно, что при использовании нескольких флотокамер меньшего объема отрицательный эффект перемешивания снижается, но при этом увеличивается стоимость водоочистной системы, что может оказаться невыгодно по сравнению с использованием одного флотатора с увеличенным объемом камеры. Для оценки целесообразности использования многокаскадной системы Н. Н. Рулевым и др. рассчитана удельная производительность \bar{Q}_n установок, состоящей из n каскадов. При этом получено выражение:

$$\bar{Q}_n = \frac{K(1-\epsilon)^{1/n}}{n[1-(1-\epsilon)^{1/n}]}, \quad (123)$$

которое переходит в выражение (121), когда $n \rightarrow \infty$.

На рис. 22 представлено отношение \bar{Q}_n/\bar{Q}_1 в зависимости от ϵ для различных n . Из рисунка видно, что наиболее эффективно использование многокаскадной системы, когда требуется высокая степень очистки ($\epsilon > 0,95$). Причем основной эффект достигается уже при использовании 2—4 каскадов. Дальнейшее же увеличение числа

Рис. 22. Зависимость отношения удельных производительностей \bar{Q}_n/\bar{Q}_1 от требуемой степени очистки ϵ при различных n



каскадов эффективно только тогда, когда требуется очень высокая степень очистки ($\epsilon > 0,99$).

Так как увеличение числа каскадов экономически несколько менее выгодно, чем использование флотатора с большим объемом камер, можно заключить, основываясь на выше изложенных результатах, что, по-видимому, оптимальный вариант представляет собой (2—3)-каскадную систему со средним объемом камер.

2.4. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ КОНВЕКТИВНЫЕ ПОТОКИ И ИХ РОЛЬ В МИКРОФЛОТАЦИИ

Флотационная камера представляет собой типичную диссипативную систему, в которой потенциальная энергия всплывающих пузырьков расходуется на преодоление вязкости жидкости и переходит в тепло. Поэтому, как и всякой диссипативной системе, ей свойственно образование устойчивой периодической динамической структуры, которая в данном случае представляет собой систему восходящих и нисходящих потоков жидкости. Причиной возникновения такой структуры, как показано Н. Н. Рулевым, является флуктуация объемной концентрации пузырьков газа. Если источники пузырьков распределены достаточно равномерно по сечению флотокамеры, то при достаточно высоких скоростях барботажа образуются так называемые ячейки Бенара (или просто «бенары»). В сечении бенары представляют собой более или менее правильные шестиугольники, в центре которых жидкость поднимается, а по периферии опускается. Исходя из двухмерной модели, получено следующее выражение для средней скорости потоков:

$$u_q \approx \frac{l}{3} \sqrt{\frac{qg}{\nu}}, \quad (124)$$

где l — шаг периодической структуры; g — ускорение силы тяжести; q — скорость барботажа; ν — кинематическая вязкость среды.

Основываясь на выражении (124), нетрудно показать, что скорость конвективных потоков может в десятки и сотни раз превышать скорость всплывания пузырьков. Так, при $l = 1$ см, $q = 10^{-2}$ см/с и $\nu = 10^{-2}$ см²/с величина $u_q \approx 10$ см/с. Получена также формула для градиента скорости жидкости, возникающего на границе между восходящими и нисходящими потоками:

$$G_k = \sqrt{\frac{d}{z(1-z)}} \cdot \frac{gq}{\nu}, \quad (125)$$

где $z = d/l$; d — ширина восходящего потока; λ — ширина переходной зоны между восходящим и нисходящим потоками, в которой происходит диссипация основной части энергии.

В частности, если положить $\lambda = d = l/2$, то из (125) получим:

$$G_k = 2 \sqrt{\frac{qg}{\nu}}.$$

Основываясь на (125), нетрудно показать, что даже при сравнительно низких скоростях барботажа G_k может достигать нескольких сот обратных секунд. Этот фактор необходимо учитывать, так как при наличии столь больших градиентов сдвига возможно как разрушение отдельных агрегатов, так и отрыв агрегатов от пузырька.

Кроме того, при чрезмерно высокой скорости барботажа скорость восходящих потоков может быть настолько большой, что это может привести к разрушению пенного слоя и к гидродинамическому подавлению флотации. Возможность этого явления подтверждается опытом электрофлотации осадков [52]. С целью устранения этого эффекта часто камеру аэрации отделяют от камеры отстаивания пузырьков. Не следует, однако, забывать, что неоднородность гидродинамического поля, обусловленная конвективными потоками, может играть и положительную роль. Так, при селективной флотации большая неоднородность поля необходима для поддержания частиц в диспергированном состоянии и взвешенными в объеме пульпы. В случае же микрофлотационной водоочистки довольно мягкое перемешивание способствует образованию крупных устойчивых агрегатов, эффективность захвата которых пузырьками намного выше, чем единичных частиц. В последнем случае важно знать не максимальное, а среднее значение градиента сдвига \bar{G} . Так как неоднородность гидродинамического поля во флотокамере обуславливается не только конвективными потоками, но и движением каждого отдельного пузырька, величину \bar{G} следует оценивать по формуле:

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\nu}}, \quad (126)$$

где $\epsilon_0 = qg$ — диссипация потенциальной энергии пузырьков на единицу массы жидкости. Если в (125) положить $z = d = l/2$, то для среднего градиента сдвига, обусловленного

конвективными потоками, получим выражение:

$$\bar{G}_k = \frac{\lambda}{l} G_k = \sqrt{\frac{2\lambda}{l} \frac{\varepsilon_0}{\nu}}. \quad (127)$$

Этому значению среднего градиента сдвига соответствует средняя диссипация энергии

$$\varepsilon_k = \frac{2\lambda}{l} \varepsilon_0. \quad (128)$$

Выражая сопротивление, испытываемое пузырьком со стороны жидкости, по формуле Стокса, нетрудно показать, что диссипируемая за счет седиментации пузырьков механическая энергия

$$\varepsilon_k = \frac{c}{\rho} 3\pi \bar{D} \eta U_0^2 \Phi(\varphi) = \varphi \Phi(\varphi) g U_0 = \frac{\varphi \Phi(\varphi) U_0}{q} \varepsilon_0, \quad (129)$$

где U_0 — скорость всплывания изолированного пузырька; c и φ — соответственно численная и объемная концентрации пузырьков со средним диаметром \bar{D} . Поскольку должно выполняться равенство $\varepsilon_0 = \varepsilon_k + \varepsilon_g$ на основании (127) — (129) получим

$$\frac{2\lambda}{l} + \frac{\varphi \Phi(\varphi) U_0}{q} = 1. \quad (130)$$

Из формулы (130) следует, что упорядоченные конвективные потоки могут возникнуть тогда, когда скорость барботажа q превышает свое стационарное значение $\varphi \Phi(\varphi) U_0$ (см. п. 2.2), причем мощность этих потоков тем выше, чем сильнее указанное неравенство. В последнем случае зона сосредоточения гидродинамических неоднородностей $\lambda \approx l/2$.

Таким образом, используя полученные выше соотношения, можно эффективно влиять на уровень неоднородности гидродинамического поля во флотационной камере с целью управления процессами диспергирования и коагуляции. Роль последней в микрофлотации рассматривается в следующем разделе.

2.5. РОЛЬ КОАГУЛЯЦИИ ЧАСТИЦ В МИКРОФЛОТАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Хорошо известно, что коагуляция или агрегирование частиц может играть как положительную, так и отрицательную роль во флотации. В случае микрофлотационной водоочистки, когда требуется удалить из жидкости все взвешенные частицы, коагуляция имеет большое положительное значение, так как с укрупнением частиц в результате коагуляции существенно увеличивается эффективность их захвата пузырьком, а следовательно, интенсивность извлечения (см. п. 1.6). Таким образом, вводя соответствующие реагенты (коагулянты или флокулянты), можно активно влиять на такой гидродинамический параметр, как размер флотируемых частиц. В случае селективной микрофлотации коагуляция разнородных частиц, т. е. гетерокоагуляция, препятствует их разделению, а избирательная коагуляция, т. е. коагуляция частиц только одного сорта, наоборот, способствует. В гл. 6 дано строгое теоретическое обоснование принципиальных трудностей селективной микрофлотации, которые вытекают из характера зависимости гидродинамических и поверхностных сил, действующих на частицы, от их размера, и показано, что решение проблемы может быть достигнуто только в результате умелого использования реагентов (более подробно см. в гл. 6).

Так как для частиц порядка микрометра и крупнее броуновская коагуляция протекает очень медленно [53], основную роль в этом процессе играет ортокинетическая, или градиентная, коагуляция, обусловленная неоднородностями гидродинамического поля. Как уже отмечалось (см. п. 2.4), эти неоднородности могут быть вызваны как движением отдельных пузырьков, так и макроскопическими конвективными потоками.

В работе [54] исследован вклад коагуляции частиц в микрофлотацию при коагуляции частиц вблизи поверхности пузырьков, где возникают максимальные неоднородности. Показано, что коагуляция начинает давать существенный вклад, по сравнению с флотацией, когда объемная концентрация приближается к так называемому критическому значению:

$$c_{кр} \approx 0,1 \frac{E}{\alpha}, \quad (131)$$

где E — эффективность захвата единичных частиц пузырьком (см. гл. 1); α — эффективность коагуляции частиц в поле простого сдвига.

Максимальный эффект достигается при газонасыщении пульпы φ в интервале значений 0,05—0,25.

Таким образом, отрицательный эффект коагуляции при селективной флотации можно исключить, если использовать исходную концентрацию намного меньше критической.

Аналогичные выводы получаются также в случае, когда градиентная коагуляция частиц обусловлена макроскопическими конвективными потоками [55]. В общем случае

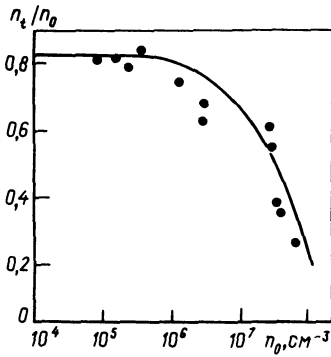


Рис. 23. Зависимость относительной остаточной концентрации латексных частиц n_t/n_0 диаметром 3 мкм от исходной концентрации n_0 после 1 мин обработки в электрофлотаторе

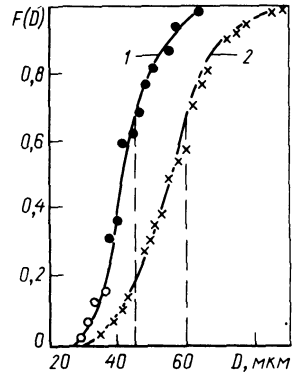


Рис. 24. Интегральная функция распределения пузырьков по диаметрам F_D в электрофлотационной ячейке на высоте 2 см (1) и 8 см (2) от дна ячейки

уравнение, описывающее кинетику изменения концентрации первичных частиц как в результате флотации, так и вследствие коагуляции, имеет вид [55]:

$$\frac{dc}{dt} = -Kc - \gamma c^2, \quad (132) \quad \gamma = \frac{4}{3} \bar{d}^3 \bar{G} \alpha \quad (133)$$

где $\gamma = \frac{4}{3} \bar{d}^3 \bar{G} \alpha$; \bar{d} — средний диаметр частиц; \bar{G} — осредненный градиент сдвига.

Из (133) следует, что при высоких начальных значениях концентрации преобладает второй член в правой части выражения (132), поэтому в основном идет коагуляция частиц и последующая флотация агрегатов. При этом процесс протекает как реакция второго порядка. По мере уменьшения концентрации частиц доминирующим становится чисто флотационный процесс, который идет уже как реакция первого порядка. Так, по-видимому, можно частично разрешить старый спор о том, реакции какого порядка соответствует флотационный процесс. Приравнявая члены в правой части (132) и используя для K и \bar{G} соответственно выражения (107) и (127), для критической объемной концентрации получим

$$c_{кр} = \frac{3\pi}{16\bar{D}k_{D1}} \sqrt{\frac{qv}{g}} \cdot \frac{E}{\alpha} \quad (134)$$

Это выражение хорошо согласуется с экспериментальными данными [55]. На рис. 23 представлена зависимость относительной остаточной концентрации монодисперсных частиц полистирольного латекса c_t/c_0 диаметром 3,02 мкм от исходной концентрации c_0 после обработки суспензии в электрофлотационной ячейке в течение 60 с (экспериментальные точки). Кривая рассчитана по уравнению (132), коэффициенты которого вычислены с использованием экспериментальных данных по коагуляции частиц в куэтовском флокуляторе. Значение c_0 , при котором кривая начинает загигаться книзу, соответствует критической численной концентрации частиц латекса, начиная с которой коагуляция дает существенный вклад.

2.6. КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ПУЗЫРЬКОВ И ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА ИХ ВВЕДЕНИЯ

Как уже упоминалось (см. п. 2.2), чрезмерно высокая скорость барботажа приводит к накоплению пузырьков в пульпе, что неизбежно приводит к их укрупнению, обусловленному коалесценцией. Однако, как показывают исследования [56], коалесцентное укрупнение пузырьков происходит и при малых скоростях барботажа. На рис. 24 представлены интегральные функции распределения пузырьков по диаметрам в электрофлотационной ячейке, полученные на основе микрофотографических исследований [56]. Кривая 1 соответствует области вблизи электродов (менее 2 см), а кривая 2 — области от 2 до 8 см под электродами. Как следует из рисунка, пузырьки вблизи их источника примерно на 25 % меньше, чем во всем остальном объеме флотационной ячейки. Расчеты [56] показывают, что в верхней части ячейки 60 % пузырьков являются продуктом коалесценции двух, а 40 % — трех исходных пузырьков. Это, как показано в [56], приводит к уменьшению интенсивности извлечения в 1,5—2 раза при увеличении высоты флотируемого слоя жидкости от 2 до 8 см. В [56] по-

казано, что вследствие градиентной коалесценции скорость исчезновения исходных пузырьков можно представить как

$$\frac{dN_D}{dt} \sim \frac{q^{5/2}}{\bar{D}^3} N_D, \quad (135)$$

где N_D — численная концентрация пузырьков диаметром \bar{D} .

Как следует из (135), при стационарном режиме барботажа очень трудно обеспечить высокую концентрацию мелких пузырьков, так как чем мельче пузырьки, тем быстрее они укрупняются в результате коалесценции. Так как интенсивность микрофлотации очень сильно зависит от радиуса пузырьков, и это экспериментально подтверждено [57], необходимо принимать соответствующие меры для минимизации отрицательного эффекта коалесценции. Один из способов стабилизации пузырьков состоит в использовании соответствующих реагентов, однако это не всегда приемлемо, особенно при водоочистке. Другой способ состоит в рассредоточении источника пузырьков и его интенсивности по объему флотокамеры. Это позволяет уменьшить концентрацию мелких пузырьков вблизи их источника и ослабить отрицательный эффект коалесценции.

К сожалению, генерирование мелких пузырьков (~ 20 мкм) и поддержание высокой их концентрации представляет одну из труднейших проблем микрофлотации, которая еще ждет своего решения.

Глава 3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ МИКРОФЛОТАЦИОННОЙ ВОДООЧИСТКОЙ

Как уже отмечалось в гл. 2, одним из действенных методов управления элементарным актом флотации является использование различного рода реагентов. Действие реагентов в конечном итоге сводится либо к улучшению прилипания частиц к пузырькам, либо к обеспечению агрегирования частиц в более крупные единицы, эффективность захвата которых пузырьками существенно выше, чем исходных частиц (см. п. 1.6). Еще одно существенное для микрофлотации свойство реагентов состоит в том, что почти все они значительно уменьшают размер пузырьков и в той или иной мере способствуют образованию пены, наличие которой в большинстве случаев является необходимым условием работы микрофлотационной установки.

Учитывая большое количество литературы, посвященной описанию свойств различного рода флотационных реагентов (см., например, [15]), мы остановимся лишь на тех реагентах, которые, на наш взгляд, имеют важное значение для микрофлотационной очистки.

3.1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОАГУЛЯНТЫ

В п. 1.6 и 2.5 показано, что при достаточно высокой начальной концентрации загрязнений интенсификация микрофлотационного процесса может быть достигнута при агрегировании частиц. Так как в большинстве случаев исходные частицы загрязнений агрегативно устойчивы, используют коагулянты и флокулянты для нарушения этой устойчивости. Чаще всего используют неорганические коагулянты (сульфаты и хлориды алюминия и железа). Роль коагулянтов при флотации состоит, во-первых, в укрупнении частиц и, во-вторых, в подготовке их поверхности к закреплению на газовых пузырьках.

Наиболее полная очистка достигается в узкой области оптимальных значений рН, которая определяется природой коагулянта и свойствами очищаемой воды. Так, оптимальные значения рН для сульфата алюминия

обычно составляют 4,5—7,0, для хлорида железа — 3,5—5. Условия коагуляции загрязнений улучшаются с увеличением температуры и интенсивности перемешивания жидкости. Расход коагулянтов зависит от состава сточных вод и находится в пределах 30—5000 мг/л. Оптимальную дозу коагулянта обычно определяют экспериментально. При изменении параметров очищаемой воды она существенно изменяется. Механизм коагуляции загрязнений в воде и зависимость эффективности процесса от различных факторов подробно рассмотрены в работе [58].

Для эффективного извлечения скоагулированных загрязнений необходимы мелкие, медленно всплывающие пузырьки воздуха, так как они не разрушают образовавшиеся агрегаты. Поэтому наиболее благоприятные условия для флотации с предварительной коагуляцией создаются в установках напорного типа или в электрофлотаторах.

Особым случаем применения неорганических коагулянтов для интенсификации флотационной очистки воды является электрофлотация с использованием алюминиевых или железных электродов. При этом происходит анодное растворение металла под действием постоянного электрического тока. Перешедшие в раствор катионы алюминия или железа гидролизуются и служат коагулянтами для дисперсных примесей.

Многочисленные промышленные испытания и опыт эксплуатации флотационных установок показывают, что использование неорганических коагулянтов позволяет в значительной степени интенсифицировать процесс очистки воды от мелких взвешенных частиц, капель нефтепродуктов, жиров, масел и др. Недостатками же этих реагентов являются их значительный расход, необходимость точного поддержания значения pH среды, отрицательное влияние коагулянтов на качество выделенных веществ (например, нефтепродуктов и жиров), затрудняющее их повторное использование.

3.2. КАТИОНОАКТИВНЫЕ ПАВ

Для повышения эффективности флотационного процесса, расширения области его применения и сохранения качества выделенного продукта предложено в качестве реагентов использовать некоторые катионные ПАВ, такие как первичные алифатические амины, содержащие от 8 до 18 атомов углерода, соли ряда четвертичных аммониевых оснований, бисчетвертичные соли аммония. Эти ПАВ позволяют выделить из воды тонкодисперсные частицы.

Влияние первичных алифатических аминов на эффективность флотационного выделения капель эмульсий нефти представлено на рис. 25 [59], из которого видно, что низшие члены исследуемого гомологического ряда первичных алифатических аминов (бутиламин) не вызывают заметного влияния на ход процесса, средние (октил-, децил- и лауриламины) в значительной степени интенсифицируют его, высшие же (гексадецил- и октадециламины) — в зависимости от концентрации либо интенсифицируют, либо подавляют процесс.

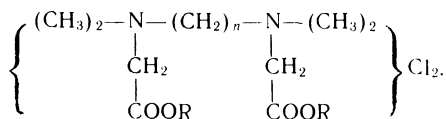
В ряде работ показана возможность интенсификации флотационного извлечения из воды тонкодисперсных частиц в присутствии 2—10 мг/л четвертичных аммониевых и пиридиновых солей. Указанные вещества значительно менее токсичны, чем первичные амины, поэтому их использование в водоочистке предпочтительнее.

При флотационном выделении из воды тонкодисперсной серы и эмульгированных нефтепродуктов предложено использовать в качестве флота-реагентов бисчетвертичные аммониевые соли (БЧАС), структурная фор-

Рис. 25. Влияние концентрации алифатических аминов на степень извлечения α и ζ -потенциал дисперсной фазы эмульсий грозненской нефти:

1 — бутиламин; 2 — октиламин; 3 — дециламин; 4 — лауриламмин; 5 — гексадециламин; 6 — октадециламин [3]

мула которых приведена ниже:



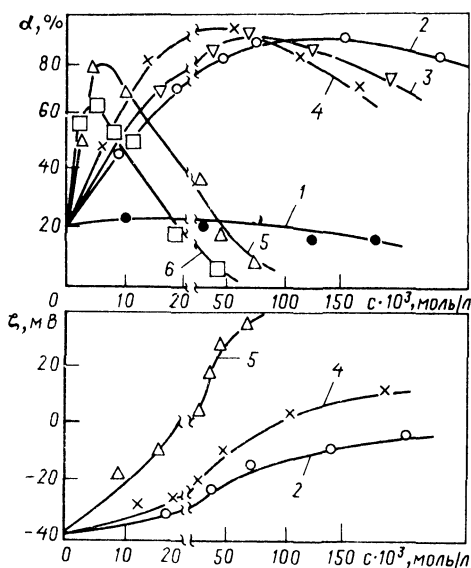
Оптимальная концентрация БЧАС в случае очистки воды от эмульгированных нефтепродуктов составляет лишь 1,0—1,5 мг/л (при R, равном C_9H_{19} — $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ и $n=2$), а эффективность очистки при использовании БЧАС в качестве флотореагентов выше по сравнению с использованием катионных ПАВ иной природы [60].

Характер влияния катионных ПАВ на процесс флотационного выделения мелких частиц определяется в основном характером влияния этих реагентов (см. п. 1.1) на величину и знак заряда частиц и пузырьков [59, 61]. Следует, однако, иметь в виду, что ПАВ оказывают также влияние на дисперсность и скорость всплывания пузырьков [62], характеристики пенного слоя и т. д.

Промышленные испытания флотационных установок механического типа (импеллерных и со струйным диспергированием воздуха) с использованием в качестве флотореагента 5—10 мг/л четвертичных солей аммония показали [63], что эффективность очистки воды от тонкодиспергированных взвешенных частиц и нефтепродуктов за 5—6 мин достигает 92—97%. Высокая эффективность очистки и возможность повторного использования выделенных нефтепродуктов определяют перспективность применения катионных ПАВ в практике микрофлотационной водоочистки с использованием флотомашины механического и пневматического типов. В литературе описано также применение катионных ПАВ в качестве флотореагентов при очистки сточных вод коксохимического завода производства диоксида титана для интенсификации флотационного уплотнения активного ила.

Исследована очистка природных вод методом флотации с добавкой катионного ПАВ — хлорида цетилбензиламмония, который в малых концентрациях не токсичен и обладает дезинфицирующим свойством. На основе проведенных исследований разработана передвижная установка для получения питьевой воды, в которой исходная вода последовательно очищается методами флотации, адсорбции и ионного обмена. Последние две стадии предназначены для удаления остаточных количеств катионного ПАВ.

Совместное использование порошкообразного активного угля (ПАУ) и катионного ПАВ позволяет снизить концентрацию эмульгированных в воде масел до 2—3 мг/л. Катионные ПАВ можно применять и для удаления из воды ПАУ после сорбции им других органических загрязнений.



3.3. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФЛОКУЛЯНТЫ

В практике флотационной очистки воды от мелких частиц также используют высокомолекулярные органические флокулянты, обычно представляющие собой полиэлектролиты (ПЭ) различной природы. Различают анионные и катионные ПЭ, при диссоциации которых в воде образуются соответственно отрицательные или положительные макроионы. Номенклатура, строение и свойства флокулянтов, используемых в водоочистке, подробно приведены в работе [64].

При флотационной водоочистке анионные флокулянты применяют только в сочетании с неорганическими коагулянтами. Так, применение 2—3 мг/л анионного ПЭ — полиакриламида — в сочетании с сульфатом алюминия позволило повысить эффективность флотационной очистки нефтесодержащих вод на 20—30 %, на 20 % сократить расход коагулянта и на 30 % уменьшить количество образующегося шлама [65].

Чаще всего в качестве флотореагентов при водоочистке используют катионные ПЭ: полиэтиленмин, поливинилпиридин; аминоэферы полиакриловой кислоты, четвертичные аммониевые соли на основе полистирола и поливинилтолуола. Отечественной промышленностью выпускаются катионные флокулянты ВА-2, ВА-3, КФ-4, КФ-6, ПВН и др. Следует отметить, что многие флокулянты описаны под условным фирменным названием и их химический состав известен только ориентировочно.

Катионные флокулянты обычно применяют без неорганических коагулянтов. Их действие основано на адсорбции положительно заряженных макроионов на поверхности частиц и пузырьков. Адсорбция катионных ПЭ, как и ПАВ катионного типа, на отрицательно заряженных частицах сопровождается нейтрализацией заряда и уменьшением электрокинетического потенциала частиц. Характер изменения заряда частиц с увеличением дозы полимера зависит от свойств частиц и ПЭ.

В присутствии флокулянтов могут образовываться достаточно крупные агрегаты частиц, что также способствует их флотационному извлечению. Оптимальная концентрация катионных ПЭ в зависимости от состава очищаемой воды составляет от 2 до 20 мг/л.

Лабораторными исследованиями установлено [65], что катионные ПЭ интенсифицируют процесс флотационного выделения из воды мелких взвешенных частиц и эмульгированных масел. Промышленные испытания [66] показали целесообразность использования ряда катионных ПЭ для очистки некоторых категорий сточных вод нефтеперерабатывающих заводов на напорных и механических флотационных установках. При этом показано, что добавка катионных ПЭ в количестве 2—15 мг/л обеспечивает лучшее качество очистки стоков, чем добавка 30—50 мг/л сульфата алюминия, при меньшей влажности пенного продукта. Отмечается [65], что большая эффективность очистки нефтесодержащих сточных вод с помощью катионных ПЭ достигается при увеличении ионной силы раствора, причем ПЭ с большей плотностью заряда менее чувствительны к изменению ионной силы.

Катионные флокулянты, например полиэтиленамин, используют для интенсификации флотационной очистки сточных вод предприятий бумажной промышленности. Исследуется также возможность использования флотации с предварительной флокуляцией для очистки сточных вод железнодорожных хозяйств и природной воды.

Степень очистки сточных вод от мелких частиц в присутствии химических реагентов обычно составляет 85—95 %.

3.4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД НА МИКРОФЛОТАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС

Данные, полученные на различных производственных флотационных установках, существенно различаются (эффект очистки и оптимальные условия флотации), что объясняется различием состава сточных вод и степени дисперсности частиц и пузырьков. В ряде случаев флотационная обработка вод, содержащих мелкие частицы, не дает удовлетворительных результатов. Причины этого часто не ясны, хотя знание их необходимо для определения оптимальных условий ведения процесса. В связи с этим несомненный интерес представляет экспериментальное исследование влияния на ход флотационного процесса важнейших физико-химических параметров.

Согласно развиваемым в монографии теоретическим представлениям, эффективность флотационного выделения мелких частиц в значительной степени зависит от силы электростатического взаимодействия частицы и пузырька, их размера, а также от гидродинамических параметров системы. Этот вывод находится в соответствии с экспериментальными исследованиями, в результате которых установлено, что основными физико-химическими параметрами, влияющими на эффективность процесса флотационного выделения мелких частиц, являются размеры частиц и пузырьков воздуха, природа и концентрация ПАВ и электролитов, значение pH среды, температура. Влияние размера частиц и пузырьков подробно рассмотрено ранее (см. гл. 1). Ниже приведены результаты исследования влияния других перечисленных выше параметров на ход процесса флотации.

Влияние pH и температуры. Концентрация ионов водорода принадлежит к числу технологических параметров, наиболее часто используемых для регулирования флотационного процесса. Влияние pH среды на процесс флотационного выделения коллоидов и мелких взвешенных частиц обусловлено, с одной стороны, их влиянием на величину и знак заряда частиц, а с другой — их влиянием на степень диссоциации ионогенных групп собирателей. Наилучшим образом извлекаются те активные частицы ПАВ, ζ -потенциал которых равен или близок нулю.

Указанная закономерность справедлива и для случая флотационного выделения дисперсной фазы эмульсий, поэтому максимальное извлечение эмульгированных в воде нефтепродуктов наблюдается в кислой среде, так как в нейтральной среде дисперсная фаза эмульсий обычно заряжена отрицательно. Известно, что наиболее эффективное флотационное извлечение эмульгированных в воде масел наблюдается при значении pH около 3.

Исследования закономерностей флотационного выделения эмульгированных в воде нефтепродуктов показали [67], что влияние концентрации ионов водорода на эффективность процесса флотации исключительно велико, а сам характер влияния определяется природой флотируемой масляной фазы (рис. 26). Наиболее интенсивно флотация проходит в кислой среде, вблизи значений pH, соответствующих изoeлектрическому состоянию капель масла [67]. В случае флотации масел с предварительной коагуляцией характер влияния pH среды на ход процесса изменяется и зависит в основном от природы и концентрации коагулянта. Предварительная обработка эмульсий неорганическим коагулянтом, а затем ПАВ определенной природы и концентрации позволяет значительно расширить интервал значений pH среды, в котором достигается эффективное выделение эмульгированных масел.

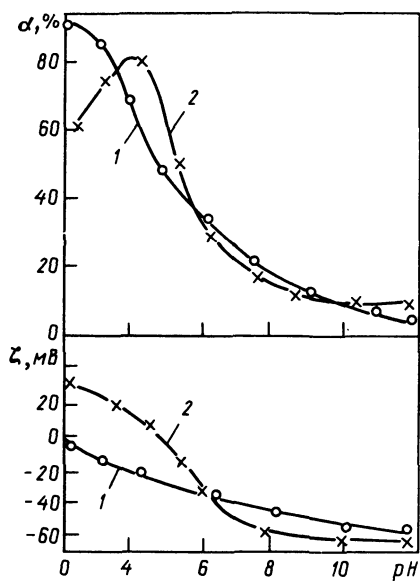


Рис. 26. Влияние концентрации ионов водорода на процесс флотационного выделения дисперсной фазы и ζ -потенциал эмульсий машинного масла МС-20 (1) и грозненской нефти (2) [39]

При введении в эмульсии типа М/В небольших (2—5 мг/л) количеств катионных ПАВ, таких как, например, солянокислые соли первичных алифатических аминов, соли четвертичных аммониевых оснований, изоэлектрическая точка дисперсной фазы эмульсий смещается, а следовательно, область оптимальных для ее флотационного выделения значений рН смещается в щелочную сторону (рис. 27). Это позволяет использовать катионные ПАВ в качестве интенсификаторов процесс флотационного выделения эмульгированных нефтепродуктов в нейтральных и слабощелочных средах, что особенно

важно, так как вследствие известных трудностей (повышенная коррозия оборудования, большой расход реагентов и пр.) очистку кислых сточных вод флотацией, как правило, не проводят.

Характер влияния температуры на кинетику процесса флотации мелких частиц различен. Объясняется это, с одной стороны, различной природой исследуемых объектов и, с другой, многообразием факторов, через которые температура воздействует на флотационный процесс. Важнейшими из них являются: вязкость дисперсной среды, прочность поверхностных слоев пены, степень диссоциации ионогенных групп собирателя, интенсивность гидрофобного взаимодействия и др. Характер влияния температуры на кинетику процесса флотационного выделения эмульгированных масел различен и зависит от природы исследуемых объектов. Однако в работах [67, 68] отмечается существенный рост интенсивности флотационного извлечения эмульгированных масел с ростом температуры (см. рис. 27). В указанных работах исследования проводили на флотационных установках механического и пневмомеханического типа. При напорной флотации с ростом температуры очищаемой воды значительно сокращается количество воздуха, которое может быть выделено из раствора при снижении давления. Поэтому применение напорной флотации при повышенных температурах (более 30—40 °С) малоэффективно.

Влияние природы и концентрации электролитов. Введение определенных количеств электролитов в систему позволяет резко повысить эффективность флотационного выделения

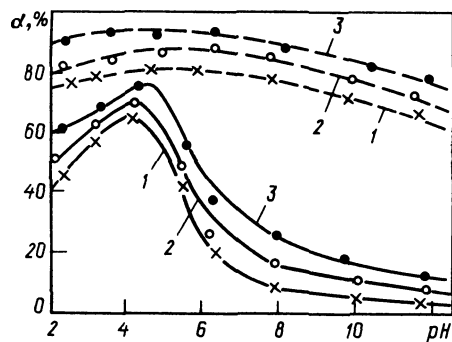


Рис. 27. Влияние концентрации ионов водорода на процесс флотационного выделения дисперсной фазы из эмульсий грозненской нефти, не содержащих (сплошные линии) и содержащих (штриховые линии) добавку 5 мг/л ацетата амина канифоли:

1 — температура 20 °С; 2 — 35 °С; 3 — 50 °С [39]

коллоидных и мелких безынерционных частиц, причем максимум извлечения наблюдается при концентрации электролитов, примерно соответствующей изоэлектрическому состоянию систем. Теоретическое обоснование этого явления дано в гл. 1.

Сильное влияние оказывают электролиты и на кинетику процесса флотационного разделения фаз эмульсий. Изучение этого влияния на установке с диспергированием воздуха пористой перегородкой и на напорной флотационной установке показало, что добавки электролитов повышают эффективность процесса, причем сила действия электролитов возрастает в ряду $\text{NaNO}_3 < \text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{AlCl}_3$. В присутствии электролитов не только увеличивается скорость флотационного извлечения из воды эмульгированных нефтепродуктов, но и уменьшается их конечная концентрация в воде, которой можно достигнуть, применяя флотационный метод очистки. Влиянием электролитов объясняется также тот факт, что флотационное выделение эмульгированных нефтепродуктов из морской воды протекает значительно интенсивнее, чем из пресной, что позволяет осуществить безреагентную флотационную очистку нефтесодержащих вод морских судов [69].

Характер влияния электролитов на процесс флотационного выделения из воды тонкодисперсных частиц определяется, в основном, характером их влияния на величину и знак заряда частиц и пузырьков, а также на толщину двойных электрических слоев. Электролиты также могут оказать влияние на величину пузырьков и скорость их всплывания во флотационных установках механического и пневмомеханического типов [68].

Влияние природы стабилизатора суспензий и эмульсий. Природа и концентрация стабилизаторов микрогетерогенных систем определяет их электрические и реологические свойства, что естественно сказывается на устойчивости тонкодиспергированных суспензий и эмульсий и кинетике флотационного разделения их фаз. Чаще всего стабилизаторами таких систем являются ПАВ.

Наиболее изучено влияние ПАВ на флотационное выделение эмульгированных масел, однако до сих пор исследователи не пришли по этому вопросу к единому мнению. Так, Сайто с сотрудниками считают [70], что ПАВ всегда ухудшает флотацию, причем катионные ПАВ в большей степени, чем анионные и неионогенные. Ухудшение флотационного извлечения эмульгированных масел при наличии в стоках ПАВ отмечается и другими авторами [71], в то время как в работе [72] указывается, что добавки неионогенных ПАВ интенсифицируют процесс флотационного разделения фаз разбавленных эмульсий типа М/В. Согласно Брусельницкой [73], оптимальному флотационному выделению масел соответствует определенная концентрация (30—100 мг/л) неионогенных ПАВ типа ОП-7 и ОП-10, которые рекомендуется вводить в камеры флотационных машин.

Наиболее подробно влияние природы и концентрации стабилизаторов тонкодисперсных частиц (капель нефтепродуктов) на эффективность их флотационного извлечения рассмотрена в работе [74], в которой экспериментально показано, что природа стабилизаторов эмульсий (лауриламмин, лаурат калия, синтанол ДС-10, бентонит) значительно влияет на процесс флотационного выделения их дисперсной фазы. Лучше всего флотационным методом выделяется дисперсная фаза эмульсий, стабилизированных лауриламином, молекулы которого диссоциируют с образованием положительно заряженных поверхностно-активных ионов, хуже всего — дисперсная фаза эмульсий, стабилизированных лауратом калия, молекулы кото-

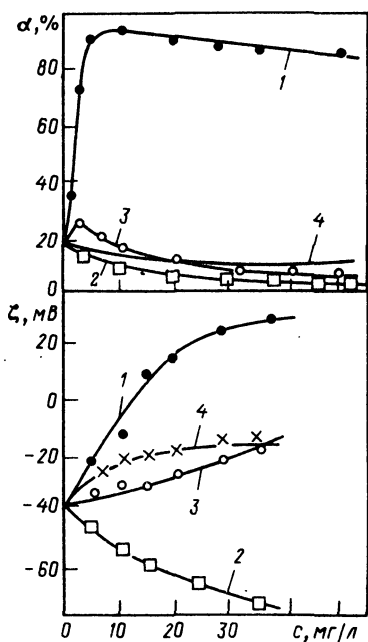


Рис. 2.8. Влияние природы эмульгатора на процесс флотационного извлечения и ζ -потенциал дисперсной фазы эмульсий грозненской нефти, стабилизированных лауриламином (1), лауратом калия (2), синтенолом ДС=10 (3) и бентонитом (4) [53]

рого диссоциируют с образованием отрицательно заряженных поверхностно-активных ионов. Наблюдаемое на опыте изменение степени извлечения дисперсной фазы эмульсий хорошо согласуется (см. гл. 1) с изменением абсолютной величины их электрокинетического потенциала (рис. 28).

Неионогенные ПАВ незначительно интенсифицируют процесс флотационного разделения фаз эмульсий лишь при концентрациях около 5 мг/л, что можно объяснить уменьшением размера пузырьков. С ростом концентрации неионогенные ПАВ оказывают отрицательное влияние на ход процесса. Исходя из изложенных в гл. 1 теоретических представлений о механизме флотации мелких частиц, можно сказать, что неионогенные ПАВ в общем случае не могут способствовать интенсификации процесса.

По-видимому, рекомендации по использованию в качестве флотореагентов больших количеств неионогенных ПАВ следует считать ошибочными.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований влияния ПАВ различной природы на агрегативную и седиментационную устойчивость эмульсий типа М/В [75]. Установлено также [74], что в качестве собирателей (флотореагентов) дисперсной фазы отрицательно заряженных эмульсий, стабилизированных анионными и неионогенными ПАВ, следует использовать катионные ПАВ, а в качестве собирателей дисперсной фазы положительно заряженных эмульсий, стабилизированных катионными ПАВ,— анионные. Роль флотационного собирателя дисперсной фазы эмульсий сводится в основном к снижению ее электрокинетического потенциала. Расход собирателя на процесс флотации определяется природой и концентрацией стабилизирующего агента.

Глава 4

ФЛОТАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЛОТАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Флотационные установки (ФУ), применяемые в технологии водочистки, являются достаточно сложными аппаратами и служат для разделения двух- и трехфазных систем [76—80]. Конструктивные приемы, используемые при создании ФУ, весьма разнообразны и зависят главным образом от конкретных условий применения каждого аппарата.

По технологическому назначению различают ФУ для очистки природных и очистки сточных вод — городских и производственных различного состава. Кроме того, ФУ используют для разделения иловых смесей в схемах биологической очистки сточных вод и уплотнения осадков, образующихся в результате водочистки.

По способу газонасыщения ФУ подразделяют на установки для напорной, электрической, импеллерной, пневматической, вакуумной, безнапорной, химической и биологической флотации. Пневматические ФУ подразделяются на аппараты для флотации пузырьками, диспергированными мелкопористыми пластинами, и аппараты, в которых флотация осуществляется пузырьками, диспергированными соплами.

По крупности пузырьков, образующихся в процессе газонасыщения, различают установки для флотации мелкими пузырьками (до 200 мкм), флотации пузырьками средней крупности (200—800 мкм) и флотации крупными пузырьками (более 800 мкм). К первым относятся ФУ для напорной, электрической и химической флотации. Пузырьки средней крупности образуются при диспергировании их мелкопористыми пластинами, а также в аппаратах для вакуумной и безнапорной флотации. Флотация крупными пузырьками осуществляется в импеллерных машинах и пневматических ФУ при диспергировании пузырьков соплами.

Все существующие ФУ подразделяются на аппараты, в которых степень газонасыщения очищаемой воды ограничена каким-либо свойством газожидкостной системы, например растворимостью воздуха при напорной и вакуумной флотации, концентрацией реагентов при химической флотации, коалесценцией пузырьков при безнапорной флотации, и аппараты, позволяющие неограниченно во времени насыщать жидкость пузырьками — это аппараты для электрической, пневматической и импеллерной флотации.

Современные ФУ выполняют одно- или двухкамерными, одноступенчатыми или многоступенчатыми. В однокамерных аппаратах образование флотокомплексов происходит в том же объеме, что и разделение фаз. Эти конструкции наиболее эффективны при флотации крупными пузырьками, когда всплывание флотокомплексов происходит со скоростью, соизмеримой со скоростью элементарного акта флотации. При флотации мелкими пузырьками более прогрессивной является двухкамерная конструкция. В первой камере создаются условия для эффективного взаимодействия пузырьков и частиц примесей, во второй обеспечивается благоприятная гидродинамическая обстановка, способствующая эффективному завершению процесса флотационного разделения и накопления пенного продукта.

В настоящее время двухкамерные ФУ применяют преимущественно для напорной и электрической флотации. При последовательном расположении нескольких одно- или двухкамерных аппаратов получают ФУ для многоступенчатой очистки воды. Характерным при этом является то, что в каждой последующей ступени очищается вода с меньшей концентрацией частиц, чем в предыдущей. Обычно число ступеней не превышает трех.

Существенное влияние на эффективность флотационной водоочистки оказывает направление движения жидкости в ФУ. Созданы аппараты с вертикальным, горизонтальным и угловым направлением движения потока. В вертикальных ФУ жидкость движется вверх (восходящий поток), увлекая флотокомплексы, или вниз (нисходящий поток), замедляя их всплывание. В горизонтальных аппаратах движение жидкости может быть прямоточным, или тангенциальным; в ФУ с угловым направлением движения жидкости перемещение потока по отношению к направлению движения пенного продукта может быть прямоточным, противоточным или перекрестным. Наиболее совершенным являются конструкции с угловым направлением движения жидкости, наименее эффективными — с вертикальным, особенно при флотации мелкими пузырьками.

В большинстве современных ФУ жидкость независимо от направления движется с постоянной скоростью, хотя весьма перспективными являются аппараты с переменной скоростью перемещения потока. При этом скорость может изменяться непрерывно или ступенчато за счет увеличения (уменьшения) сечения аппарата или расхода в направлении движения жидкости.

Эффективность флотации в значительной мере зависит от конструкции системы ввода очищаемой и отвода очищенной воды. Эти системы могут быть сосредоточенными, рассредоточенными и распределенными; неподвижными или вращающимися.

Источник пузырьков в ФУ может быть сосредоточенным или рассредоточенным по высоте. Примером установок с рассредоточенным по высоте источником пузырьков являются электрофлотационные аппараты с вертикальными электродами.

Современные ФУ имеют развитую или уменьшенную поверхность пенообразования. В последнем случае достигается более высокая степень концентрирования пенного продукта. Съем его с поверхности ФУ осуществляется, как правило, принудительно при помощи механизмов периодического или непрерывного действия. Известны аппараты с самопроизвольным удалением пены по мере ее накопления на поверхности.

ФУ в горизонтальном сечении выполняются прямоугольными, квадратными или круглыми, в вертикальном они могут быть плоскими или развитыми по вертикали.

Многие современные ФУ имеют дополнительные элементы различного назначения, в частности, элементы, улучшающие гидродинамику аппарата, и элементы, обеспечивающие предварительную реагентную или безреагентную обработку очищаемой воды. Перспективными являются комбинированные устройства, в которых ФУ функционирует в комплексе с аппаратами, предназначенными для предварительной или дополнительной очистки воды.

4.2. УСТАНОВКИ ДЛЯ НАПОРНОЙ ФЛОТАЦИИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Технологические схемы напорной флотации. В технологии водоочистки наиболее широкое распространение получила напорная флотация [76, 78, 80, 81]. Очистка пузырьками, выделяющимися из пересыщенной газом жидкости, осуществляется по четырем апробированным на практике схемам (рис. 29). Эффективность той или иной схемы зависит от свойств и концентрации примесей в воде.

В настоящее время наметилась тенденция к расширению области применения третьей и четвертой схем (рис. 29, *в* и *г*), что объясняется ростом использования для очистки воды различных коагулирующих и флокулирующих реагентов. Реагентная подготовка практически исключает непосредственное насыщение воды воздухом (схемы *а* и *б*) вследствие разрушения в процессе газонасыщения формирующихся хлопьев и агрегатов частиц. В отсутствие в очищаемой воде склонных к дроблению примесей более рациональными представляются схемы *а* и *б*, так как становится возможной флотация пузырьками, возникающими непосредственно на извлекаемых частицах. Вследствие этого возрастает вероятность образования флотокомплексов. Применение первых двух схем исключается при необходимости частых перерывов в работе флотационной установки, возникающих в отсутствие накопителя достаточной емкости. В этом случае совершеннее схема с циркуляцией жидкости, которая обеспечивает непрерывное функционирование оборудования для насыщения воды воздухом.

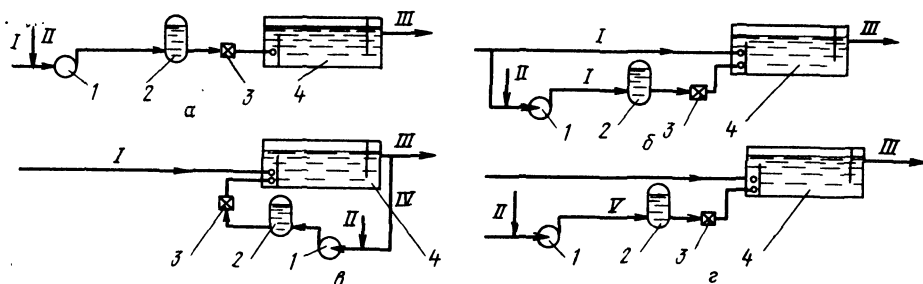


Рис. 29. Технологические схемы напорной флотации:

а — прямоточная с насыщением воздухом всего потока очищаемой воды; б — прямоточная с насыщением воздухом части потока очищаемой воды; в — циркуляционная с насыщением воздухом части потока очищенной воды; г — прямоточная с насыщением воздухом рабочей жидкости; I — очищаемая вода; II — воздух; III — очищенная вода; IV — рециркулирующий поток очищенной воды; V — рабочая жидкость; 1 — центробежный насос; 2 — сатуратор; 3 — редукционный клапан; 4 — флотационный аппарат

Общим недостатком рассмотренных схем является существование предела насыщения жидкости газом при используемых на практике давлениях. Повышение для этой цели объема циркулирующей или рабочей жидкости не представляется целесообразным, поскольку возрастают энергозатраты и габариты флоторазделителя. Для устранения данного недостатка разработаны усовершенствованные схемы с дополнительным эжектированием воздуха в предварительно насыщенную растворенным газом воду*. При дополнительном эжектировании воздуха расширяется спектр крупности пузырьков в воде. Дисперсность пузырьков, образующихся в эжекторе, зависит от количества подсосываемого воздуха и поверхностного натяжения на границе жидкость — газ [82]. При расходе эжектируемого воздуха 2,6 % от расхода воды крупность пузырьков составляет 50—1000 мкм, при снижении расхода до 0,57 % размер их уменьшается до 50—500 мкм. Более тонкое дробление пузырьков достигается дополнительным их диспергированием известными приемами.


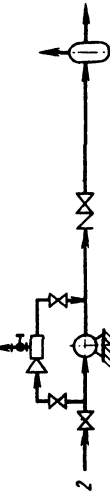





Схемы насыщения жидкости газом при напорной флотации. В технологии флотационной очистки наибольшее распространение получило принудительное насыщение жидкости воздухом.

Получение пузырьков из жидкости, пересыщенной газом, в природных условиях или в других технологических процессах встречается гораздо реже.

Принудительное газонасыщение осуществляется преимущественно с использованием сатуратора. Растворяемый воздух вводится в жидкость перед сатуратором или непосредственно в него. Воздух в жидкость либо подсосывается, либо подается под давлением. Существуют комбинированные схемы введения воздуха. В табл. 1 сведены схемы подачи воздуха, описанные в технической и патентной литературе. Общим недостатком всех схем является сильное диспергирование в перекачивающем насосе способных к дроблению частиц. Использование для газонасыщения рециркулирующей жидкости не предотвращает дробления частиц при необходимости перекачки очищаемой воды во флотационный аппарат. Поэтому более рациональными являются схемы, позволяющие одновременно вводить в очищаемую воду воздух и подавать ее на очистку при минимальной степени диспергирования примесей. Одна из возможных схем

* А.с. 715496 СССР, МКИ³ С 02 С 5/00; А.с. 814878 СССР, МКИ³ С 02 F 1/24.

Таблица 1. Схемы введения воздуха в жидкость

Место введения	Схематическое изображение	Достоинства схемы	Недостатки схемы
Во всасывающую линию	 <p>1</p>	Простота, диспергирование воздуха насосом	Ограничение объема вводимого воздуха; зависимость от высоты всасывания
Между напорной и всасывающей линиями насоса	 <p>2</p>	Диспергирование воздуха насосом. Увеличение объема вводимого воздуха	Нестабильная работа схемы. Снижение производительности насоса
В напорную линию	 <p>3</p>	Диспергирование воздуха в эжекторе. Улучшение условий работы насоса.	Увеличение энергозатрат. Возможность засорения эжектора
В напорную линию	 <p>4</p>	Отсутствие засоряющихся элементов	Необходимость в источнике сжатого воздуха
В сатуратор	 <p>5</p>	Независимость объема вводимого воздуха от высоты всасывания насоса	Медленное растворение воздуха из-за отсутствия диспергирования воздуха
Между напорной линией сатуратора и всасывающей линией насоса	 <p>6</p>	Повышение устойчивости работы системы газонасыщения	Увеличение объема сатуратора
В напорную линию и сатуратор То же	 <p>7 8</p>	Высокая надежность схемы введения воздуха То же	То же, что и в схеме 3 То же

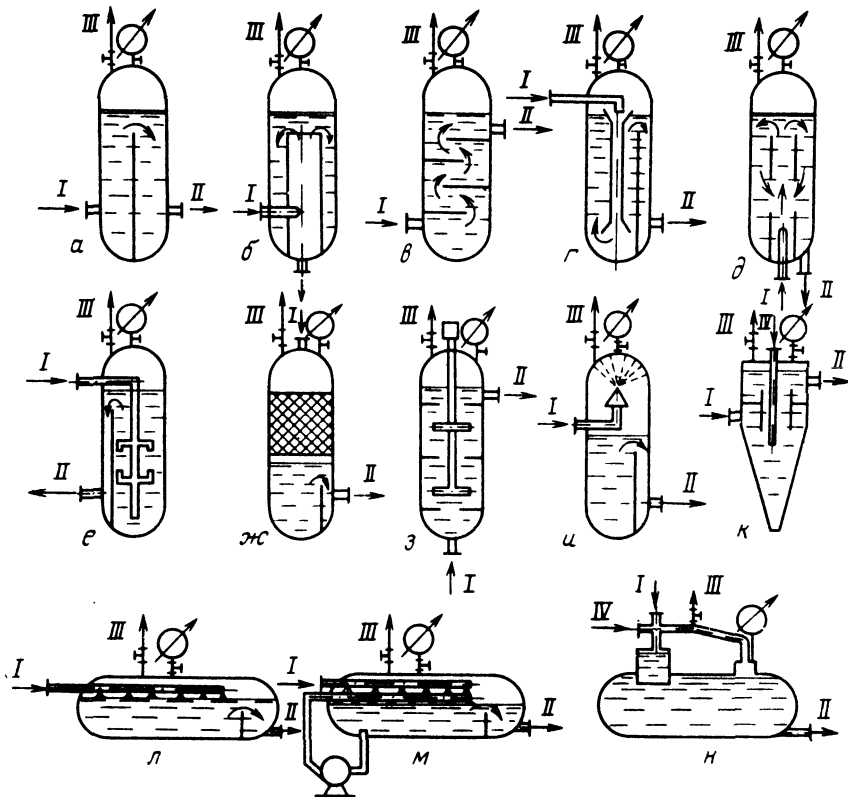


Рис. 30. Сатураторы:

a — барботажный с внутренней перегородкой; *б* — барботажный с центральной трубой; *в* — барботажный с горизонтальными полками; *г* — барботажный с принудительным перемешиванием элеватором; *д* — барботажный с принудительным перемешиванием эрлифтом; *е* — барботажный с перемешиванием по способу встречных струй; *ж* — барботажный с внутренней насадкой; *з* — барботажный с механическим перемешиванием; *и* — распылительный; *к* — барботажный вихревой; *л* — струйный, *м* — струйный с принудительным перемешиванием насосом; *н* — барботажный с рециркуляцией нерастворенного газа; *I* — подача воды в сатуратор; *II* — выпуск воды с растворенным газом; *III* — выпуск нерастворенного газа; *IV* — подача газа в сатуратор

основана на использовании для перекачки гидроэлеватора, питание которого осуществляется от напорного бака, установленного в циркуляционном контуре флотационной установки [3]. Однако в данной схеме увеличивается расход рециркулирующей жидкости и соответственно габариты флоторазделителя.

Разнообразные приемы используются также при конструировании сатуратора — важнейшего элемента систем газонасыщения жидкости (рис. 30).

На практике применяют иногда схемы насыщения воды воздухом, не включающие сатуратор. Это возможно при большой длине напорного трубопровода, в котором успевает раствориться введенный воздух [76].

В зарубежной практике, особенно в скандинавских странах, получила широкую апробацию флотационная установка системы «Electrolux» [83]. Особенностью ее является то, что растворение воздуха в воде происходит под гидростатическим давлением без использования сатуратора. Обогащение воды растворенным газом осуществляется в вертикальной шахте при нисходящем направлении движения ее потока навстречу вводимым

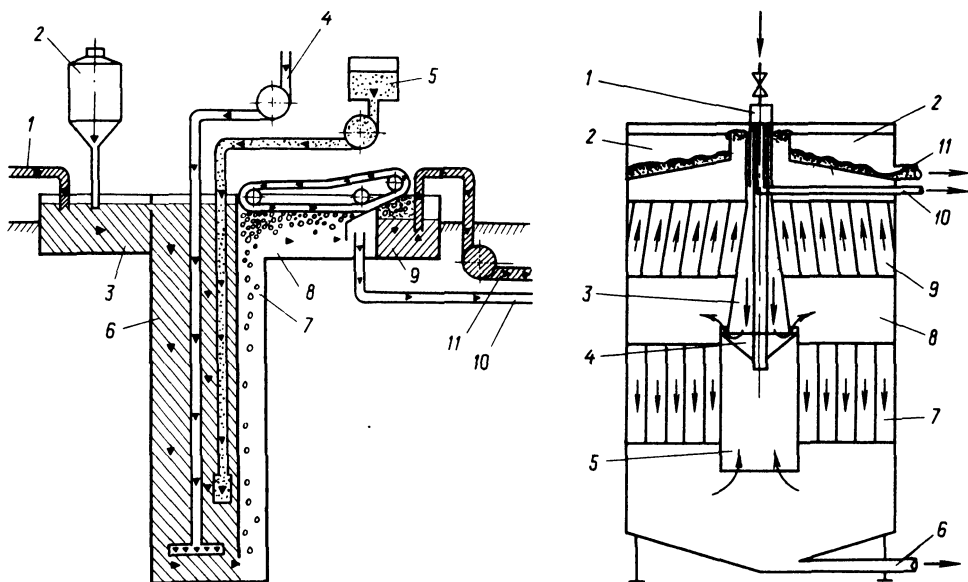


Рис. 31. Установка системы «Electrolux»:

1 — трубопровод для подачи очищаемой воды; 2 — бак с химическими реагентами; 3 — камера хлопьеобразования; 4 — трубопровод для подачи сжатого воздуха; 5 — бак с флокулянтom; 6 — барботажная шахта; 7 — зона выделения растворенного воздуха; 8 — флоторазделитель; 9 — емкость для сбора пены; 10 — трубопровод для отвода очищенной воды; 11 — трубопровод для сброса пенного продукта

Рис. 32. Двухкамерная флотационная установка:

1 — ввод очищаемой воды, насыщенной воздухом; 2 — приемник пены; 3 — флотореактор; 4 — распределительная чаша; 5 — сборник очищенной воды; 6 — трубопровод для выпуска осадка; 7 — вертикальные пластины; 8 — флоторазделитель; 9 — наклонные пластины; 10 — труба для отвода очищенной воды; 11 — труба для сброса пенного продукта

пузырькам воздуха. Выделение пузырьков из пересыщенной жидкости происходит при восходящем ее движении вследствие постепенного снижения гидростатического давления (рис. 31). Глубина шахты составляет 8—15 м [83].

Конструктивное оформление аппаратов для напорной флотации. Эффективность очистки воды от примесей при напорной флотации во многом определяется аппаратным оформлением процесса. Наиболее прогрессивными следует считать двухкамерные установки, состоящие из флотореактора и флоторазделителя. Двухкамерная конструкция позволяет осуществлять флотацию примесей в два этапа, для чего во флотореакторе создаются условия эффективного взаимодействия частиц и пузырьков, а в разделителе — условия всплывания образующихся флотокомплексов.

На рис. 32 приведена конструкция двухкамерной установки, разработанной УИИВХ совместно со специальным конструкторским бюро Ленинградского оптико-механического объединения (ЛОМО). Установка предназначена для предварительной безреагентной очистки малых (до 20 м³/ч) объемов воды, содержащей эмульгированные примеси. Особенность ее конструкции состоит в том, что во флотореакторе предусмотрено нисходящее движение потока для предотвращения быстрого вывода пузырьков. Объем реактора определяется из расчета пребывания воды в нем в течение 1—2 мин. Размеры флоторазделителя в зависимости

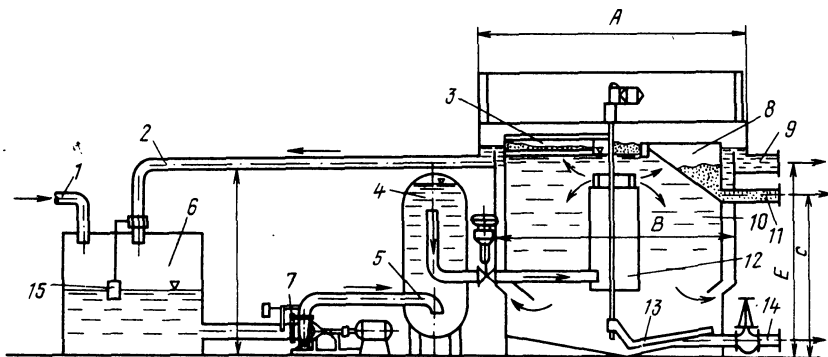


Рис. 33. Установка схемы «Spenstead»:

1 — труба для подачи воды на очистку; 2 — трубопровод для циркуляции очищенной воды; 3 — скребок для удаления пены; 4 — сатуратор; 5 — труба для подачи водовоздушной эмульсии; 6 — приемный резервуар; 7 — система ввода воздуха в воду; 8 — приемник пены; 9 — отвод очищенной воды; 10 — флоторазделитель; 11 — труба для сброса пенного продукта; 12 — флотореактор; 13 — скребок для сбора осадка; 14 — труба для выпуска осадка; 15 — поплавковое приспособление для поддержания уровня в приемном резервуаре

от концентрации и дисперсности примесей рассчитаны на гидравлическую нагрузку $5\text{--}10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и время $20\text{--}30$ мин. Меньшее значение гидравлической нагрузки принимается для более низкой концентрации частиц и при уменьшении их крупности.

На рис. 33 показана схема двухкамерной установки системы «Spenstead» (см. табл. 2). Во флотореакторе реализовано восходящее движение потоков. Предусмотрен возврат части очищенной жидкости в приемный резервуар для предотвращения значительных колебаний уровня воды в нем, что улучшает условия работы системы газонасыщения.

Двухкамерные установки с вертикальным направлением движения жидкости имеют существенный недостаток, заключающийся в сложности равномерного распределения воды во флоторазделителе. Более гидродинамически совершенными являются установки с горизонтальным движением потока. В этих установках проще организовать равномерное распределение жидкости на выходе из флотореактора.

На рис. 34 приведена схема установки с тонкослойным распределением воды перед флоторазделением. Распределительное устройство способствует выравниванию скоростей жидкости по ширине и высоте установки,

Таблица 2. Техническая характеристика установки системы «Spenstead»

№ модели	Размеры, мм						Объем, л	Площадь поверхности, м ²	Масса, кг
	A	B	C	D	E	G			
50	2184	1828	3352	1574	1574	1346	4410	2,61	1594
100	2692	2286	3708	1905	1905	1727	8237	4,09	2009
200	3302	2895	4064	2184	2209	1955	15202	6,55	3018
300	3962	3505	4114	2260	2260	2009	22484	9,60	3617
500	4876	4267	4699	2743	2768	2235	41686	14,3	5179
750	5740	5029	5130	3048	3073	2540	61525	19,7	6914
1000	6553	5791	5308	3149	3175	2489	91674	26,2	8862
1250	7162	6248	5613	3454	3479	2565	105407	30,6	10459
1500	7670	6858	5638	3352	3378	2565	122868	36,8	11365
2000	8763	7924	5638	3327	3352	2565	163277	49,3	12170
3000	10287	9448	5638	3378	3429	2565	233885	70,0	21006

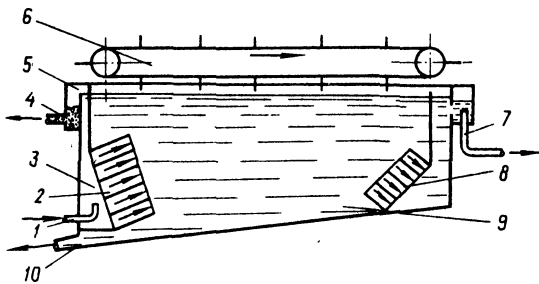


Рис. 34. Установка с горизонтальным направлением движения жидкости:

1 — труба для подачи очищаемой воды, насыщенной воздухом; 2 — тонкослойный распределитель воды; 3 — флотореактор; 4 — труба для сброса пенного продукта; 5 — лоток для сбора пены; 6 — скребковый механизм; 7 — отвод очищенной воды; 8 — тонкослойная насадка для равномерного сбора очищенной воды; 9 — флоторазделитель; 10 — труба для вывода

что повышает коэффициент ее объемного использования. Особенно важно равномерно распределять поток в коротких флоторазделителях, длина которых не превышает 5 м.

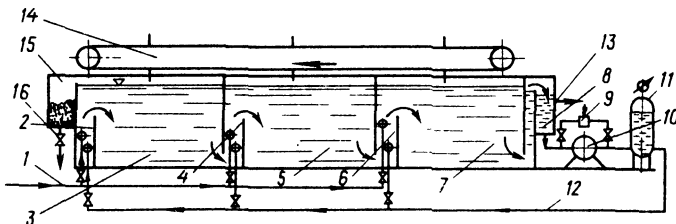
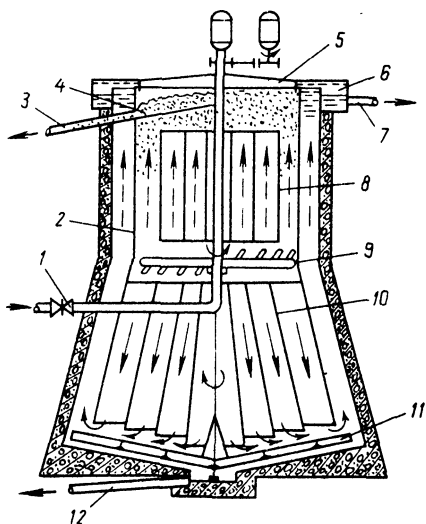


Рис. 35. Многоступенчатая установка:

1 — подача очищаемой воды; 2, 4, 6 — флотореактор первой, второй и третьей ступени; 3, 5, 7 — флоторазделитель первой, второй и третьей ступени; 8 — эжектор; 9 — отвод очищенной воды; 10 — насос; 11 — сатуратор; 12 — подача очищенной воды, насыщенной воздухом; 13 — отвод очищенной воды; 14 — скребковый механизм, 15 — приемник пены; 16 — сброс пенного продукта

Получили широкое распространение многоступенчатые установки с рециркуляцией части очищенной воды [78], позволяющие достаточно глубоко очищать жидкость от примесей, что достигается более полным использованием в процессе пузырьков воздуха. Для очистки высококонцентрированных вод разработан многоступенчатый аппарат*, показанный на рис. 35. Его особенность состоит в том, что в нем можно разделять общий расход очищаемой воды пропорционально объему каждой ступени флотации. Это позволяет не только производить доочистку воды предыдущей ступени, но также использовать ее для разбавления высококонцентрированного потока, поступающего в следующую ступень установки.



* А.с. 785205 СССР, МКИ³ С 02 F 1/24.

Рис. 36. Однокамерная флотационная установка с вращающимся водораспределителем:

1 — подвод очищаемой воды, насыщенной воздухом; 2 — цилиндрико-коническая перегородка; 3 — труба для сброса пенного продукта; 4 — приемник пены; 5 — скребок для удаления пены; 6 — лоток для сбора очищенной воды; 7 — отвод очищенной воды; 8 — насадка из цилиндрической коаксиально расположенных перегородок; 9 — вращающийся водораспределитель; 10 — насадка из конических коаксиально расположенных перегородок; 11 — скребок для сбора осадка; 12 — отвод осадка

Разбавление дает возможность улучшить условия флотационного разделения и уменьшить расход рециркулирующей воды, насыщаемой воздухом. Многоступенчатая очистка по приведенной схеме целесообразна при переоборудовании горизонтальных отстойников промышленных предприятий во флотационные установки. При подобном переоборудовании более рационально используется установка по длине вследствие выравнивания грязевой нагрузки по твердой фазе на каждую ступень.

Установки с вертикальным движением воды иногда выполняют однокамерными. Некоторые конструкции однокамерных установок приведены в работе [84].

К существенным недостаткам однокамерных аппаратов относится их гидродинамическое несовершенство. Для улучшения условий флотационного разделения однокамерную конструкцию дополняют вращающимся водораспределителем и насадками, разделяющими объем на независимо работающие зоны (рис. 36). Усовершенствование конструкции позволило повысить коэффициент полезного использования объема установки с 30—35 % до 95 % [80].

4.3. УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФЛОТАЦИИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Технология электрической флотации. Электрофлотация (ЭФ) — один из наиболее интенсивно развиваемых процессов разделения веществ в водоочистке. Перспективность ЭФ связана с образованием при электролизе воды высокодисперсных пузырьков газа, что позволяет извлекать гидрофильные частицы без применения реагентов — собирателей. Крупность пузырьков, выделяющихся в результате электролиза, зависит от условий их получения и составляет 0,015—0,2 мм [79, 85], т. е. размеры практически не отличаются от размеров пузырьков, выделяющихся из пересыщенной жидкости.

Существенным преимуществом ЭФ перед напорной флотацией является возможность неограниченного насыщения очищаемой жидкости пузырьками, а также простота осуществления процесса газонасыщения, что допускает (в отличие от напорной флотации) частые перерывы в этом процессе. Более того, возможность чередования периодов газонасыщения и пауз позволяет интенсифицировать флотационное извлечение примесей в условиях усиленного насыщения воды пузырьками газа в результате их порционной, или импульсной, подачи в жидкость.

Особенности, присущие ЭФ, значительно расширяют область ее применения. Возможность неограниченного газонасыщения воды пузырьками высокой дисперсности позволяет использовать ЭФ для извлечения мелких частиц, а простота процесса газонасыщения обеспечивает ей существенные преимущества перед другими видами флотации при очистке малых количеств загрязненных вод.

Дополнительные преимущества возникают при использовании электрокоагуляции-флотации (ЭК-Ф), позволяющей одновременно осуществлять два процесса [86]: изменение дисперсного состояния примесей в результате их коагуляции под действием электрического тока, ионов растворяющегося металла электродов или других продуктов электрохимических реакций в объеме электролита и закрепление пузырьков электролитического газа на поверхности скоагулированных частиц, что обеспечивает их последующую флотацию.

Непрерывным условием протекания процесса ЭК-Ф является прохождение очищаемой жидкости в межэлектродном пространстве в течение

времени, необходимого для коагуляции частиц и образования флотокомплексов. Закрепление или образование пузырьков газа на поверхности частиц при ЭК-Ф происходит в момент коагуляции и действия электрического поля, что отличает его от ЭФ с предварительной коагуляцией или флокуляцией, основанной на прилипании пузырьков газа к уже сформированным агрегатам частиц.

Аппараты для электрофлотации и электрокоагуляции-флотации.

Электрофлотационные аппараты выполняют однокамерными, двухкамерными или многоступенчатыми. В любом аппарате газонасыщение очищаемой воды происходит в электрохимическом газогенераторе (ЭГГ).

Разработано значительное число ЭГГ, различающихся в основном конструкцией электродной системы. В работе [87] рассмотрены конструктивные признаки существующих ЭГГ (рис. 37), которые положены в основу разработанной классификации ЭГГ. Все возможные комбинации признаков дают более 1500 вариантов конструкций ЭГГ.

Однокамерные электрофлотационные аппараты состоят из одного ЭГГ, в котором осуществляются газонасыщение жидкости и флотационное разделение веществ. Однокамерные аппараты, несмотря на присущие им недостатки, получили практическое применение. В отечественной практике такие установки используются для очистки жиросодержащих вод [85].

Более широкую апробацию однокамерные электрофлотационные установки прошли за рубежом. На рис. 38 показана установка типа «Sengoben», разработанная во Франции. Данную конструкцию рекомендуется применять при производительности не более 30—50 м³/ч. Гидравлическая нагрузка на поверхность установки зависит от свойств очищаемой воды и выбирается в пределах 3—6 м³/(м²·ч). Катод изготовлен из нержавеющей стали, анод — из титановых пластин, покрытых диоксидом свинца. Плотность тока на электродах составляет около 30 А/м², напряжение электролиза 5—15 В, расход электроэнергии не превышает 0,2 кВт·ч/м³.

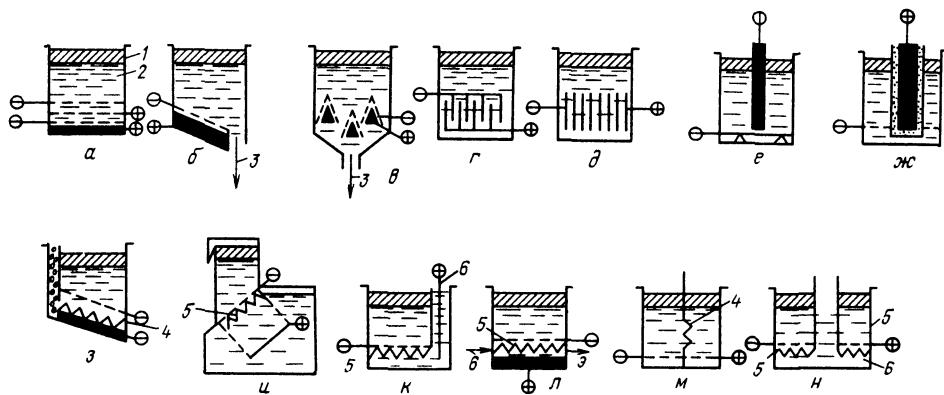


Рис. 37. Основные типы газогенераторов электрофлотационных аппаратов:

а — с горизонтальной ориентацией электродов; *б* — с наклонной ориентацией электродов; *в* — с анодами, выполненными в виде трехгранных призм; *г* — с монополярным подключением вертикально ориентированных электродов; *д* — с биполярным подключением электродов; *е* — с перпендикулярным расположением анода относительно катода; *ж* — с токопроводящей газонепроницаемой перегородкой; *з* — с пористой диафрагмой; *и*, *к* — с газоводонепроницаемой перегородкой и вспомогательным электродом; *л* — с циркулирующим электролитом, обеспечивающим принудительный газовынос от вспомогательного электрода; *м*, *н* — с раздельным использованием катодного и анодного газа; 1 — пена; 2 — жидкость; 3 — грубодисперсная взвесь; 4 — пористая перегородка; 5 — нетканая мембрана; 6 — электролит

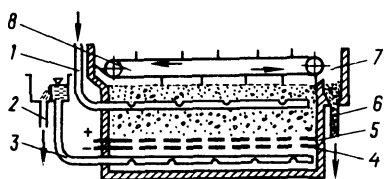


Рис. 38. Однокамерная электрофлотационная установка типа «Dengoben»:

1 — подвод очищаемой воды; 2 — отвод очищенной воды; 3 — система сбора очищенной воды; 4 — катод; 5 — анод; 6 — труба для сброса пенного продукта; 7 — лоток для сбора пены; 8 — скребковый механизм

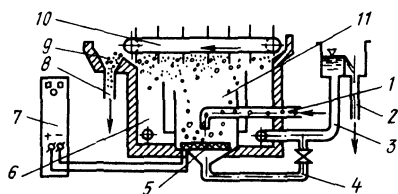


Рис. 39. Двухсекционная электрофлотационная установка системы S.G.N.:

1 — подвод очищаемой воды; 2 — сброс очищенной воды; 3 — отвод очищенной воды; 4 — рециркулирующая вода; 5 — электродная система; 6 — вторая секция установки; 7 — выпрямительный агрегат; 8 — сброс пенного продукта; 9 — лоток для сбора пены; 10 — скребковый механизм; 11 — первая секция установки

Японская фирма «Сумито дзюкикай» усовершенствовала установку типа «Sengoben», выполнив ее двухкамерной. В первой камере, которая предназначена для газонасыщения жидкости и формирования флотокомплекса, размещена электродная система. Вторая камера является разделительной, ее объем в 5—10 раз больше объема первой камеры. Внесенные в конструкцию усовершенствования позволили увеличить гидравлическую нагрузку до 4—8 м³/(м²·ч) без повышения расхода электроэнергии.

На рис. 39 показана двухкамерная установка системы S. G. N. [83]. Движение потока в первой камере восходящее. Рабочая площадь электродов рассчитана на плотность тока 80—100 А/м², напряжение между ними достигает 10 В. В зависимости от свойств жидкости расход электроэнергии составляет 0,04—0,4 кВт·ч/м³ очищаемой воды или 0,03—0,15 кВт·ч/кг извлекаемых примесей. Во второй камере при изменении направления движения потока происходит окончательное разделение веществ.

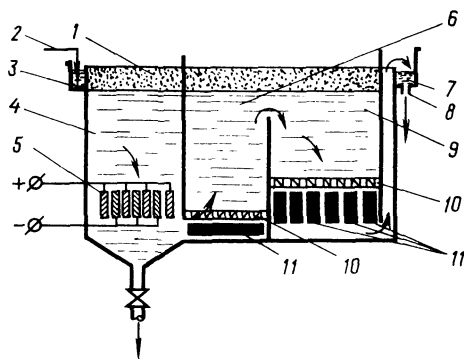
Многоступенчатые установки для электрофлотационной очистки состоят из нескольких последовательно размещенных ЭГГ (рис. 40). При этом конструкция электродной системы и материал электродов в каждом ЭГГ могут быть различными [79, 85].

В отличие от электрофлотационных установок для ЭК-Ф практически не выполняют однокамерными. Наиболее часто они состоят из двух камер: электроореактора и флоторазделителя. В электроореакторе в основном реализуется восходящее или нисходящее направление движения жидкости. Флоторазделитель может быть горизонтально (рис. 41) или вертикального (рис. 42) исполнения.

В двухкамерных установках для ЭК-Ф электроореакторы располагают

Рис. 40. Многоступенчатая установка для электрофлотационной очистки воды:

1 — пенный продукт; 2 — подача очищаемой воды; 3 — лоток очищаемой воды; 4 — 1-я ступень установки; 5 — система растворимых электродов; 6 — 2-я ступень установки; 7 — лоток очищенной воды; 8 — отвод очищенной воды; 9 — 3-я ступень установки; 10 — сеточный катод; 11 — анод из графитовых пластиков



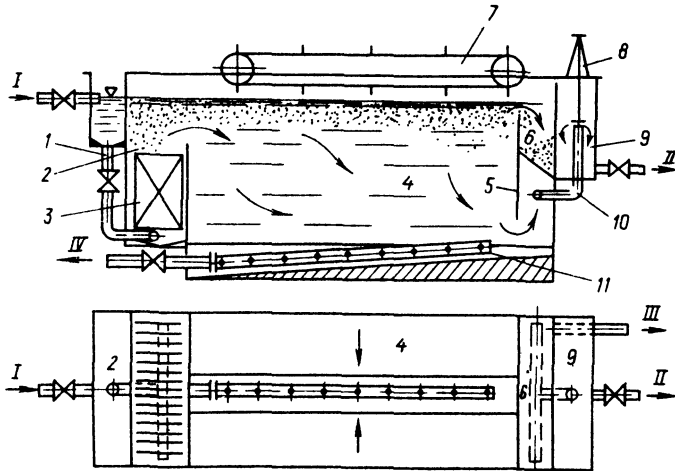


Рис. 41. Двухкамерная установка ЭК-Ф с горизонтальным направлением движения воды: I — подвод очищаемой воды; II — отвод очищенной воды; III — отвод шлама; IV — отвод осадка; 1 — система распределения очищаемой воды; 2 — электрореактор; 3 — электродная система; 4 — флоторазделитель; 5 — полупогружная перегородка; 6 — лоток сбора шлама; 7 — скребковый механизм; 8 — устройство для регулирования уровня воды; 9 — лоток очищенной воды; 10 — система сбора очищенной воды; 11 — система выпуска осадка

смежно или внутри флоторазделителя. Во флоторазделителе с вертикальным направлением движения воды смежное размещение электрореактора допускается, если площадь поверхности разделителя не превышает 4—5 м². В противном случае возникают определенные сложности в отношении равномерного распределения очищаемой воды после электрореактора.

При высоких требованиях к качеству очищенной воды на практике можно использовать не только многоступенчатые установки для ЭФ и ЭК-Ф, но и аппараты с дополнительной ступенью фильтрования. При этом можно применять комбинированные установки горизонтального или вертикального исполнения.

На рис. 43 показана компактная установка*, включающая флоторазделитель, смежно расположенный электрореактор и размещенный ниже камеры флотации фильтр с плавающей загрузкой [88]. Установка предназначена для очистки малых количеств (до 10 м³/ч) нефтесодержащих

* А.с. 812730 СССР, МКИ³ С 02 F 1/24.

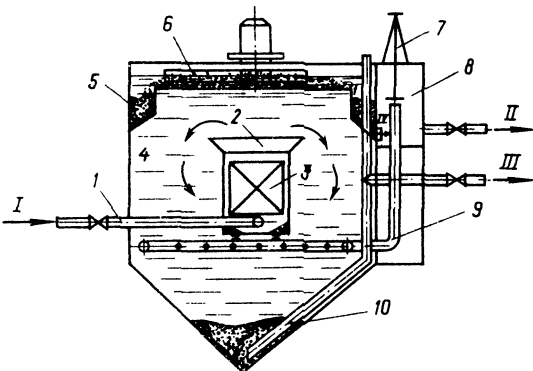
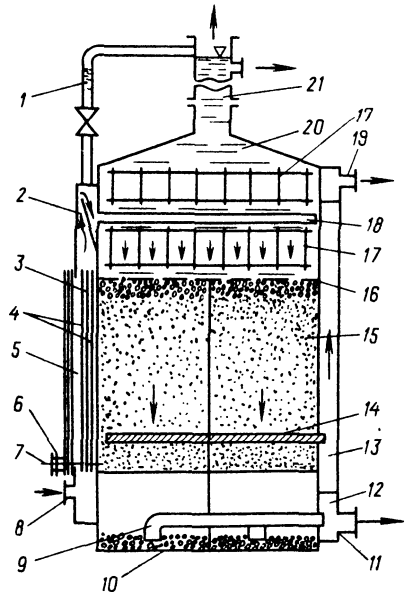


Рис. 42. Двухкамерная установка ЭК-Ф с вертикальным направлением движения воды:

I — подвод очищаемой воды; II — отвод очищенной воды; III — отвод шлама; IV — отвод осадка; 1 — система распределения очищаемой воды; 2 — электрореактор; 3 — электродная система; 4 — флоторазделитель; 5 — лоток сброса шлама; 6 — скребковый механизм; 7 — устройство для регулирования уровня воды; 8 — лоток очищенной воды; 9 — система сбора очищенной воды; 10 — система выпуска осадка

Рис. 43. Компактная схема для очистки сточных вод ЭК-Ф:

1 — трубопровод для вывода избытка газа из электро-реактора; 2 — надэлектродный объем; 3 — анод; 4 — катоды; 5 — электрореактор; 6 — сальник; 7 — шины; 8 — патрубок подачи воды в электрореактор; 9 — система отвода промывной воды; 10 — слой гравия; 11 — трубопровод для сброса промывной воды; 12 — соединительный канал; 13 — вертикальный канал для отвода очищенной воды; 14 — средний дренаж; 15 — фильтр с плавающей загрузкой; 16 — перфорированный лист; 17 — распределительная решетка; 18 — система распределения воды во флоторазделителе; 19 — трубопровод для сброса очищенной воды; 20 — флоторазделитель; 21 — накопитель пены



вод с концентрацией нефтепродуктов 300—500 мг/л. Электрореактор снабжен электродной системой с вертикально ориентированными нерастворимыми анодами и катодами. Электродная система находится ниже уровня воды в установке.

Габариты установки зависят прежде всего от дисперсности извлекаемых частиц. Гидравлическая нагрузка на поверхность камеры флотации принимается в пределах $1,5\text{--}5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, скорость фильтрования $1,5\text{--}5 \text{ м/ч}$. Минимальные значения расчетных параметров принимаются при средней крупности частиц нефтепродуктов 8—10 мкм, максимальные — при их крупности 30—40 мкм. Электродная система рассчитана на плотность тока $50\text{--}200 \text{ А/м}^2$ и расход тока $(2,8\text{--}3,6) 10^5 \text{ Кл/м}^3$.

Одним из недостатков установок для ЭФ и ЭК-Ф является возможность образования при их работе взрывоопасной смеси газов, что требует проведения специальных мероприятий, обеспечивающих безопасные условия эксплуатации оборудования.

При необходимости глубокой очистки малых объемов воды, периодически поступающей на установку, электрический способ газонасыщения является наиболее приемлемым. В этом случае ЭФ и ЭК-Ф имеют преимущества и перед другими способами разделения веществ.

4.4. УСТАНОВКИ ДЛЯ ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ФЛОТАЦИИ

Установки для пневматической флотации в технологии очистки воды используются преимущественно для безреагентного удаления ПАВ [89—91]. Положительные результаты получены также при извлечении мелких частиц, в частности, нефтепродуктов и масел [92].

Пневматическая флотация (ПФ) достигается диспергированием воздуха, подаваемого под избыточным давлением, пористыми материалами, а также соплами и перфорированными насадками различной конструкции. В качестве пористых материалов используются резина, ткань, керамика, бетон и другие материалы [77].

Обычно в установках для ПФ крупность пузырьков находится в пределах 3—4 мм [77]. В определенных условиях при использовании в установке мелкопористого материала могут быть получены более мелкие пузырьки.

ПФ осуществляют преимущественно в однокамерных установках с вертикальным (рис. 44, а), угловым (рис. 44, б) или горизонтальным

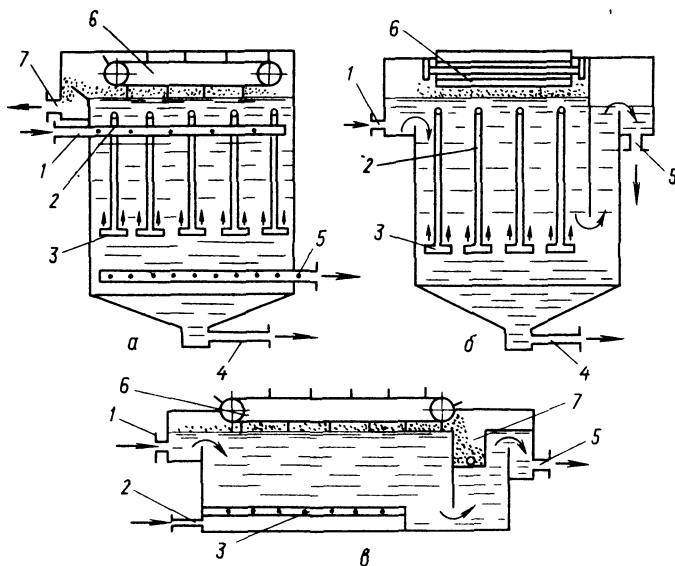


Рис. 44. Однокамерные установки для пневматической флотации:

а — с вертикальным нисходящим направлением движения жидкости; *б* — с угловым направлением движения жидкости; *в* — с горизонтальным направлением движения жидкости; 1 — подвод очищаемой воды; 2 — подвод воздуха; 3 — пористый материал или сопла (насадки); 4 — отвод осадка; 5 — отвод очищенной воды; 6 — скребковый механизм для удаления пены; 7 — сброс пенного продукта

(рис. 44, *в*) направлением движения жидкости [76, 90]. Сопла и насадки располагают на воздухораспределительных трубках, размещенных на расстоянии 0,25—0,3 м одна от другой. Диаметр отверстий сопел 1—1,2 мм; рабочее давление перед ними 0,3—0,5 МПа, скорость выхода из сопел 100—200 м/с. Глубину флоторазделителя принимают 3—4 м, время флотации 15—20 мин. Скорость барботаж ориентировочно составляет 15—20 м³/(м²·ч) [93].

При использовании для диспергирования воздуха через мелкопористые материалы диаметр отверстий должен быть 4—20 мкм, давление воздуха 0,1—0,2 МПа, продолжительность флотации 20—30 мин. Начальный уровень воды в установке принимают 1,5—2 м. Расход воздуха и интенсивность барботажа определяют экспериментально [93].

Имеется опыт очистки нефтесодержащих вод пневматической флотацией в двухкамерной установке [94]. В случае значительной загрязненности воды ПФ наиболее эффективна при многоступенчатой очистке воды. ПФ рационально применять для очистки воды от примесей после удаления из нее быстро оседающих частиц, загрязняющих пористые материалы, насадки и сопла. Использование установок ПФ особенно оправданно при очистке агрессивных жидкостей [76]. Вместе с тем при ПФ затруднено равномерное диспергирование воздуха в воде, если последняя не содержит ПАВ. Поэтому установки для ПФ с продувкой воздуха через сопла и насадки рекомендуются для очистки воды, имеющей поверхностное натяжение не выше 35 мН/м.

4.5. УСТАНОВКИ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГАЗА

При механическом диспергировании газа в установках импеллерного типа образуются пузырьки крупностью 0,5—1,2 мм [95]. Процесс диспергирования газа в воде рассматривается по аналогии с дроблением капель жидкости в турбулентных потоках другой жидкости [77].

Современные установки для механического диспергирования газа содержат следующие основные элементы: флоторазделитель, в котором осуществляется насыщение очищаемой воды пузырьками, образуются флотокомплексы и всплывают минерализованные пузырьки; ротор

(импеллер), приводящий в движение жидкость и создающий при вращении пониженное давление, что способствует поступлению к нему воды и воздуха; неподвижный перфорированный статор, ограничивающий объем соприкасающейся с ротором воды и предотвращающий вовлечение ее во вращение, что способствует увеличению масштаба и частоты турбулентных пульсаций и, соответственно, дисперсности пузырьков; отбойные, направляющие и успокоительные перегородки, обеспечивающие как благоприятные условия дробления пузырьков, так и разделение фаз; пено-съемное устройство и пеноприемник. Флоторазделитель, импеллер, статор и другие элементы каждой конкретной установки имеют свои конструктивные особенности, которые подробно рассмотрены в работе [77].

В отечественной практике для водоочистки применяют серийно выпускаемые флотационные машины с механическим диспергированием газа, предназначенные для обогащения полезных ископаемых. Техническая характеристика наиболее распространенных машин типа ФМР приведена в [96], а ее описание и схематическое изображение дано в работе [77].

На морских судах для очистки воды от нефтепродуктов применяют импеллерные установки СТВ-10Ф и СТВ-5Ф производительностью 10 и 5 м³/ч. Схема установки приведена на рис. 45. Отличие ее от традиционных состоит в том, что установка выполнена закрытой; электродвигатель, приводящий во вращение импеллер, размещен под дном флоторазделителя.

В США разработана четырехступенчатая импеллерная установка «Ветсо», предназначенная для очистки нефте- и жиросодержащих вод [95]. Она выполнена аналогично импеллерным машинам «Фегергрэн», применяемым для обогащения полезных ископаемых [77]. На рис. 46 приведена схема поперечного разреза установки, а в табл. 3 дана ее техническая характеристика. Особенностью установки является высокое расположение ротора и статора во флоторазделителе, что снижает энергозатраты на процесс. Вода к ротору поступает снизу через перфорированную по периферии плиту и циркуляционную трубу. Воздух при вращении

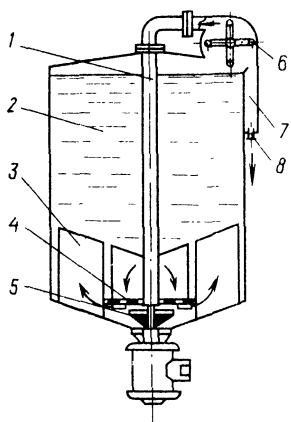


Рис. 45. Установки для импеллерной флотации типа СТВ:

1 — подвод воздуха; 2 — флоторазделитель; 3 — направляющие перегородки; 4 — статор; 5 — ротор (импеллер); 6 — пено-съемное устройство; 7 — пеноприемник; 8 — сброс пенного продукта

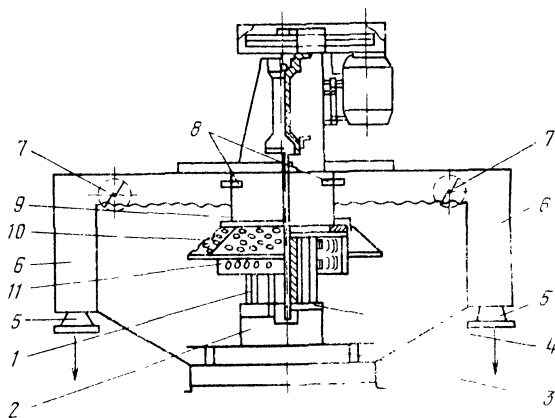


Рис. 46. Импеллерная установка:

1 — ротор (импеллер); 2 — циркуляционная труба; 3 — перфорированная плита; 4 — регулировочное кольцо; 5 — сброс пенного продукта; 6 — пеноприемник; 7 — пено-съемное устройство; 8 — отверстия для выпуска воздуха; 9 — опорная труба; 10 — успокоительный колапк; 11 — статор

Таблица 3. Техническая характеристика импеллерной установки Wetco

№ машины	Производительность, м ³ /ч	Скорость ротора, об/мин	Габаритные размеры, мм			Мощность, кВт.	Вес, кг
			длина	высота	ширина		
36	11,1	559	4318	737	1083	6,1	2,18
44	33,3	437	6299	1054	1489	9,2	2,95
56	66,6	380	7493	1054	1740	15,1	4,31
66	100,0	336	8317	1156	1994	22,4	5,55
76	166,5	289	9658	1234	2435	29,8	6,89
84	249,8	264	8738	1822	2435	44,5	9,93
120	499,5	220	10935	1968	3651	74,0	13,5
120X	666,0	220	13983	1968	3651	74,0	15,42
144X	1110,0	194	18796	2413	3651	118,1	24,13

ротора засасывается сверху. Конструкция системы газонасыщения обеспечивает значительную аэрированность воды.

Во Франции для очистки воды от примесей применяют импеллерную установку типа «Minemet» [83]. Отличие ее от описанной выше состоит в том, что вода подается во флоторазделитель снизу под вращающуюся турбину стержневого типа. Скорость вращения импеллера принимают в пределах 450—700 об/мин. Расход диспергируемого воздуха составляет 0,6—1,8 м³/мин на 1 м² поверхности флоторазделителя. Расход электроэнергии — около 0,4 кВт·ч на 1 м³ очищаемой воды.

В Японии разработана двухсекционная установка для импеллерной флотации. Особенностью ее является циркуляция осадка из второй в первую секцию установки, что позволяет дополнительно извлекать примеси флотацией. Циркуляция обеспечивается подсосом осадка в область пониженного давления, образующегося под вращающимся импеллером.

4.6. УСТАНОВКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Вакуумные установки. При вакуумировании из пересыщенной воздухом воды выделяются пузырьки крупностью 0,1—0,5 мм [77], которые в ряде случаев используются для флотации из нее примесей. Характерным для вакуумной флотации является незначительная степень насыщения воды пузырьками газа, что ограничивает область ее применения. Использование вакуумных установок допускается при низкой (не более 250—300 мг/л) концентрации хорошо флотируемых примесей [76].

Особенности конструкции некоторых установок для вакуумной флотации отмечены в работах [76, 77].

Крупный недостаток этих аппаратов состоит в необходимости герметически закрытых флоторазделителей, а это в большинстве случаев исключается, что обусловлено условиями их эксплуатации и обслуживания.

Установки для безнапорной флотации. Установки для безнапорной флотации позволяют существенно ускорить и упростить очистку воды от жира и шерсти [97].

Механизм получения газовой эмульсии при безнапорной флотации практически такой же, как и в импеллерной флотации. Диспергирование воздуха производится при вращении рабочего колеса центробежного насоса и в результате вовлечения в интенсивное движение подсосываемой воды, в которой возникают крупномасштабные турбулентные пульсации.

Воздух подается либо во всасывающий трубопровод насоса, либо вводится при помощи эжектора, установленного на перемычке между подводящей и нагнетательной линиями.

Конструкция установок для безнапорной флотации практически не отличается от тех, что применяют для напорной флотации. Отсутствие в схеме газонасыщения сатуратора существенно упрощает взаимодействие всех элементов установок, но препятствует получению мелких пузырьков. Последнее обстоятельство с учетом ограниченной степени газонасыщения воды (обычно 2—3 %) не позволяет повсеместно использовать безнапорную флотацию.

Установки для химической флотации. В ряде случаев вследствие химических реакций компонентов, находящихся в очищаемой воде, с вводимыми в нее реагентами образуются мельчайшие пузырьки газа (кислорода, хлора, диоксида углерода и др.), способные флотировать примеси из воды. При химических реакциях выделяются пузырьки такой же крупности, как и при электрическом способе газонасыщения воды [98].

Если в реакцию вступают твердые примеси, то пузырьки выделяются в основном на их поверхности [98]. В этом случае происходит саморегулирование химических реакций, так как образующиеся пузырьки препятствуют поступлению реагента в область протекания реакции до наступления состояния динамического равновесия.

Иногда химическая флотация сопровождается образованием новой фазы. Например, при подкислении воды, содержащей карбонаты и белки, образуются пузырьки диоксида углерода и происходит коагуляция белковых веществ, находящихся в растворенном состоянии. Кинетика этих процессов может существенно различаться, что следует учитывать при проектировании установок для химической флотации.

Конструктивно эти установки выполняют двухкамерными. Во флото-реакторе, кроме образования флотокомплексов, протекают химические реакции в результате подачи в него необходимых реагентов. Для ускорения реакции в первой камере иногда производится перемешивание жидкости. Дополнительные сведения о химической флотации и описание установок приведены в работе [76].

В редких случаях для извлечения примесей используют эрлифтные флотационные установки и устройства для биологической флотации [76].

Глава 5

МИКРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ДИСПЕРСНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

5.1. ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ ВОД

Флотацию рекомендуется применять при очистке природных вод с мутностью 150 мг/л и цветностью до 200 град. [99].

В НИИ КВОВ АКХ им. К. Д. Памфилова разработана технология очистки природных вод с использованием на первой ступени реагентной напорной флотации [100].

Исследованиями, проведенными в Великобритании [101], показано, что реагентная напорная флотация эффективна даже при мутности речной воды до 1000 мг/л.

Применение флотации перспективно также при очистке природных вод с повышенной цветностью [102]. Разделение напорной флотацией

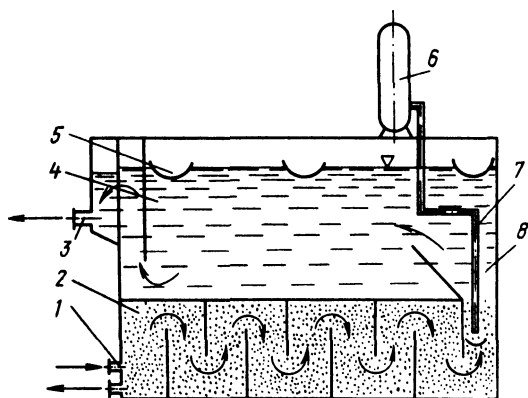


Рис. 47. Комбинированная флотационная установка с камерой хлопьеобразования:

1 — подвод очищаемой воды; 2 — камера хлопьеобразования; 3 — отвод очищенной воды; 4 — флоторазделитель; 5 — лотки для сбора пены; 6 — сатуратор; 7 — подвод водовоздушной смеси; 8 — флото-реактор

после предварительной реагентной обработки воды оказалось в 4 раза эффективнее традиционной схемы с отстаиванием.

В МИСИ предложена технология флотационного обезжелезивания воды [103]. Ис-

следовалась схема, включающая насыщение части железосодержащей воды воздухом под избыточным давлением, обработку второй части известью, смешение потоков, флотационное разделение и фильтрование.

Реагентная напорная флотация достаточно эффективна также при очистке природных вод от водорослей. Установлено [104], что в качестве реагента перед напорной флотацией целесообразно использовать хлорид железа.

Для очистки природных вод напорной флотацией получают распространение комбинированные установки. На рис. 47 показана схема отечественной установки [99], в которой флоторазделитель размещен над камерой хлопьеобразования. За рубежом имеется опыт применения комбинированных установок, в которых флоторазделитель находится в надфильтровом объеме песчаного фильтра.

Кроме напорной флотации для очистки природных вод от примесей, находящихся в ионном состоянии, предложено использовать пневматическую флотацию с продувкой воздуха через мелкопористые материалы [105].

5.2. ОЧИСТКА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

При очистке городских сточных вод флотацию применяют либо для предварительного их осветления, либо для доочистки биологически очищенной воды. Наибольшее распространение для предварительного осветления городских сточных вод получила напорная флотация.

При безреагентном предварительном осветлении городских стоков напорной флотацией эффективность процесса сильно зависит от удельного расхода воздуха. Количество воздуха на флотацию (соответственно давление в сатураторе или расход очищенной рециркуляцией воды) может быть уменьшено при укрупнении частиц в результате их реагентной флокуляции. Например, рекомендуется [106] соотношение количества воздуха и количества взвешенных веществ принимать 0,4 мг/мг при безреагентной очистке и 0,3 мг/мг при введении до 2,2 мг/л высокомолекулярных катионных полиэлектролитов. При этом концентрация взвешенных веществ в первом случае снижается до 50, а во втором до 40 мг/л. Кроме удаления взвеси при флокуляции уменьшается содержание в воде фосфора, а также происходит снижение ХПК стоков.

В УИИВХ предложено [84] вместо минеральных коагулянтов и полиэлектролитов для предварительного осветления городских стоков перед напорной флотацией вводить избыточный активный ил. При дозе

активного ила 150—250 мг/л концентрация взвешенных веществ снижается на 50—55 %, а БПК₅ на 30—40 %.

Имеется опыт использования для предварительной очистки городских сточных вод вакуумной флотации [76].

Кроме предварительной очистки напорная флотация успешно применяется для доочистки городских биологически очищенных стоков. Доочистка напорной флотацией осуществляется с использованием коагулирующих или флокулирующих реагентов. В качестве флокулянта используются катионоактивные высокомолекулярные полиэлектролиты. В отечественной практике рекомендуется применять флокулянты типа ППС в дозе 5 мг/л или ВПК-101 в количестве 10 мг/л [107].

Для доочистки городских стоков рекомендуется применять также пневматическую флотацию [90, 107].

В УИИВХ разрабатывается технология доочистки биологически очищенной воды электрокоагуляцией-флотацией. Изучены схемы с применением растворимых (алюминиевых) и нерастворимых электродов [108]. Установлено, что безреагентная электрокоагуляция-флотация с нерастворимыми электродами более приемлема в экономическом, техническом и эксплуатационном отношении, хотя ЭК-Ф с растворимыми электродами или предварительным введением коагулянта более эффективна. С учетом этого разработаны технологические схемы доочистки биологически очищенных стоков с использованием воды улучшенного качества в системе технического водоснабжения предприятий [109] или для орошения сельскохозяйственных культур [110].

При высоких требованиях к качеству используемой в технологическом процессе воды после доочистки по одной из разработанных схем производится улучшение ее качества на станции химводоочистки предприятия по традиционной схеме [109]. При этом в 1,5—2 раза уменьшается доза реагентов по сравнению со схемой без предварительной доочистки стоков ЭК-Ф.

При использовании воды для охлаждения, а также неотчетственных технологических операций дополнительного улучшения ее качества после ЭК-Ф с нерастворимыми электродами не требуется.

Разработанная технология позволяет без применения реагентов улучшить практически все качественные показатели воды, что не может быть достигнуто другими способами флотации. Применение технологии ограничивается расходом доочищаемой воды, который не должен превышать 5—8 тыс. м³/сут.

5.3. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Биологическая очистка сточных вод интенсифицируется при использовании установок для флотационного отделения активного ила от очищенной воды вместо вторичных отстойников.

Флотационное разделение иловой смеси позволяет повышать дозу активного ила в аэротенках, так как при флотации удается получить возвратный ил концентрацией более 25 г/л.

Разработаны две схемы биологической очистки с флотационным отделением ила от воды. Первая схема (ВНИИ ВОДГЕО, МИСИ) предусматривает применение флотационного разделения иловой смеси после первой ступени биологической очистки стоков в двухступенчатых аэротенках. В схеме используется напорная флотация с прямым насыщением иловой смеси воздухом под избыточным давлением. После флотационного разделения смеси с дозой ила 10—15 г/л в воде, направ-

ляемой во вторую ступень аэротенка, содержится 100—200 мг/л взвеси [107]. Очищенная по данной схеме вода после вторичных отстойников второй ступени содержит до 5 мг/л взвешенных веществ, а БПК_{полн} снижается до 7—8 мг/л [107].

Испытания опытно-промышленной установки с флотационным разделителем после первой ступени аэротенка показали, что продолжительность биологической очистки уменьшается с 20 до 7—8 ч, а окислительная мощность возрастает в 2—3 раза [111]. Производительность флоторазделителя и содержание взвеси в очищенной воде зависят от илового индекса, характеризующего седиментационные свойства активного ила, и концентрации ила в смеси. С увеличением этих показателей флотационное разделение ухудшается.

Вторая схема (НИИ КВОВ АКХ им. К. Д. Памфилова) предусматривает применение флотационного разделения иловой смеси взамен отстаивания после одноступенчатой биологической очистки стоков. В связи с этим после флотации активного ила содержание взвешенных веществ в очищенной воде не должно превышать 15 мг/л. Флотационное разделение по разработанной технологии осуществляется при помощи рециркулирующей очищенной воды, насыщенной воздухом под избыточным давлением. Установлено [112], что эффективность флотационного разделения увеличивается для смесей с меньшим иловым индексом при повышении удельного расхода воздуха и продолжительности флотации. Рекомендуется принимать продолжительность флотации 40 мин и удельный расход воздуха 4 л/кг для получения очищенной воды с содержанием взвеси около 15 мг/л [107]. Для более глубокой очистки воды эти параметры следует увеличивать соответственно до 6—9 л/кг и 50—60 мин. Для уменьшения расхода рециркулирующей воды давление в сатураторе принимается в пределах 0,6—0,9 МПа.

Для более глубокой очистки воды, в основном от соединений фосфора, предложено перед флотационным разделением вводить в иловую смесь коагулирующие реагенты в количестве 5—10 мг/л [112].

Флотационное разделение иловой смеси интенсифицируется при введении флокулянтов [106].

Анализ основных закономерностей флотационного разделения иловых смесей дан в работе [113].

5.4. ФЛОТАЦИОННОЕ УПЛОТНЕНИЕ ОСАДКОВ И ИЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

При уплотнении избыточного активного ила после вторичного отстаивания (концентрация 4—5 г/л) более эффективной является схема напорной флотации с насыщением под избыточным давлением рециркулирующей (рабочей) жидкости. Количество насыщаемой воздухом жидкости зависит от свойств уплотняемого ила и определяется требуемым качеством подиловой воды [84]. Флотационные илоуплотнители рассчитываются на удельную нагрузку 3—4 кг/(м²·ч) [115]. Соотношение объемов насыщаемой воздухом жидкости и ила составляет (2—3):1 при давлении в сатураторе 0,2—0,4 МПа. Концентрация взвешенных веществ в воде после флотации ила составляет 20—30 мг/л.

Уплотнение напорной флотацией с насыщением воздухом непосредственно избыточного активного ила применяется при отборе его перед вторичными отстойниками, когда концентрация ила составляет 1,5—2 г/л. Производительность уплотнителя зависит от илового индекса и concentra-

ции ила и уменьшается с ростом этих показателей. Удельный расход воздуха принимается равным 5 л/кг, при этом после отделения ила в воде содержится 200—300 мг/л взвешенных веществ [107].

Применение флотационного уплотнителя в комплексной схеме обработки активного ила позволяет получить значительный экономический эффект [116].

Другие осадки, образующиеся при очистке воды, редко уплотняются флотацией, хотя в ряде случаев уплотняются достаточно эффективно. Например, при уплотнении осадка сточных вод предприятий искусственного волокна напорной флотацией его объем уменьшается почти в 2 раза [76]. Проведены исследования по уплотнению сброженного осадка электрофлотацией [117].

Глава 6

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ФЛОТАЦИЯ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

6.1. ОСОБЕННОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ *

Хорошо известно, что по мере уменьшения размера частиц существенно снижается не только интенсивность флотационного процесса, но и селективность извлечения. Причины уменьшения эффективности захвата частиц пузырьком достаточно хорошо выяснены, в то время как уменьшение и даже исчезновение селективности в области частиц микронного размера пока не нашло удовлетворительного объяснения. Между тем условия избирательной флотации могут быть установлены (по крайней мере в приближенном виде), исходя из анализа баланса действующих на частицы гидродинамических и поверхностных сил.

Очевидно, что для осуществления избирательной флотации смеси разнородных частиц должны выполняться следующие условия: 1) эффективность захвата частиц одного сорта пузырьком должна быть выше, чем эффективность захвата частиц других сортов; 2) отсутствие или нестабильность агрегатов, состоящих из разнородных частиц.

Предположим, что у нас имеется агрегативно устойчивая смесь геометрически идентичных частиц двух сортов, эффективности захвата которых пузырьком газа равны соответственно E_1 и E_2 , а их численная концентрация в растворе составляет n_{01} и n_{02} . Если флотацию осуществляют не в стесненных условиях, то концентрация частиц в растворе будет изменяться согласно уравнению реакции первого порядка:

$$n_{i1,2} = n_{01,2} e^{-K_{i1,2} t}, \quad (136)$$

где $n_{i1,2}$ — текущие концентрации частиц первого или второго сортов в момент времени t ; $K_{i1,2}$ — константы интенсивности извлечения, пропорциональные соответственно E_1 и E_2 [см. формулу (97)].

* В обогащении термин флотация обычно применяют при разделении двух типов дисперсных частиц, термин избирательная флотация — при разделении частиц трех типов. Широкое применение флотационной водоочистки, задачей которой является отделение от дисперсионной среды частиц всех типов, обусловило определенную трудность терминологического характера. По отношению к водоочистке разделение в обогащении дисперсных частиц двух типов можно представить как селективный процесс. Чтобы как-то дифференцировать флотационный процесс в водоочистке и обогащении, мы будем применять в последнем случае термин избирательная флотация.

Определим коэффициент селективности флотации по формуле:

$$k = \frac{n_1/n_2}{n_{01}/n_{02}}, \quad (137)$$

где n_1 и n_2 — численные концентрации частиц в концентрате.

На основании (136) получим

$$k = \frac{1 - e^{-K_1 t}}{1 - e^{-K_2 t}}. \quad (138)$$

Используя это уравнение, нетрудно показать, что при $K_{1,2} \neq 0$ избирательность монотонно убывает со временем, а сам процесс целесообразно осуществлять в течение периода времени $T \leq 1/K_1$ (при условии, что $K_1 > K_2$). При этом степень извлечения ценного компонента $\varepsilon_1 = (n_{01} - n_{t1})/n_{01}$ достигает всего 63 %.

Учитывая изложенное и принимая во внимание современные экономические требования к использованию природных ресурсов, условие (136) должно быть заменено более жестким условием (138). Отличной от нуля должна быть только эффективность захвата частиц ценного компонента.

Попытаемся теперь количественно выразить сформулированные выше условия селективной флотации (138) и (137). Очевидно, что для выполнения условия (138) необходимо, чтобы к пузырькам могли прикрепляться и удерживаться в процессе всплывания только частицы одного сорта. Таким образом, нет необходимости рассчитывать эффективности захвата E_1 и E_2 , а достаточно лишь оценить баланс сил, способствующих и препятствующих прилипанию частиц каждого сорта к пузырьку.

В общем случае частица может удерживаться около поверхности пузырька, если изотерма расклинивающего давления, действующего в тонкой пленке жидкости, разделяющей частицу и пузырек, имеет достаточно глубокий и широкий минимум (см. п. 1.1). Как показано в п. 1.1, сила адгезии сферической частицы к поверхности раздела жидкость — газ F_A может быть оценена по формуле (15):

$$F_A = \frac{1}{2} \pi l \Delta h a, \quad (139)$$

где l — глубина; Δh — ширина минимума изотермы расклинивающего давления; a — радиус частицы.

Между тем, уже на закрепившуюся в кормовой зоне пузырька частицу будет действовать отрывающая сила, обусловленная силой тяжести:

$$F_g = -\frac{4}{3} \pi \Delta \rho g a^3, \quad (140)$$

и вязкими силами, действующими со стороны обтекающего пузырек потока жидкости:

$$F_H = -6\pi g \rho a^3, \quad (141)$$

где g — ускорение свободного падения; ρ — плотность жидкости; $\Delta \rho$ — разность плотностей частицы и жидкости.

Очевидно, что для избирательной флотации необходимо, чтобы выполнялось условие

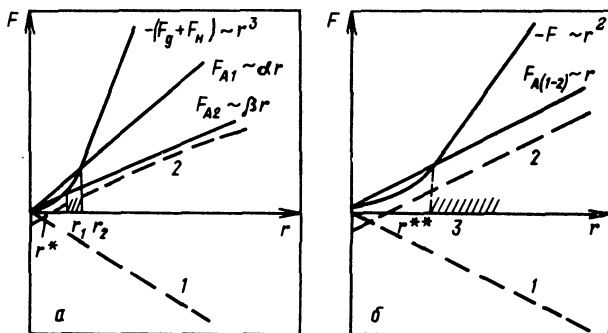
$$F_{A2} < -(F_H + F_g) < F_{A1}, \quad (142)$$

где F_{A1} и F_{A2} — силы прилипания к пузырьку частиц первого и второго сортов соответственно.

В качестве примера на рис. 49, а схематически изображены зависимости сил прилипания частиц первого и второго сортов F_{A1} и F_{A2} , а также сил отрыва $F_H + F_g$ от радиуса частиц. Из рисунка видно, что указанное выше условие выполняется лишь в некоторой сравнительно узкой области

Рис. 49. Зависимость сил, действующих на флотируемую частицу, от ее радиуса r :

a — силы прилипания разнородных частиц к пузырьку $F_{A1,2}(r)$ и силы отрыва, обусловленные действием тяжести F_g и потока жидкости (F_H); b — сила адгезии частиц ($F_{A(1-2)}(r)$) и разрывная сила $F(r)$, действующая на агрегат из двух частиц в неоднородном гидродинамическом поле



значений $r_1 < r < r_2$, причем ширина этой области зависит от разности углов наклона $F_{A1}(r)$ и $F_{A2}(r)$. Поскольку сила прилипания изменяется по линейному закону, а отрывная — по кубическому, при достаточно малых размерах частиц избирательная флотация оказывается невозможной. Эту трудность можно преодолеть, используя такие реагенты, при которых сила адгезии частиц второго сорта становится отрицательной либо во всем интервале значений (штриховая линия 1, рис. 49, a), либо при $r < r^*$, где r^* — некоторое пороговое значение (штриховая линия 2, рис. 49, a). Такое действие могут оказывать ионогенные поверхностно-активные вещества (см. п. 1.1).

Перейдем теперь к рассмотрению условия (137). Если система агрегативно неустойчива и возможно образование смешанных агрегатов, то единственным фактором, препятствующим их образованию, является неоднородность гидродинамического поля. Следуя расчетам, представленным в работе [118], можно показать, что на дублет сферических частиц, помещенных в поле простого сдвига с градиентом G , действует разрывная сила

$$F_G \approx -6\pi\eta Gr^2, \quad (143)$$

где η — вязкость среды.

Неоднородность гидродинамического поля может быть обусловлена, во-первых, конвективными потоками, возникающими в результате барботажа (см. гл. 2), а во-вторых, движением каждого отдельного пузырька. Оценки показывают, что в обоих случаях величина G имеет примерно один порядок. В частности, вблизи поверхности пузырька, всплывающего при малых числах Рейнольдса (порядка единицы и меньше),

$$G \approx \frac{3}{2} \frac{U}{R}, \quad (144)$$

где U и R — соответственно скорость всплывания и радиус пузырька.

Величина адгезии сферических частиц в агрегате зависит от линейного радиуса частицы. Так, если агрегирование обусловлено только дисперсионными силами, то сила адгезии выразится формулой:

$$F_{A(1-2)} = \frac{A_{1-2}r}{12h^2}, \quad (145)$$

где $A_{1,2}$ — константа Гамакера для системы частица 1 — жидкость — частица 2; h — минимальный зазор между частицами.

Очевидно, что для осуществления избирательной флотации наряду с условием (142) должно также выполняться условие:

$$F_{A(1-2)} < -F_G. \quad (146)$$

На рис. 49, б $F_{A(1-2)}$ и F_g представлены как функции от r . Из этого рисунка видно, что условие (146) выполняется только тогда, когда радиус частиц превосходит некоторое критическое значение r_3 , что обусловлено квадратичным законом зависимости $F_g(r)$. Отсюда следует, что для достижения избирательной флотации в области малых размеров частиц необходимо использовать такие реагенты — диспергаторы, при которых величина $F_{A(1-2)}$ отрицательна либо во всей области значений r (штриховая линия 1), либо в области $r < r^{**}$ (штриховая линия 2), где r^{**} — некоторое предельное значение.

К сожалению, на практике подбор реагентов, обеспечивающих одновременное выполнение условий (142) и (146), представляет собой довольно трудную задачу. Поэтому чаще всего используют коагулянты селективного действия, с помощью которых осуществляют коагуляцию (т. е. укрупнение) частиц только одного сорта; в результате этого резко повышается их флотируемость, а следовательно, и избирательная флотация, но при этом все же степень извлечения (в соответствии с указанными выше причинами) остается низкой.

Таким образом, можно заключить, что ухудшение, а также исчезновение избирательной флотации при уменьшении размера частиц обусловлено изменением баланса действующих на частицы поверхностных и гидродинамических сил, что, в свою очередь, является следствием различий их зависимостей от радиуса частиц. Преодолеть же указанные трудности можно, только подбирая соответствующие реагенты, обеспечивающие одновременное выполнение условий (142) и (146).

6.2. МЕТОДЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ

Избирательная флокуляция флотационными реагентами.

Метод изучения агрегативной устойчивости минеральной суспензии в условиях перемешивания был предложен в работе [119]. Он основан на непрерывном измерении концентрации частиц мелкой фракции в движущемся потоке по поглощению света. Уменьшение концентрации мелких частиц при введении реагента характеризует его флокулирующее действие, а увеличение концентрации мелких частиц — пептизирующее действие. Метод позволяет выяснить направление действия различных реагентов на агрегативную устойчивость (пептизация или флокуляция), а также выявлять условия налипания мелких частиц на крупные.

Результаты такого рода исследований [119] еще раз подтверждают сходство явлений флокуляции и флотации. Так, известно, что флотация галенита и адсорбция ксантогенатов на его поверхности уменьшаются с ростом рН. Аналогичная зависимость отмечена и для флокуляции. Однако аналогия эта носит качественный характер, так как флотация галенита этилксантогенатом прекращается при рН 10,4 и амилксантогенатом — при рН 12,1, а флокуляция соответственно при рН 8,0 и 11 при концентрации ксантогенатов 25 мг/л в обоих случаях. Следовательно, флотация галенита существует в интервале рН, в котором под действием ксантогенатов флокуляции не наблюдается или даже происходит пептизация галенита.

Исследования флотации частиц галенита различной крупности показали, что при этом значении рН в условиях пептизации хорошо флотируются частицы галенита крупностью более 20 мкм, а мелкие безынерционные частицы извлекаются плохо (только в результате механического выноса). Следовательно, для процессов флокуляции и флотации требуются различ-

ные расходы собирателя, т. е. условия оптимальной флокуляции и флотации для частиц различного размера не совпадают.

При больших расходах собирателя происходят интенсивные флокуляция и флотация мелких частиц и в то же время может нарушиться селекция частиц большего размера. При малом расходе, наоборот, создаются благоприятные условия для селекции частиц обычной крупности, но не происходит флокуляции и флотации мелких частиц. Возможно, в этом и заключается одна из основных причин повышенных потерь в мелких классах при селективной флотации, поэтому требуется строгий контроль расхода собирателя.

В ряде случаев, когда применяют собиратель, избирательно закрепляющийся на одном из минералов, наблюдаются селективная флокуляция и флотация мелких частиц [119, 120].

Большие расходы собирателей в данных случаях не ухудшают разделение. Например, мелкие зерна барита селективно флокулируют и флотируются такими собирателями, как талловое масло, сульфонат и амины в области значений рН от 9 до 10. Расход собирателя составляет 0,5—1,5 мг/м², что соответствует 20—60 %-ному мономолекулярному покрытию поверхности частиц барита. Усилить флокулирующее действие сульфогидрильного собирателя можно добавками углеводов и их монохлорпроизводных [121].

Если сульфогидрильными собирателями относительно просто селективно сфлокулировать сульфидные минералы, находящиеся в смеси с оксидами металлов и несульфидными минералами, то добиться селективной флокуляции в смеси различных сульфидных минералов можно только при применении сложных реагентных режимов, включающих модификаторы и депрессоры флотации, которые в данном случае выступают в роли пептизаторов минералов.

Так, ксантогенатом удалось селективно сфлокулировать и сфлотировать галенит от сфалерита при применении в качестве депрессора — пептизатора сфалерита гексаметафосфат натрия [121]. В общем же случае довольно трудно разделить минералы со сходными поверхностно-химическими свойствами.

В ряде случаев селективная флокуляция и флотация мелких частиц достигается сочетанием основного собирателя с полимерными или высокомолекулярными флокулянтами. Селективно флотируют шламы кварца крупностью 5 мкм из железосодержащей руды жирными кислотами в сочетании с крахмалом из каковы, мукой из сорго и крахмалом из сорго при рН 6—9 [119]. При обогащении урановой руды (реагенты: натриевое мыло жирных кислот — 24 кг/т, топливное масло — 1,6 кг/т, медный купорос — 0,5 кг/т и сода — 2,5 кг/т) с добавлением флокулянта аэрофлот 300 (при расходе 0,25 кг/т) достигнуто 88 %-ное извлечение U₃O₈. Без флокулянта извлечение составило всего 10 %. Отмечается, что этот метод может быть перспективен для шламыстых руд, содержащих U, V или Mn. В качестве флокулянтов могут быть использованы: крахмал, клей, некоторые полисахариды, смола семян акации, гуаровая смола, экстракт кактуса, а также полиакриламид и другие синтетические флокулянты. Количество флокулянта должно быть достаточным для образования и сохранения флокул из шламов и в пульпе.

Извлечение барита и каолина увеличивается при флотации с добавкой анионоактивного полимерного флокулянта, а флотация тонких угольных шламов улучшается при введении небольших количеств полиакриламида. Аполярные реагенты усиливают флокулирующее действие гетерополярного

собиранья. Это свойство также используется для улучшения флотации мелких частиц.

Удалось повысить извлечение мелких частиц (при добавке к бутиловому ксантогенату эмульсии аполярных реагентов) из искусственной смеси пирита и кварца и на колчеданной медно-цинковой руде, которая является труднообогатимой из-за большого количества вторичных медных минералов и тонкого взаимопрорастания сульфидов. Более эффективными оказались добавки менее вязких масел. Применение эмульсии углеводородного масла, стабилизированной щелочными солями карбоновых кислот, обеспечивает повышение скорости флотации и конечного извлечения тонкодисперсной цементной меди в результате ее селективной флокуляции. В полупромышленных условиях было повышено на 4 % извлечение меди, а качество концентрата улучшено на 2 % [119].

В последнее время предприняты попытки применить селективную флокуляцию к большому числу типов руд [122—128]. Однако основные работы выполнены применительно к переработке глин, а также железных, фосфатных, шеелитовых и калийных руд.

Разработана технология селективной флокулярной флотации нерастворимых шламов из низкосортных калийных руд [125], которая испытана на непрерывно действующей исследовательской установке производительностью 45 кг/ч. Необходимость удаления нерастворимых шламов из руды перед флотацией минералов калия объясняется высокой поглотительной способностью шламов по отношению к аминам-собираньям, используемым при флотации калийсодержащих минералов. Схема обогащения сильвинитовой руды, содержащей 14,3 % K_2O и 5,5 % нерастворимых шламов, включает: предварительную шламовую флотацию с применением катионного флокулянта этиленгликодиацетата (70 г/т) и дизельного масла (70 г/т), основную сильвинитовую флотацию с применением реагентов MRL-201 (500 г/т), Armeen TD (115 г/т), масла (55 г/т) и гексанола (5 г/т) и перечистную сильвинитовую флотацию с применением гексанола (5 г/т). Шламовый продукт далее перемешивается с полиакриламидом (20 г/т) и свежей водой (230 кг/т), сгущается и фильтруется. В результате применения разработанной технологии флотацией отделяют 83,6 % нерастворимых в воде шламов с содержанием 16,9 % K_2O и получают готовый флотационный концентрат с содержанием 56,4 % K_2O при извлечении K_2O 74,8 %. Дальнейшая переработка (выщелачивание) позволяет получить концентрат с содержанием 60 % K_2O .

Показано, что обработка руды полиакриламидом (4 части на 1 млн.) можно селективно флокулировать водонерастворимые шламы и флотировать их катионным собираньям [125]. Сфлотированный продукт содержит 0,9 % KCl и 62,1 % нерастворимых компонентов, тогда как при обычном обесшламливании этой руды потери KCl составляют 13,4 %, а шламы содержат только 39,7 % нерастворимых компонентов.

Эффективно применение селективной флокуляции перед обратной флотацией бразильской железной руды высокой степени измельчения и с высоким содержанием фосфата. В качестве диспергаторов используют силикат натрия и гексаметафосфат натрия в щелочной среде; каустизированный крахмал применяют как селективный флокулянт гематита. Флотационные опыты с предварительной флокуляцией показали высокие результаты: получен концентрат с высоким содержанием железа, низким содержанием фосфора при высоком извлечении железа в концентрат. Проведение предварительной флокуляции позволяет повысить извлечение шеелита с 30 до 50 % без снижения качества концентрата [128]. Извлече-

ние возрастает с увеличением времени перемешивания до 60 мин, а затем незначительно падает. Высокие скорости перемешивания (1200 об/мин) благоприятны для флотации шеелита.

Скорость флотации хлопьев шеелита примерно одинакова для сфлюктурированной руды и суспензии чистых минералов (1,15 и 1,25 мин⁻¹ соответственно), что подтверждает предположение о наличии в пульпе агрегатов шеелита после предварительной скоростной агитации. При флотации сфлюктурированной пульпы отмечается отсутствие стойкой пены, характерной для флотации тонких шламов [127].

Исследовано агрегативное состояние суспензии серосульфидного продукта и его флотируемость в зависимости от содержания в жидкой фазе сульфат-ионов [129]. Установлено положительное влияние сульфат-ионов на результаты флотации; происходит пептизация гидроксидов железа и обеспечиваются условия селективной флокуляции серосульфидного материала. Показана возможность использования оборотных вод без предварительной очистки.

Наиболее распространенная последовательность операций при осуществлении селективной флокуляции включает предварительное диспергирование всех частиц и последующее селективное агрегирование зерен определенного минерала. Предложена другая последовательность операций [124, 130]: первоначально проводится малоселективная флокуляция тонких частиц, а затем — селективное диспергирование образованных флокул. После проведения малоселективной флокуляции селективное диспергирование приводит к образованию агрегатов, состоящих только из мелких частиц извлекаемого минерала. Целесообразно, наверное, проводить малоселективную флокуляцию перед основной флотацией, а селективное диспергирование — перед перемешиванием чернового концентрата. В этом случае потери тонких частиц извлекаемого минерала уменьшаются, так как они извлекаются в концентрационную ветвь схемы в виде смешанных агрегатов.

Особенно перспективно применение в качестве диспергаторов олигомеров [124, 130], обладающих в отличие от полимеров с большой молекулярной массой только диспергирующим действием. Это обусловлено тем, что размер молекул олигомеров недостаточен для перекрытия ионно-сольватных оболочек сближающихся частиц. Между тем, адсорбционно-гидратные слои, образованные олигомерами, имеют достаточно большую протяженность, чтобы препятствовать слипанию частиц.

Увеличение электростатического адсорбционно-гидратного барьера при селективной диспергации в [124, 130] предлагается осуществлять следующими способами: 1) действием реагентов модификаторов и 2) повышением растворимости соединений, образованных собирателем с поверхностными атомами решеток минералов, например при повышении температуры, понижении концентрации реагентов в водной фазе пульпы при разбавлении суспензии.

Начато изучение процессов получения и сохранения флокул оптимального размера во время интенсивного перемешивания, которое наблюдается во флотационных камерах. Максимальный диаметр флотируемой частицы и стабильной флокулы можно определить из баланса адгезионных и отрывающих сил. Размер флокул зависит от режима перемешивания [131].

В США запатентован специальный аппарат, который предназначен для разделения твердой и жидкой фаз с использованием коагуляции или флокуляции и последующей флотации образующихся флокул в условиях, при которых флокулы не разрушаются.

Избирательная флокуляция синтетическими полимерами. Флотация флокул, образованных при использовании высокомолекулярных полимеров, получила название «флотофлокуляция» [132, 133]. Этот метод эффективен при удалении небольших количеств твердых частиц из сливов сгустителей. Полимеры можно также применять для селективной флокуляции с последующей флотацией.

Полимерные флокулянты в большинстве работ рассматриваются как лиофильные коллоиды. В результате сольватации полярных групп они растворяются в воде. Молекулярная масса флокулянтов колеблется в пределах 10^{-4} — 10^7 . В зависимости от свойств функциональных групп и степени их диссоциации в растворах флокулянты подразделяются на ионогенные и неионогенные. Ионогенные флокулянты могут быть анионными, катионными и амфотерными. Конфигурация полимерных цепей в растворах определяется характером функциональных групп и ионным составом раствора. При диссоциации функциональных групп углеводородная цепь выпрямляется в результате их электростатического отталкивания и приобретает фибриллярную форму. В отсутствие электрических сил отталкивания между полимерными сегментами действуют когезионные силы Ван-дер-Ваальса, и молекула имеет глобулярную форму.

Предприняты попытки количественного описания процесса флокуляции. Хилли и Ла Мер разработали теорию флокуляции [119], используя для оценки адсорбции полимера уравнение Лэнгмюра и классическое уравнение коагуляции Смолуховского для флокуляции дисперсий, в которых связь между частицами обусловлена образованием полимерных мостиков. Из выведенного авторами уравнения следует, что максимальная флокуляция будет возможна при перекрытии полимером половины площади поверхности частиц.

Шульц [119] применил уравнение Смолуховского для оценки влияния ряда факторов на процесс флокуляции. Однако полученные им экспериментальные данные количественно отличаются от результатов теоретических расчетов.

Закрепление водорастворимых полимеров на поверхности шлам может происходить в результате: электростатического взаимодействия полимерных ионов с поверхностью частицы, несущей заряд противоположного знака; образования водородных связей, в котором участвуют атомы водорода групп $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, входящих в состав флокулянта; взаимодействия функциональных групп полимеров с ионами, находящимися на поверхности частиц с образованием труднорастворимых соединений; образования координационных связей между активными группами флокулянта и ионами металла на поверхности минералов и возникновения сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса). Часто адсорбция может протекать по смешанному механизму.

Селективная флокуляция водорастворимыми полимерами обусловлена избирательным закреплением ионов или молекул флокулянта на одном из компонентов диспергированной смеси, приводящим к образованию агрегатов частиц данного минерала, которые могут быть отделены от суспензии флотацией или другими методами. Селективность процесса при применении неспецифически адсорбирующихся полимеров можно повысить, используя реагенты-модификаторы, активирующие или подавляющие адсорбцию флокулянтов. Действие этих реагентов аналогично действию активаторов и депрессоров при пенной флотации.

Воздействие модификаторов проявляется в изменении потенциала поверхности минералов (закрепление того или иного флокулянта ухуд-

шается или улучшается), в изменении механизма адсорбции полимера, например, в результате закрепления ионов, взаимодействующих с данным полиэлектролитом; в регулировании степени ионизации флокулянта; воздействии на длину его полимерных молекул; в снижении адсорбции полимерного флокулянта за счет конкурирующего действия модификатора и во взаимодействии полимеров в случае использования нескольких флокулянтов.

В настоящее время, когда номенклатура флокулянтов невелика и еще не организовано производство синтетических флокулянтов со специфически взаимодействующими с поверхностью функциональными группами, хорошим фундаментом для разработки методов селективной флокуляции является использование результатов, достигнутых в химии поверхностных явлений применительно к флотационному обогащению.

Для достижения селективности флокуляции Рубио и Китченер предложили использовать гидрофобное взаимодействие между полимерными цепями флокулянтов и гидрофобной минеральной поверхностью [119]. Это позволяет обеспечить различия в свойствах поверхности минералов с помощью реагентов-собирателей. По мнению авторов, использование этого принципа дает простой, дешевый и широко применимый метод селективного разделения шламов. Его эффективность продемонстрирована на примере отделения хризоколлы и малахита от кварца, кальцита и доломита с помощью амилового ксантогената калия в качестве активатора минералов меди и полиэтиленоксида в качестве флокулянта.

Другим перспективным направлением повышения селективности флокуляции является синтез флокулянтов со специфически взаимодействующими с поверхностью функциональными группами. Этот подход позволяет выделить шламы медных минералов из смеси с минералами породы и из рудных шламов с помощью полиакриламида, в состав которого введена комплексообразующая группа типа глиоксаль *бис*-2-гидроксилалил. Аналогичный результат достигнут при применении ксантогенатов целлюлозы. Шламы свинцово-цинковой руды могут быть разделены при помощи крахмала с замещенным ксантогенатом.

Селективная флокуляция касситерита может быть обеспечена в результате применения модифицированного полиакриламида, содержащего комплексообразующие гидроксамовые группировки.

Из сказанного следует, что эффективность действия полимеров при селективной флокуляции определяется, с одной стороны, их свойствами (составом и степенью ионизации функциональных групп, строением и длиной полимерных цепей), а с другой стороны,— электрическими и физико-химическими свойствами поверхности твердых частиц, природой центров адсорбции. Селективность процесса снижается или нарушается в результате загрязнения поверхности минералов при их совместном измельчении, а также в результате налипания труднорастворимых продуктов гидролиза на поверхность и адсорбции ионов из водной фазы пульпы.

Необходимыми условиями осуществления селективной флокуляции являются: образование устойчивой взвеси компонента, который должен остаться диспергированным, быстрое и равномерное распределение флокулянта в суспензии и умеренная интенсивность перемешивания, не приводящая к разрушению флокул. Селективность процесса может быть достигнута варьированием продолжительности кондиционирования суспензии в присутствии флокулянта.

Для каждой конкретной системы существуют оптимальное соотношение разделяемых компонентов и верхний предел содержания твердой фазы

в пульпе. Эффективность разделения можно повысить, вводя дополнительную стадию диспергирования — флокуляцию для освобождения механически захваченных частиц. Для достижения этой цели разработана конструкция сепаратора с восходящим потоком и наклонным днищем [134]. Отмечается, что при разделении по скорости осаждения минералов, имеющих разные удельные веса, предпочтительной является флокуляция частиц более тяжелого компонента.

Селективная флокуляция может представлять интерес в качестве самостоятельного метода обогащения тонковкрапленных руд и хрупких минералов, легко переходящих в шламовые фракции. Она может быть использована, в частности, для окисленных железных и марганцевых руд, углей, барита, что обусловлено большим содержанием в них полезных компонентов [119]. Лабораторные и полупромышленные исследования, выполненные на бедной тонковкрапленной магнетито-гематитовой руде месторождения Джерадтон (Канада), показали, что использование селективной флокуляции в качестве единственного метода обогащения позволяет получить концентрат с содержанием железа 65 % при извлечении 74,6 % из руды, содержащей 25,3 % железа. Флокулянтном оксидов железа служит крахмал, а диспергатором — силикат натрия [122].

В качестве диспергаторов обычно применяют реагенты, адсорбция которых на минералах приводит к возрастанию величины отрицательного ζ -потенциала поверхности твердых частиц. Такими реагентами, как правило, являются едкий натр, аммиак, сода, известково-содовая смесь, полифосфаты, силикат натрия, сульфат натрия. В ряде работ используются органические полимерные стабилизаторы суспензий: полиакрилаты, полиметакрилаты, карбоксиметилцеллюлоза, гумат натрия или углещелочной реагент, лигносульфонаты (сульфит-целлюлозный щелок), низкомолекулярные анионные флокулянты (гипан, метас), поливинилпирролидон.

Агрегирование шламов на минерале-носителе. Сущность метода заключается в селективной флокуляции мелких частиц на вспомогательном минерале-носителе с последующей флотацией образовавшихся агрегатов [133, 135, 136].

Минерал-носитель и шламистую суспензию целесообразно сначала отдельно обработать собирателем и смешать непосредственно перед флотацией. Количество минерала-носителя может колебаться от 5 до 200 % от массы извлекаемых шламов. В случае селективного смачивания мелких частиц ценного минерала маслами или углеводородами эти реагенты добавляются в пульпу. Мелкие частицы подавляемого минерала пептизируются жидким стеклом. Зерна минерала-носителя размером менее 100—40 мкм служат дополнительными центрами флокуляции.

В работе [124] показано, что скорость налипания шламистых частиц диаметром 5—11 мкм на зерна минерала-носителя диаметром 60 мкм во много раз больше скорости слипания мелких частиц между собой. Степень флокуляции значительно повышается также в присутствии минерала-носителя. Особенно хорошие результаты по этому методу могут быть получены в том случае, когда в пенный продукт извлекаются небольшие количества ценного тонкодисперсного минерала [119]. Впервые метод применен для селективной флотации мельчайших частиц анатаза (0,5 мкм) из каолиновой глины. Для анатаза наилучшим минералом-носителем оказался кальцит.

В последнее время в качестве минерала-носителя запатентовано применение парафина [119], органических полимеров и намагниченного железа или магнетита совместно с аполярными маслами в соотношении

1 : 1 [119]. Предполагается, что эти минералы-носители легче регенерируются от мелких частиц ценного минерала для повторного их использования в процессе флотации. Перспективно применение и минерала-носителя для флотации фосфатных шламов [6] и оксидов железа из бокситовых руд, в частности, для фосфатных шламов крупностью 1 мкм, обогащение которых считалось невозможным.

В полупромышленных условиях получен 22—24 %-ный концентрат P_2O_5 без перечисток с извлечением 90—96 %. В качестве носителя применяли концентрат песковой части. С минералом-носителем флюоритом удалось извлечь 69 % Fe из бокситовой руды; при обычной флотации извлекается только 40 % Fe [119]. Обнадеживающие результаты получены при флотации ниобия из первичных шламов пирохлорсодержащих руд и сфалерита из тонковкрапленной свинцово-цинковой руды [119]. Для повышения извлечения тонких частиц вольфрамита рекомендовано применение в качестве минерала-носителя обработанных собирателем крупных частиц вольфрамита [137].

Агломерационная и аэрофлокулярная флотация. Отличие агломерационной флотации от флотации с селективной флокуляцией, когда сочетаются собиратель и эмульсия неполярного масла, состоит в том, что расходуется большое количество масла (2—7 % от массы твердого) и процесс образования флокул выделяется в самостоятельную стадию [136].

Образование флокул при большом количестве масла напоминает процесс окомкования тонких зерен материала при определенной влажности. Часто в состав флокул входят микропузырьки воздуха. При агломерационной флотации получается мелкопузырчатая пена, отличающаяся большой стабильностью и более высоким содержанием твердого по сравнению с пеной обычной флотации.

По внешнему виду процесс похож на аэрофлокулярную флотацию, однако имеются различия. В случае аэрофлокулярной флотации флокулы и аэрофлокулы образуются в присутствии длинноцепочечных собирателей, хотя применение небольших количеств аполярных масел не исключено [119]. При этом плотная пульпа вначале обрабатывается большим количеством собирателя, а затем избыток собирателя отмывается или пульпа разбавляется. При отмывках или разбавлении снимается слабо закрепленный слой собирателя с обратной ориентацией. Остающееся хемосорбционное покрытие длинноцепочечного собирателя, углеводородные радикалы которого, возможно, ассоциируют с образованием мицелл, обеспечивает максимальную гидрофобизацию поверхности, что вызывает интенсивное образование флокул и быструю их флотацию. Для сохранения флокул при флотации необходимо исключить сильное перемешивание и создать восходящий поток пульпы [119]. Так как пена сильно нагружена и менее обводнена, но в отличие от агломерационной флотации хрупка, ее нужно снимать осторожно. Аэрофлокулярная флотация идет в 3—8 раз быстрее, чем обычная. При этом количество воздуха часто рекомендуется снижать по сравнению с количеством воздуха, необходимым при обычной флотации. Для интенсификации флокулярной флотации разработана специальная флотомашинa с эжектирующим импеллером [138], которая после положительных испытаний принята к серийному производству и рекомендована к внедрению на Зырянской обогатительной фабрике.

Перспективность применения агломерационной флотации показана для медных сланцев, касситерита, шламов апатита и угольной мелочи [119].

6.3. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФЛОТАЦИЮ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ

Магнитная обработка воды, как правило, ускоряет процессы осаждения суспензий и флотацию. Однако эти явления изучены крайне мало, хотя в экономическом отношении применение магнитной обработки выгодно, так как «омагничивание воды» обходится очень дешево по сравнению со стоимостью реагентов, обычно применяемых для флокуляции и флотации.

Интересен вопрос о возможности применения магнитной флокуляции, при которой происходит депрессия магнитных минералов, без применения специальных депрессоров. При наложении постоянного магнитного поля на пульпу, находящуюся во флотационной камере, возрастают силы взаимодействия между магнитными частицами и они начинают флокулировать. Флокулы максимального размера образуются при напряженности поля 130—140 Э. Метод проверен при доводке обратной флотацией в магнитном поле оленегорских магнетитовых концентратов, доизмельченных до содержания 80—90 % частиц класса крупности 74 мкм. Достигнуто 71,8 %-ное содержание железа. Расход амина при этом снизился с 600 до 300—400 г/т. Из ферромагнитного минерала флокулы могут образовываться как после магнитной, так и реагентной обработки. Так, установлено [139], что магнитная обработка пирротина обеспечивает 30—35 %-ную степень флокуляции, а совместная обработка с реагентами 60—65 %-ную.

Обработка суспензий ультразвуком приводит в некоторых случаях к увеличению адсорбции собирателя на поверхности минеральных частиц [119] и в результате возникновения кавитации в жидкости способствует выделению воздуха из раствора. Увеличение адсорбции собирателя приводит к ускорению процессов флокуляции и флотации тонких частиц. Например, для достижения 90 %-ного извлечения ярозита и лимонита (без ультразвуковой обработки) в концентрат необходимо добавлять собиратель в количестве, соответственно, 1500 и 220 г/т, а после ультразвуковой — только 250 г/т. При этом вдвое сокращается время флотации.

Ультразвуковая обработка способствует избирательной коагуляции тонких угольных частиц, при этом выход концентрата увеличивается на 7,5 %, зольность хвостов на 13 %.

При обработке ультразвуком оптимальной частоты 20 кГц усиливается флокуляция халькопирита, галенита, сфалерита и пирротина. Длительная обработка суспензий пирита и пирротина ухудшает их флотируемость вследствие окисления выделяющимся воздухом, а флотируемость PbS и ZnS повышается, так как выделившиеся пузырьки воздуха удерживаются на поверхности. Максимальное количество воздуха выделяется при частоте 1 МГц.

Флотация шламов марганца также интенсифицируется при вибрационных воздействиях [140], при наложении которых возрастает вероятность соударения безынерционных частиц с пузырьком воздуха. Перспективно применение электрохимической обработки пульпы [141]. Так, электрохимическая обработка марганцевых шламов способствует восстановлению марганца на поверхности оксидов и снижению окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы, что значительно интенсифицирует флотируемость марганцевых минералов. Технология подготовки и флотации необесшламленных продуктов, включая процессы флокуляции илов мельче 0,02 мм и последующую их флотацию совместно с зернистыми шламами, позволяет вовлечь в переработку тонкодисперсные сливы и получить дополнительное количество концентрата.

Перспективным направлением может также оказаться гидроэлектрическая флокуляция, которая отличается от других методов селективным действием на частицы различного минералогического состава [142].

6.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ, СПОСОБСТВУЮЩИЕ УМЕНЬШЕНИЮ НЕСЕЛЕКТИВНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ВЫНОСА МЕЛКИХ ЧАСТИЦ ПУСТОЙ ПОРОДЫ

При селективной флотации мелких частиц характер пенообразования играет существенную роль. Мелкие частицы пустой породы, вынесенные с обильной и сильно обводненной пеной, значительно снижают качество концентрата. Перенос жидкой фазы в пену можно регулировать, сочетая карбоновые кислоты или оксиэтилированные спирты и кислоты [143]. Если в растворах индивидуальных реагентов перенос жидкой фазы экспоненциально возрастает с ростом их концентрации, то для смесей реагентов зависимость имеет четко выраженный минимум. Так, добавка пальмитата натрия в раствор додецилдеканата натрия снижает вынос жидкой фазы в 200 раз по сравнению с выносом из чистого раствора последнего. Аналогичные зависимости установлены для оксиэтилированных спиртов и кислот [25]. Для селективной флотации фосфатных руд оказались эффективными добавки спиртов с числом оксиэтильных групп, не превышающим шести.

Часто флотацию шламов можно проводить без вспенивателя, так как большие расходы собирателей обеспечивают небольшое пенообразование. Когда пенообразование недостаточно, вспениватель лучше подавать порционно небольшими количествами. Существенную роль играет выбор вспенивателя.

Иногда процесс флотации шламов протекает с обильным пенообразованием, особенно когда применяют собиратели, обладающие пенообразующими свойствами. В этих случаях наиболее часто проводят флотацию из разбавленной пульпы с многократной перемывкой концентрата, который также разбавляют водой. Этот прием особенно распространен при флотации угольных шламов, иногда даже рекомендуют проводить отстаивание пены в отдельных резервуарах.

Перспективным может оказаться адгезионный съем пены [119], особенно тогда, когда выход концентрата невелик. Адгезионный съем основан на селективном налипании гидрофобных частиц пены на гидрофобную цилиндрическую поверхность барабана, вращающегося в пене с определенной скоростью.

К усилению вторичной концентрации полезных минералов в пене приводят и ее орошение, а также дополнительное встряхивание [119]. В первом случае шламы пустой породы вымываются из межпузырьковых каналов струей воды. Во втором случае пена дополнительно разрушается вибрирующей пластиной, расположенной в пене.

6.5. ФЛОТАЦИОННЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ

Интенсивность флотации мелких частиц увеличивается в условиях их флокуляции и при применении тонкодисперсных пузырьков воздуха размером порядка десятков микрометров. В обоих случаях увеличивается вероятность соударения безынерционных частиц с пузырьком. Необходимо также при флотации мелких частиц уменьшить механический вынос.

В некоторых конструкциях аппаратов колонного типа осуществлен противоток воды в подпенном слое, в результате чего вымываются шламы пустой породы [144].

При применении высоких 12-метровых колонн на фабрике Mines Gaspe в Канаде [145] заметно снизились потери частиц молибдена диаметром менее 30 мкм в цикле перечисток. Повышение извлечения в высоких аппаратах, по-видимому, связано с выделением растворенного воздуха на поверхности частиц и с дальнейшим захватом активированных агрегатов крупными пузырьками, т. е. в данных условиях осуществляется коалесцентный механизм извлечения, впервые предложенный В. И. Клас-сеном [142].

Усиление коалесцентного механизма извлечения достигнуто насыщением воздухом части воды, поступающей на флотацию, или всей пульпы, а также с помощью эжектирования. Исследование различных вариантов насыщения показало преимущество такого, при котором вся пульпа предварительно насыщается под давлением 343 кПа в чане, а затем флотируется во флотационной механической машине [146].

Высокую эффективность показали колонные аппараты*, в которых эжектируемый воздух поступает в подпенный слой в виде микропузырьков диаметром 17—20 мкм, а крупные пузырьки диаметром 1—2 мм поступают обычным способом снизу через перфорированные азраторы [147]. Удельная объемная производительность такого колонного аппарата в 100 раз выше, чем механических. При коалесцентной флотации возрастает суммарное значение сечения гидродинамического захвата; увеличивается вероятность соударения и закрепления частиц на мелких пузырьках; скорость подъема активированных агрегатов определяется скоростью подъема крупных пузырьков; в пневматических аппаратах отсутствуют сильные турбулентные потоки, что способствует сохранению флокул. Поэтому скорость флотации при коалесцентном режиме безынерционных частиц возрастает в 6—10 раз [148]. Оптимальное соотношение поверхностей микропузырьков и пузырьков обычной флотационной крупности составляет 0,3—0,6 [147].

Перспективно применение экспресс-флотации для извлечения мелких частиц [149]. Процесс заключается в следующем. Пульпа насыщается микропузырьками диаметром 100 мкм в механической флотомашине при интенсивном перемешивании малого количества воздуха (80—100 л на 1 м³ пульпы). Насыщенную пульпу выпускают в сгуститель, где происходит разделение на пену и камерный продукт. Время насыщения 5 мин, время флотации 1 мин. Извлечение тонкоизмельченной железной руды Оленегорского месторождения достигает 98 %. При обычной флотации такое извлечение достигается за 10 мин.

Диспергирование воздуха на микропузырьки можно осуществить без применения мешалок поверхностными струями жидкости**. Такие машины рекомендуется применять для очистки сточных вод бумажного производства, при флотационной очистке которых в механических машинах флокулы разрушаются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глембоцкий В. А., Классен В. И. Флотационные методы обогащения. М.: Недра. 1981. 303 с.: ил.
2. Schulze H. J. Physico-chemical Elementary Process in Flotation Analysis from Point of view of Colloid Science. Amsterdam. Elsevier. 1984. 348 p.
3. Hornsby and Leja. // Surf. and Colloid Science / Ed. by E. Matievic. N. Y.: Wiley Interscience. 1982. V. 13. P. 234—313.

* А. с. 310683 СССР, МКИ³ В 03 D 1/24.

** Пат. 4226706 США, МКИ³ В 03 D 1/14.

4. *Laskowski J.* / Surf. and Colloid Science / Ed. by Matijevic. N. Y.: Wiley Interscience. 1982. V. 13. P. 315—357.
5. *Clarke Ann N., Wilson D. J.* Foam Flotation. New York, Basel.: Marcel Decker. 1983. 418 p.
6. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* Смачивающие пленки. М.: Наука. 1984. 156 с.: ил.
7. *Дерягин Б. В.* // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 4. С. 675—721.
8. *Derjaguin B. V., Dukhin S. S.* // Trans. Inst. Mine and Metal. 1960/61. V. 70, p. 5. P. 221—246.
9. *Чураев Н. В.* Коллоидн. ж., 1984. Т. 46, № 2. С. 302—313.
10. *Visser J.* // Adv. Colloid Interf. Sci. 1981. V. 15. N 2. P. 157—169.
11. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1984, 368 с.: ил.
12. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука: 1976. 328 с., ил.
13. *Духин С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка. 1976. 246 с.; ил.
14. *Fukui Y., Yuu S.* // Am. Int. Chem. Eng. 1981. N 4. P. 866—868.
15. *Matijevic E.* // Pure App. Chem. 1981. V. 53. N 11. P. 2167—2179.
16. *Barcugh E. a. o.* // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 67. N. 1. P. 1—9.
17. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулёв Н. Н.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 1. С. 92—118.
18. *Derjaguin B. V., Dukhin S. S.* // Mineral Processing. Proceedings of Thirteenth International Mineral Processing Congress, Warszawa, 1979. Amsterdam: Elsevier. 1981. P. 98—103.
19. *Derjaguin B. V., Dukhin S. S., Rulev N. N.* // Surf. and Colloid Science. N. Y. London: Wiley Inter Science. V. 14. P. 71—111.
20. *Israelashvily J. N., Pashley R. M.* // J. Colloid Interf. Sci., 1984. V. 98. P. 500.
21. *Sheludko A., Tochev B. V., Bonadiev B. I.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. V. 72. P. 2845—2851.
22. *Гольман А. М. и др.* // Флотационные системы, процессы и аппараты при переработке минерального сырья. М.: ИФЗ АН СССР. 1974. С. 58—65.
23. *Сотскова Т. З. и др.* // Химия и технология воды. 1981. Т. 3. № 5. С. 396—399.
24. *Sotmasundaren Chander P., Chari K.*— Colloid and Surfaces. 1983. V. 8. P. 121—136.
25. *Духин С. С., Рулёв Н. Н.* // Коллоидн. ж., 1983. № 6. С. 1146—1153.
26. *Духин С. С., Ярошук А. Э.* // Коллоидн. ж. 1982. Т. 44. № 5. С. 884—895.
27. *Корнильев И. Н., Зорин З. М., Чураев Н. В.* // Коллоидн. ж. 1984. Т. 46. № 5. С. 892—895.
28. *Dukhin S. S.* Internationale Tagung uber Grenzflächenaktive Stoffe. Berlin. 1975. Teil 2. S. 561—567.
29. *Духин С. С., Рулёв Н. Н.*— Коллоидн. ж. 1977. Т. 39. № 2. С. 270—275.
30. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулёв Н. Н.* // Коллоидн. ж. 1976. Т. 38. № 2. С. 251—257.
31. *Дерягин Б. В. и др.* // Коллоидн. ж. 1976. Т. 38. № 2. С. 258—264.
32. *Дерягин Б. В., Рулёв Н. Н., Духин С. С.* // Коллоидн. ж. 1977. Т. 39. № 4. С. 680—691.
33. *Духин С. С.* // Коллоидн. ж. 1983. Т. 44. № 3. С. 431.
34. *Духин С. С.*— Коллоидн. ж. 1983. Т. 45. № 2. С. 207—217.
35. *Духин С. С.*— Коллоидн. ж. 1982. Т. 44. № 5. С. 620—827.
36. *Духин С. С.* // Современная теория капиллярности. Л.: Химия. 1979. С. 101—110.
37. *Яминский В. В. и др.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Химия, 1982. 185 с.: ил.
38. *Листовничий А. В., Духин С. С., Жолковский Э. К.* // Коллоидн. ж. 1985. Т. 47. № 3. С. 517—522.
39. *Духин С. С., Листовничий А. В.* // Коллоидн. ж. 1984. Т. 46. № 6. С. 1099—1105.
40. *Рулёв Н. Н., Духин С. С., Семенов В. П.* // Коллоидн. ж. 1979. Т. 41. № 2. С. 263—271.
41. *Класен В. И.* // Водные ресурсы. 1973, № 6. С. 99—106.
42. *Сотскова Т. З., Баженов Ю. Ф., Голик Г. А.* // Химия и технология воды. 1984. Т. 6, № 4. С. 17—21.
43. *Мика Т., Фюрстенау Д.* // VII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. Л.: Механообр., 1969. Т. 2. С. 246—269.
44. *Богданов О. С., Емельянов М. Ф.* // Обогащение руд. 1970. № 1/2. С. 63—66.
45. *Богданов С. С., Емельянов М. Ф.* // Обогащение руд. 1970. № 4. С. 34—36.
46. *Sastry K. V. S., Fuerstenaу D. W.* // Trans. ASME/AIME. 1970. V. 247. N. 1. P. 46—52.
47. *Рулёв Н. Н., Дерягин Б. В., Духин С. С.* // Коллоидн. ж. 1977. Т. 39. № 2. С. 314—323.
48. *Рулёв Н. Н.* // Коллоидн. ж. 1977. Т. 39. № 1. С. 80—85.
49. *Nishimura Y., Ishii T.* // J. Chem. Eng. Sci. 1980. V. 35. N. 4. P. 1195—1204.
50. *Ishii T., Pei D. C. T.* // J. Chem. Eng. 1980. V. 58. N 1. P. 25—32.
51. *Рулёв Н. Н., Духин С. С.* // Химия и технология воды. 1980. Т. 2. № 1. С. 217—220.
52. *Гольман А. А.* Разделение и концентрирование растворенных веществ методами флотации: Итоги науки и техники (сер. Обогащение полезных ископаемых). М.: ВИНТИ. 1980. 84 с.

53. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. М., Химия. 1976. 512 с.
54. *Рулёв Н. Н.* // Коллоидн. ж. 1983. Т. 45. № 1. С. 99—107.
55. *Рулёв Н. Н., Лазаренко Е. Н., Рогов В. М.* // Коллоидн. ж. 1985. Т. 7. № 6. С. 64.
56. *Рулёв Н. Н.* // Химия и технология воды. 1985. Т. 7. № 4. С. 9—12.
57. *Богданов С. С. и др.* Теория и технология флотации руд. М.: Недра. 1980. 432 с.: ил.
58. *Бабенков Е. Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука. 1977. 355 с.: ил.
59. *Скрылев Л. Д., Ососков В. К.* // Укр. хим. ж. 1976. Т. 42. № 6. С. 587—590.
60. *Ососков В. К. и др.* // Химия и технология воды. 1981. Т. 4. № 4. С. 311—315.
61. *Рулёв Н. Н., Лещов Е. С., Назаров В. Д.* // Химия и технология воды. 1980. Т. 2. № 5. С. 395—402.
62. *Скрылев Л. Д. и др.* // Ж. прикл. химии. 1977. Т. 50, № 6. С. 1410—1412.
63. *Leach C. R. a. o.* // G. Peztrrol. Tehnol. 1980. V. 32. N 1. P. 48—58.
64. *Вейцер Ю. И., Минц Д. М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. М.: Стройиздат. 1980. 191 с.: ил.
65. *Резник В. Ф., Зубрева Н. П., Боровникова Л. Н.* // Физико-химические методы очистки сточных вод. М.: Наука. 1975. С. 89—93.
66. *Соколов В. П. и др.* // Химия и техн. топлив и масел. 1981. № 3. С. 57—58.
67. *Скрылев Л. Д., Ососков В. К.* // Укр. хим. ж. 1978. Т. 44. С. 212—214.
68. *Коваленко В. С., Скрипник В. Н., Яковлева Е. А.* Судовые энерг. устан. 1979. № 9. С. 165—167.
69. *Скрылев Л. Д., Ососков В. К.* // Хим. технология. 1977. № 1. С. 50—51.
70. *Сайто Т. и др.* // Осака коге гидзюцу сикэпое пихо. 1974. Т. 25. № 1. С. 54—60. пер. ВЦП-Ц-50153.
71. *Перевалов В. Г., Алексеева В. А.* Очистка сточных вод нефтепромыслов. М.: Недра. 1969. 224 с.: ил.
72. *Angelidon Ch. a. o.* // Ind. and Eng. Chem. Progr. Des and Develop. 1977. V. 164. P. 436—441.
73. *Брусельницкая Ю. М.* Судовые устройства для очистки трюмпобалластных вод от нефтепродуктов. М.: Судостроение. 1966. 202 с.: ил.
74. *Скрылев Л. Д., Почтаренко А. М.* // Ж. прикл. химии. 1976. Т. 6. № 49. С. 1381—1385.
75. *Скрылев Л. Д., Ососков В. К.* // Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол. 1978. Т. 21. № 12. С. 1731—1783.
76. *Мацнев А. И.* Очистка сточных вод флотацией. Киев: Будівельник. 1976. 132 с.: ил.
77. *Мещеряков Н. Ф.* Флотационные машины. М.: Недра, 1972. 250 с.: ил.
78. *Караваев И. И., Резник Н. Ф.* Флотационная очистка сточных вод от нефтепродуктов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1966. 87 с.: ил.
79. *Мамаков А. А.* Современное состояние и перспективы применения электролитической флотации веществ. Ч. 2. Кишинев: Штинца, 1975. 183 с.: ил.
80. *Лейбковский М. Г., Ушаков Л. Д.* Современное оборудование для флотационной очистки воды. Обзорная информация. М.: ЦИНТИхимнефтемаш. 1978. 21 с.: ил.
81. *Стахов Е. А.* Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983, 263 с.: ил.
82. *Коваленко В. Ф., Скрипник В. Н., Яковлев Е. А.* // Судовые энерг. устан. 1979. № 19. С. 165—167.
83. *Formanec V.* Le Genie chimique applique au traitement des eaux residuaires industrielles. Les techniques de flotation en epuration des eaux — Trib. CEBEDEAU. 1976. V. 29, 389. P. 146—159.
84. *Синев О. П., Мацнев А. И., Игнатенко А. П.* Расширение и реконструкция очистных сооружений. Киев: Будівельник, 1981. 44 с.: ил.
85. *Матов Б. М.* Электрофлотация. Новое в очистке жидкостей. Кишинев: Картя Молдовеняскэ. 1971. 184 с.: ил.
86. *Рогов В. М.* Применение электрокоагуляции-флотации для очистки сточных вод, содержащих высокодисперсные загрязнения. Новочеркасск: Книжное изд-во, 1973. 126 с.: ил.
87. *Гольман А. М., Крайзман М. А.* // Совершенствование флотации руд и растворенных веществ. М.: Наука, 1976. С. 92—103.
88. *Анопольский В. Н., Рогов В. М., Давидюк Ю. В.* // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 5. С. 528—532.
89. *Когановский А. М., Клименко Н. А.* Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка. 1974. 159 с.: ил.
90. *Лукиных Н. А., Липман Б. Л., Криштул В. П.* Методы доочистки сточных вод. 2-е изд. М.: Стройиздат. 1978. 156 с.: ил.
91. *Лукиных Н. А., Луценко Г. Н., Цветкова А. И.* Очистка сточных вод механизированных прачечных. М.: Стройиздат. 1982. 65 с.: ил.
92. *Скрылев Л. Д., Ососков В. К.* // Химия и технология воды. 1981. Т. 3, № 2. С. 122—128.
93. *Ласков Ю. М., Воронов Ю. В., Калищун В. И.* Примеры расчетов канализационных сооружений. М.: Высшая школа. 1981. 232 с.: ил.

94. *Перевалов В. Г., Алексеева В. А.* Очистка сточных вод нефтепромыслов. М.: Недра. 1969. 224 с.: ил.
95. *Degner V. R., Winter M. K.* // AIChE Symp. Sec. 1979. V. 75. N 190. P. 119—133.
96. *Пушкарев В. В., Южаинов А. Г., Мэн С. К.* Очистка маслосодержащих сточных вод. М., Металлургия, 1980. 200 с.: ил.
97. *Мацнев А. И., Синев О. П., Рогов В. М., Потапенко П. П.* // Труды ин-та Ленгипроводхоз. Л., 1972. Вып. 1. С. 34—36.
98. *Перепелкин К. Е., Матвеев В. С.* Газовые эмульсии. // Л.: Химия. 1979. 200 с.: ил.
99. *Николадзе Г. И.* Водоснабжение. 2-е изд. М.: Стройиздат. 1979. 238 с.: ил.
100. *Демин И. И., Корнеев Н. А.* / Жил. и коммун. хоз-во. 1978. № 11. С. 32—33.
101. *Zabel T.* // Int. Water Supply assoc. 12-th Congr. Kyoto. 1978. F1 — F16.
102. *Breda B.* // Hydrographica. 1978. V. 5. N 2. P. 7—15.
103. *Шоимов Ш.* // Вопросы гидравлики и водоснабжения. Сборник трудов МИСИ. М., 1976. № 148. С. 113—117.
104. *Vratby J., Marais G. V. R.* // Filtr. and Separ. 1974. V. 11. N 6. P. 614—622.
105. *Печников В. Г., Фроц В. Н., Хайлов Е. Г.* // Сб. трудов Москов. инж.-строит. ин-та, 1980. № 174. С. 183—186.
106. *Gehr R., Henry J. G.* // Progr. Water Technol. 1980. V. 12. N 6. P. 1—21.
107. *Лихачев Н. И. и др.* Канализация населенных мест и промышленных предприятий. 2-е изд. М.: Стройиздат. 1981. 639 с.: ил.
108. *Рогов В. М., Синев О. П., Шматько Е. М.* // Оздоровление сред электрообработкой. Межвуз. темат. сб. трудов № 3. Л.: ЛИСИ. 1976. С. 81—89.
109. *Рогов В. М., Шматько Е. М.* // Комплексное использование и охрана водных ресурсов. Экспресс-информация. М.: ЦБНТИ Минводхоза СССР. 1979. Сер. 4. Вып. 5. С. 3—6.
110. *Вознюк С. Т. и др.* // Новые методы и сооружения для водоотведения и очистки сточных вод. Межвуз. темат. сб. трудов. Л.: ЛИСИ. 1979. С. 115—120.
111. *Бондарев А. А., Янченко К. С.* // Труды ин-та ВНИИ «ВОДГЕО». М. 1981. С. 3—10.
112. *Лукиных Н. А., Липман Б. Л., Терентьева Н. А.* // Современные методы и сооружения по очистке городских сточных вод. Научные труды. М.: АКХ им. К. Д. Памфилова. 1979. Вып. 164. С. 3—19.
113. *Vratby J., Marais G. V. R.* // Progr. Water Technol. 1977. V. 9. N 2. P. 311—322.
114. *Яковлев С. В. и др.* // Основные направления развития водоотведения, очистки сточных вод и обработки осадка. Тезисы Всесоюз. научно-технической конференции. Харьков. 1982. С. 376—379.
115. *Вайнштейн Ю. Б., Кузнецова Е. М., Монгайт Л. И.* // Там же. С. 405—409.
116. *Бондарев А. А., Пирогов Л. Г.* Сооружения и технологические процессы механической и биологической очистки промышленных сточных вод. Труды ин-та ВНИИ «ВОДГЕО» М.: 1981. С. 114—118.
117. *Козинцева Т. Н. и др.* // Совершенствование процессов очистки прир. и сточ. вод. М. 1979. С. 116—122.
118. *Arp P. A., Mason S. G.* // J. Colloid. Interface Sci. 1977. V. 61. N 1. P. 44—54.
119. *Самыгин В. Д., Шифрина Э. Д.* // Итоги науки и техники. Серия Обогащение полезных ископаемых. М.: ВИНТИ АН СССР, 1969. С. 3—34.
120. *Clement M., Surmatz H.* // Z. Erzbergbau und Metallhutt. Wes. 1967. B. 20. N 11. S. 512—522. (РЖ Горн. дело 1968, 5Д127).
121. *Самыгин В. Д., Лившиц А. К., Алимова Р. Э.* // Цветная металлургия. 1971. № 20. С. 18—21.
122. *Самыгин В. Д., Барский Л. А., Ангелова С. М.* // Коллоидн. ж. 1968. № 4. С. 581—587.
123. *Banks A. F.* Selective flocculation-flotation of slimes from sylvinitic ores. Fine Particles Process. Proc. Int. Symp. Las Vegas, Nev. N. Y. 1980. P. 1104—1111.
124. *Богданов О. С., Максимов И. И., Строжденова Л. А.* // Обогащ. руд. 1981. № 2. С. 10—13.
125. *Тетерина Н. Н., Голова В. Н.* // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 7. С. 1556—1660.
126. *Thompson P., Huiatt I. L.* // Rept. Invest., Bur. Mines. U. S. Dep. Inter. 1981. N 8516. P. 21.
127. *Warren L. T.* Shear flocculation Chem. Technol. 1981. V. 11. N 3. P. 180—185.
128. *Koh P. T., Warren L. T.* Flotation of an ultrafine scheelite ore and the effect of shear-flocculation. XIII-th Int. Miner. Proc. Congr., Warszawa, 1979, Prepr. Pap. Warszawa. 1979. VI. I. P. 229—256.
129. *Яковлев В. В., Щербаков В. А., Манцевич М. М.* // Цветные металлы. 1981. № 3.
130. *Bogdanov O. S., Maksimov I. I., Otrozhdenova L. A.* Dispersion and selective flocculation of mineral particless in flotation. 14th Int. Miner. Process Congr. World wide Ind. Appl. Miner. Process Technol., Toronto, Oct. 17—23. 1982. Prepr. Sess 4, S. L., s. a. 8/1—8/13.
131. *Tsurui M., Tokamori T.* Experimental Studies of Floc Formation in the High Shear Field-Fundamental studies on the process of floc formation (4th Reports).

132. Хавский Н. Н., Токарева В. Д., Ковалева И. И. // Научн. труды Моск. ин-т стали и сплавов. 1980. № 124. С. 51—56.
133. Unlig Dieter. Flotationsverfahren für feine und funste Körnumgen Nene Berg bautechnik. 1984. В. 14. N 1. P. 30—35.
134. Friend J. P., Iskra J., Kitchener J. A. // Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C. 1973. V. 82. N 805. P. 233—236.
135. Somasundaran P. Process Proc. Int. Symp., Las Vegas. 1980, New York, 1980. P. 1112—1128.
136. Тихонов С. А., Бабушкина Н. А., Попова Р. М. // Теор. основы и контроль процессов флотации. М.: Наука. 1980. С. 34—38.
137. Weibai Hu., Dianzuo Wang, Huaai lin. Flotation of woleranute slime practice and technological innovation. 14th Int. Miner. Process. Congr. World wide Ind. Appl. Miner. Process Technol., Toronto, Oct. 17—23, 1982, Prepr. Sess. 4 S. L., s. a. 10/1—10/14.
138. Мамлеев К. А. // Комплексн. перераб. руд. цветн. мет. Алма-Ата. 1980. С. 16—20.
139. Чепелев М. И. // Обогащение руд. 1979. № 2. С. 27—29.
140. Томов Т. Г., Краснов Г. Д. // Технология переработки труднообогатимых руд. М.: Недра. 1980. С. 10—18.
141. Харламов В. С., Граблев С. А., Татарин Ф. Г. // Теория и практ. металлургии марганца. М.: Металлургия. 1980. С. 86—91.
142. Богданов О. С. и др. Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука. 1983. 264 с.: ил.
143. Алейников Н. А., Марчевская В. И. // Теоретические основы и контроль процессов флотации. М., Наука, 1980. 160—167.
144. Boutin P., Whecler D. A. Column Flotation a nes technique, Austral. Mining. 1967. V. 59. N 4. P. 18—19. ЭИ ОПИ, 1067, № 34.
145. Coffin Vernon L. Column flotation at Gaspe. 14th Int. Miner. Process. Congr. World wide Ind. Appl. Miner. Process Technol., Toronto, Oct. 17—23, 1982, Prepr. Sess. 7—8, S. L., s. a. 21/1—21/19.
146. Shimoizaka Iunzo, Matsuoka Isao. Applicability of air-dissolved flotation for separation. 14th Int. Miner. Process. Congr. World wide Ind. Appl. Miner. Process Technol., Toronto, Oct. 17—23, Prepr. Sess., S. L., s. a. 11/1—11/15.
147. Nebera V. P., Rebrikov D. N., Kuz'min V. I. Flotation of secondary mined lead-zinc ores in column machines. 14th Int. Miner. Process Congr., World wide Ind. Appl. Miner. Process Technol., Toronto, Oct. 17—23, 1982, Prepr. Sess. 4, S. L., s. a. 13/1—13/11.
148. Самыгин В. Д., Чертилин Б. С., Ембаев И. А. // Коллоидн. ж. 1980. № 5. С. 898—905.
149. Петровиц А. А. // Цветные металлы. 1981. № 10. С. 109.

Производственное издание

ИБ № 1858

*Борис Владимирович Дерягин,
Станислав Самуилович Духин,
Николай Николаевич Рулев*

Сдано в наб. 11.03.86. Подп. к печ. 14.08.86.
Т-14794. Формат бумаги 70×100 1/16.
Бумага офсетная № 2. Гарнитура литературная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,03.
Усл. кр.-отт. 18,38. Уч.-изд. л. 9,56.
Тираж 5200 экз.
Зак. 88. Цена 50 к.
Изд. № 2917.

**МИКРОФЛОТАЦИЯ:
ВОДОЧИСТКА,
ОБОГАЩЕНИЕ**

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромывнка, 21, корп. 2.

Редактор Л. В. Швыркова
Художник Е. В. Бекетов
Художественный редактор Н. В. Носов
Технический редактор В. М. Скитина
Корректор Т. С. Васина

Ленинградская типография № 2 головное
предприятие ордена Трудового Красного
Знамени Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгения Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский
проспект, 29.

50 коп.



Б.В.Дерягин, С.С.Духин, Н.Н.Рулев

МИКРОФЛОТАЦИЯ

В книге на основе современных представлений коллоидной химии процесс флотационного извлечения мелких частиц рассмотрен как ортокINETическая гетерокоагуляция.

Авторами обоснована эффективность использования пузырьков малых размеров при флотации мелких частиц.

Рассмотрены пути интенсификации водоочистки и селективной флотации.

Большое внимание уделено технологии микрофлотации, флотационным аппаратам для очистки воды и извлечения ценных минералов высокой степени дисперсности.



«ХИМИЯ»

