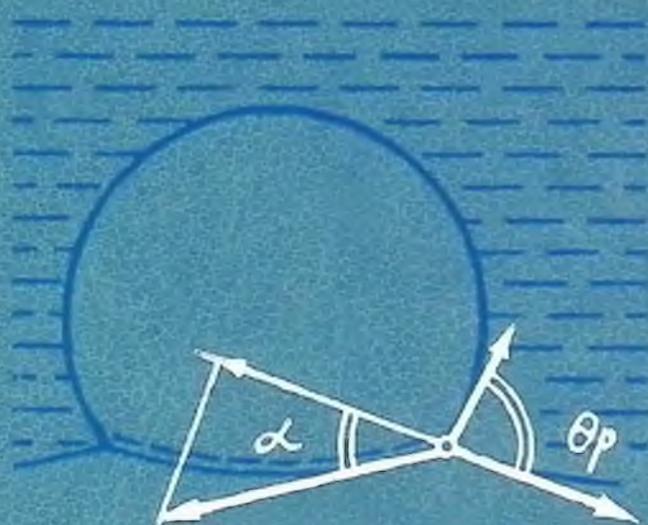


МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ флотационного процесса



622.765 48868

И-54

Методы исследования
вакци флотацион-
ной культуры

Книга должна быть возвращена не
позже указанного здесь срока

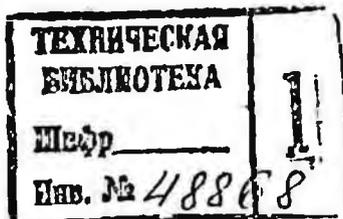
Количество предыдущих выдач _____

1646-1986

2005.

622.765
М-54

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ флотационного процесса



МОСКВА „НЕДРА“ 1990

ББК 33.4
М 54
УДК 622.765.001.5

Авторы:

*В. И. Мелик-Гайказян, А. А. Абрамов, Ю. Б. Рубинштейн,
В. М. Авдохин, П. М. Соложенкин*

Методы исследования флотационного процесса/В. И. Мелик-Гайказян, А. А. Абрамов, Ю. Б. Рубинштейн и др.— М.: Недра, 1990.— 301 с.: ил.
ISBN 5—247—00737—9

Изложены основные методы исследования процесса флотации: проведения флотационных опытов; оценки смачиваемости твердой поверхности; измерения поверхностного натяжения на границе жидкость—газ; изучения состава и свойств адсорбционных слоев и неравновесных состояний в пленках флотационных реагентов на межфазных границах, электрохимических и электрофизических свойств минералов. Описаны кинетические методы исследования процесса, методы исследования гидродинамических и аэрационных характеристик флотационных машин, математические методы планирования эксперимента и обработки его результатов. Приведены примеры результатов, получаемых с помощью каждой из описанных методик.

М $\frac{2504000000-084}{043(01)-90}$ 313—90

ББК 33.4

ISBN 5—247—00737—9

© Коллектив авторов, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методы исследования флотационного процесса исторически создавались для выяснения правильности возникавших представлений о механизмах процесса и связанных с ним явлений, происходящих под влиянием реагентов на поверхности минеральных частиц, на поверхности пузырьков и у периметра контакта между ними, для решения главным образом прикладной задачи — создания научных основ подбора оптимальных реагентов. С начала века это стимулировалось необычайными успехами флотации как нового эффективного и универсального способа обогащения полезных ископаемых, открывшего пути получения богатых концентратов из руд, использование которых ранее было невозможным, а также из скопившихся отвалов гравитационных фабрик.

Процесс весьма интенсивно исследовался изобретателями, технологами, конструкторами и исследователями самого различного профиля и уровня. Благодаря их работам был выявлен большой объем сведений, зависимостей, операций и методов, многократно проверенных и весьма полезных для технологии процесса, его познания и развития. Однако с позиции сегодняшнего дня нельзя не признать, что многие положения теории пенной флотации все еще остаются дискуссионными, управление процессом еще не автоматизировано и не на все вопросы практики теория может дать однозначные и четкие ответы. Это в значительной мере обусловлено еще и тем, что задачи, которые стоят перед современной теорией флотации, непрерывно усложняются вследствие вовлечения в переработку все более бедных, тонковкрапленных и сложных руд при одновременном росте требований к качеству концентратов и из-за необходимости применения безотходной технологии.

Дискуссионность отдельных положений теории пенной флотации является следствием их недостаточной экспериментальной обоснованности. Это может быть обусловлено различными причинами, например, несоответствием между выбранной методикой измерений характеристики изучаемого явления и моделью механизма его влияния на процесс флотации, недостаточной точностью проводимых измерений, а также следствием трактовки полученных результатов на основе внешне весьма наглядных, но ошибочных концепций. Избежать ошибок при формировании представлений о процессе пенной флотации и отдельных его деталей можно различными путями и, прежде всего, соотнося полученные результаты с принципами, правилами и количественными уравнениями физики и химии. Этот

путь оправдал себя при исследовании процессов, протекающих на двухфазной границе твердое — жидкость.

Необходимо особо подчеркнуть, что наибольшее число ошибочных концепций было привнесено в работы по флотации при исследовании процессов, протекающих на трехфазной границе пузырек — жидкость — твердое и на границе раздела пузырек — пульпа, без учета уравнений капиллярной физики. Хотя применение этих уравнений в отдельных работах в 30-х годах и привело к фундаментальным выводам, тем не менее в дальнейшем ими снова стали пренебрегать, что немедленно отразилось на уровне получаемых результатов. В связи с этим представляется рациональным уделить внимание некоторым уравнениям капиллярной физики и производным от них и собрать их воедино в самом начале монографии. Кроме того, эти соотношения позволяют сформулировать правила, руководствуясь которыми можно практически безошибочно создавать методики измерений, моделирующие условия, реализуемые при пенной флотации, рассчитывать различные модели, соответствующие предельному случаю флотации, и правильно трактовать результаты наблюдений.

Один из критериев правильности получаемых результатов и сделанных обобщений — их полная приложимость к решению соответствующих задач практики флотации. Поэтому в предлагаемой монографии, первой, посвященной методам исследования, авторы изложили лишь те методы, которыми пользовались и которые позволили им решить отдельные дискуссионные вопросы, представляющие научный и практический интерес. Для иллюстрации действенности каждого описанного метода приведены примеры результатов, полученных с их помощью.

При разработке новых методов авторы стремились к тому, чтобы искомые величины измерялись в условиях, моделирующих по возможности те, которые реализуются при флотации. Уделено внимание тому, чтобы в опытах учитывались специфические особенности исследуемых реагентов, а обсуждение результатов базировалось только на обоснованных представлениях.

Авторы будут благодарны всем лицам за их деловые критические замечания и предложения, которые будут учтены с целью дальнейшего совершенствования используемых методик, рекомендованных читателям.

Авторами монографии написаны следующие разделы: 1—3 и 4.1—4.3 — В. И. Мелик-Гайказяном; 5 — А. А. Абрамовым; 8—10 — Ю. Б. Рубинштейном; 6.4 и 7 — В. М. Авдохиным; 6.1—6.3 — П. М. Соложенкиным. Разд. 4.4 написан Н. С. Беловой.

1. ОСНОВЫ РАЗВИТИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ФЛОТАЦИИ

Обилие представлений о механизме пенной флотации и связанных с ней явлений и процессов обусловлено, во-первых, их сложностью; во-вторых, слабой обоснованностью выдвигаемых концепций, иногда весьма простых и наглядных, но ошибочных; в-третьих, отсутствием количественных теорий, адекватных рассматриваемым процессам и явлениям, и, в-четвертых, недостатками использованных методов исследования.

Очевидно, что последнее является основным для данной монографии. В связи с этим к утверждению, что «критерием теории является эксперимент», рационально добавить — хороший эксперимент, выполненный в оптимальных, теоретически рассчитанных условиях для получения однозначного ответа на поставленный вопрос.

1.1. Влияние погрешностей в представлениях о процессе на развитие малоэффективных методов его исследования

Быстрое распространение процесса флотации и просматривающиеся перспективы его кардинального влияния на развитие цветной металлургии привлекли к нему внимание научной общественности. Так, уже в 1905 г. в Лондоне на заседании Фарадеевского общества Дж. Свинберном, Г. Рудорфом и А. Гантингтоном были сделаны два сообщения о кислотном процессе Поттера — Дельпрата, разработанном в 1902 г. и применявшемся в Австралии. Обсуждались, в частности, и причины закрепления частиц на пузырьках. Рассматривалось две возможности. Первая состояла в том, что частицы притягиваются к пузырькам и удерживаются на них в результате кулоновского притяжения их противоположно заряженных поверхностей. Вторая — в том, что удерживание происходит в результате действия сил поверхностного натяжения, т. е. так же, как и в случае пленочной флотации частиц на плоской поверхности воды. Необходимо отметить, что уже в этих первых работах предпочтение отдавалось второму представлению, поскольку справедливо полагалось, что в проводящей кислой среде электростатические взаимодействия не могут играть заметной роли.

На протяжении всей истории флотации электростатические представления sporadически возникали в разных вариантах. Имеются приверженцы у них и сейчас. Они публикуют боль-

шое число статей, но практического приложения эти представления в обычной флотации, по-видимому, еще не нашли [1]. В связи с этим, учитывая популярность электростатической теории, рассмотрим ее ниже в отдельном разделе.

По-видимому, первым и наиболее широким обобщением работ в области флотации явилась весьма известная в свое время книга Т. Дж. Гувера «Обогащение руд флотацией», выдержавшая с 1912 по 1916 гг. три издания и насчитывающая в библиографии более тысячи источников. В ней, наряду с описанием взятых патентов, тяжб по ним, использовавшихся машин и технологий, рассмотрены также господствовавшие тогда взгляды на процесс флотации, использовавшиеся методы его исследования и испытания руд на обогатимость.

В качестве фундаментального принципа флотации был отмечен «параллелизм» между гидрофобностью поверхности частиц и их флотируемостью. Кроме того, была сделана попытка объяснить механизм закрепления частиц на пузырьках на основе широко известного и легко демонстрируемого явления пленочной флотации. Приводилось следующее рассуждение. Если плоская поверхность воды, окружающая плавающую на ней частицу, плавно загнется со всех сторон вверх и замкнется над частицей, то образуется полость в виде пузырька с прилипшей к нему снизу частицей. О простоте и убедительности этого объяснения можно судить по тому, что оно использовалось в монографиях 30-х и даже 50-х годов для подтверждения развиваемых в них положений о важности явления гистерезиса смачивания при пенной флотации.

Такое объяснение, незаметно отождествляющее явление пленочной флотации с пенной, было очень удобным, ибо позволяло на законных основаниях применить к пенной флотации весь накопленный богатый опыт (методики, количественные соотношения, принципы и т. д.), полученный при исследовании более простой пленочной флотации. При этом практически игнорировались известные уже тогда существенные различия между этими родственными процессами: значительно большая крупность частиц, которые в принципе могут извлекаться при пленочной флотации, по сравнению с пенной; пагубное влияние пенообразователей на пленочную флотацию и положительное на пенную и т. д. Но самое главное заключалось в том, что жизненно важное для пленочной флотации явление гистерезиса смачивания было априорно распространено и на пенную флотацию. Руководствуясь этим, как бы на научной основе, трактовали результаты различных наблюдений и создавали методики, по которым многие годы с малым успехом формально подбирали реагенты для практики пенной флотации. Ниже на конкретных примерах еще коснемся пагубных последствий этой простой и наглядной схемы.

Существенным толчком в развитии теоретических представлений о флотации явилась широко известная фундаментальная работа И. Лэнгмюра*, позволившая установить вытянутую форму гетерополярных молекул (например, алифатического ряда), изучить строение и свойства образуемых ими адсорбционных слоев на поверхности воды и, что особенно важно для флотации, показать возможность гидрофобизации поверхности твердого тела при переносе на нее ориентированного монослоя с поверхности воды по методике, разработанной им совместно с К. Блоджетт.

Нанесение второго слоя с гидрофилизирующей поверхностью ориентацией оказалось весьма полезным для объяснения явления «перемасливания», т. е. «отравления» флотации частиц избытком реагента с гетерополярными молекулами. Результаты работ И. Лэнгмюра привлекали внимание исследователей в области флотации.

Первыми, по-видимому, были А. Таггарт и А. Годэн [2], которые, используя несколько видоизмененную методику И. Лэнгмюра, установили корреляцию между флотационным действием различных реагентов и величиной $\Delta\sigma$, равной разности между значениями поверхностных натяжений σ , измеренных динамическим и статическим методами на поверхности воды, покрытой пленкой из этих реагентов. Они установили, что крупность флотируемых частиц, качество концентрата и хвостов флотации зависят от $\Delta\sigma$. Однако, рассматривая пенную флотацию как вариант пленочной, они не смогли правильно объяснить наблюдаемое ими явление и лишь констатировали результат, полученный экспериментально.

Действительно, в то время различия в условиях закрепления частиц на плоской поверхности воды и на пузырьке еще не были четко определены, но и позже, когда это было сделано, ничего не изменилось в их представлениях. Теория им оказалась не нужна. Взяла верх магическая сила хорошо усвоенной ранее схемы, изложенной в книге Т. Дж. Гувера, и они топались от развития открытого ими же перспективного пути подбора аполярных реагентов.

1.2. Электростатическая «теория» флотации и ее недостатки

Автором этой теории считается Дж. М. Кэллоу, выдвинувший ее в 1915 г. в своем докладе на заседании Американского общества горных инженеров [1]. Полезно заметить, что тогда же он впервые описал свою пневматическую флотационную машину с наклонным пористым дном, которая оказалась столь совер-

* Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids./J. Am. Chem. Soc. 1917. — v. 39, No. 9, p. 1848—1906.

шенна и проста, что до сих пор без изменений приводится во всех справочниках по обогащению руд.

Сущность флотационной теории Дж. М. Кэллоу сводится к тому, что имеется «параллелизм между определенными электростатическими характеристиками и флотационными свойствами руд». Поскольку поверхность пузырьков в воде заряжена отрицательно, то прилипать к ней и флотироваться могут только частицы с положительно заряженной поверхностью, а с отрицательно заряженной не могут. Широкие электрофоретические исследования показали, что легко флотируемые частицы сульфидов заряжены положительно, а частицы породы — отрицательно.

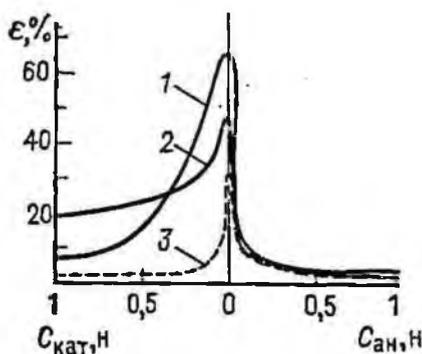
Некоторые жильные породы оказались, однако, с положительными зарядами и «с ними трудно было иметь дело, поскольку они проявляли тенденцию извлекаться в пену». Другой пример — «окись свинца, поверхность которой поначалу отрицательна или нейтральна, приобретает положительный заряд, если ее сульфидизировать». Было также замечено, что крайне малые добавки электроотрицательных коллоидов, таких как сапонин или танин, пагубны для флотации частиц, тогда как красное Конго или метиленовая синь, будучи электроположительными коллоидами, флотации не мешают, а иногда влияют на нее благотворно. Очевидно, что приведенных экспериментальных данных достаточно, чтобы признать, что Дж. М. Кэллоу мог считать свою теорию хорошо обоснованной.

Вследствие наглядности и кажущейся экспериментальной обоснованности электростатическая теория флотации получила в свое время широкое признание [1, 3], хотя с самого начала многие исследователи подвергали сомнению ее справедливость, полагая, что в электропроводящей водной среде кулоновское взаимодействие поверхностных зарядов пузырьков и частиц не может быть заметным и потому не играет определяющей роли при флотации.

Исторически первым экспериментально обоснованным и наглядным возражением против этой теории явились результаты опытов Д. Л. Талмуда и Н. М. Лубмана [3] по флотации порошков иодистого серебра, кальцита или барита изоамиловым спиртом в чистой воде и растворах, содержащих избыток либо катионов, либо анионов флотируемой соли. Опыты показали, что с ростом концентрации этих ионов флотируемость кристаллов резко падала (рис. 1.1).

Согласно классическим работам А. Лоттермозера [3], избыток ионов одного сорта приводит к частичной достройке решетки и заряданию поверхности кристалла знаком адсорбируемого иона. Меняя таким образом концентрацию и вид ионов, можно непрерывно изменять заряд твердой поверхности от положительного к отрицательному и оценивать его влияние на

Рис. 1.1, Зависимость извлечения ϵ при флотации кристаллов солей йодистого серебра (1), кальцита (2) и барита (3) от заряда их поверхности, создаваемого избыточной концентрацией $C_{ан}$, $C_{кат}$ анионов и катионов, входящих в кристаллическую решетку (по данным Д. Л. Талмуда и Н. М. Лубмана, 1930 г.)



флотирiuеmость частиц. В связи с этим из опытов Д. Л. Талмуда и Н. М. Лубмана однозначно следует, что зарядание поверхности как отрицательным, так и положительным зарядом (противоречие с постулатом Дж. М. Кэллоу) подавляет флотацию. Нельзя, однако, не признать, что из рис. 1.1 следует, что в некоторых случаях подавляющее действие катионов несколько слабее, чем анионов.

Другим экспериментально обоснованным и более весомым возражением против электростатической теории флотации можно считать работу Б. Н. Кабанова и А. Н. Фрумкина [2], открывшую возможность количественной оценки сил, действующих между пузырьком и прилипшей к нему подложкой или частицей, и показавшую, что электростатические взаимодействия при этом не играют заметной роли даже в случае пузырьков, закрепленных на заряженных подложках.

С 1959 г. началась публикация серии теоретических статей, обобщенных в работе [4], в которых рассматривается некоторая разновидность электростатической теории флотации. К сожалению, публикации Д. Л. Талмуда, А. Н. Фрумкина и их сотрудников в работе [4] полностью игнорируются.

Вероятно, одним из способов оценки разработанности тех или иных представлений может быть их применение к объяснению данных практики флотации. В виде обратной связи это подтвердит рациональность этих представлений. Рассмотрим следующие положения, вытекающие из практики.

1. Промышленная флотация кристаллов водорастворимых солей из их насыщенных электропроводящих растворов не может быть объяснена с позиций теории Дж. М. Кэллоу, т. е. флотация может протекать и без электростатических взаимодействий между поверхностью частиц и пузырьков.

2. Резкая интенсификация флотации частиц каменного угля, серы, молибдена и искусственно гидрофобизированных частиц других минералов малыми добавками в процесс керосина вряд ли может быть обусловлена тем, что керосин изменяет заряд поверхности частиц или пузырьков.

3. Из электростатических представлений совершенно не просматривается положительная роль, которую играют реагенты, широко используемые при флотации, и неясны свойства, которыми должны обладать реагенты, оптимальные для решения конкретных задач, например повышения крупности флотируемых частиц.

По-видимому, не вызывает сомнения, что электростатические представления [1] пока еще мало полезны для практики флотации руд. Однако, обилие литературы, освещающей ее теоретические успехи, вынуждает рассмотреть также результаты прецизионных экспериментов для проверки справедливости альтернативной точки зрения.

1.3. Приложение уравнений капиллярной физики к развитию эффективных методов исследования процесса флотации и его контроля

Применение фундаментальных уравнений капиллярной физики (первый закон капиллярности, второй закон капиллярности, уравнение Лапласа [2, 5]), а также уравнений, выведенных на их основе, позволяет подойти к рассмотрению процесса закрепления частиц на пузырьке и механизма действия реагентов на поверхности пузырьков в пульпе и у трехфазной границы раздела жидкости — газ — твердое тело на количественной основе, выявить ряд важных явлений, правил и закономерностей, проявляющихся в динамических условиях пенной флотации, а также развить новые методы исследования и контроля этого процесса.

Первый закон капиллярности устанавливает зависимость между поверхностным натяжением σ , кривизной поверхности и капиллярным давлением P_k , создаваемым этой поверхностью:

$$P_k = \sigma (1/R_1 + 1/R_2), \quad (1.1)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности.

Для определения значений R_1 и R_2 в заданной точке O на искривленной поверхности M (рис. 1.2, *a*) восстанавливают нормаль ON . Затем поверхность M пересекают плоскостью Π_1 , содержащей нормаль ON . Радиус R_1 равен радиусу окружности, совпадающей в точке O и в ее окрестности с линией 1 пересечения плоскости Π_1 с поверхностью M . Радиус R_2 равен радиусу окружности, совпадающей в точке O и в ее окрестности с линией 2 пересечения поверхности с плоскостью Π_2 , перпендикулярной плоскости Π_1 и содержащей нормаль ON .

Если поворачивать плоскость Π_1 вокруг нормали ON , то радиус R_1 где-то пройдет через минимум, называемый основным радиусом кривизны. Второй основной радиус кривизны R_2 будет находиться в плоскости Π_2 , перпендикулярной

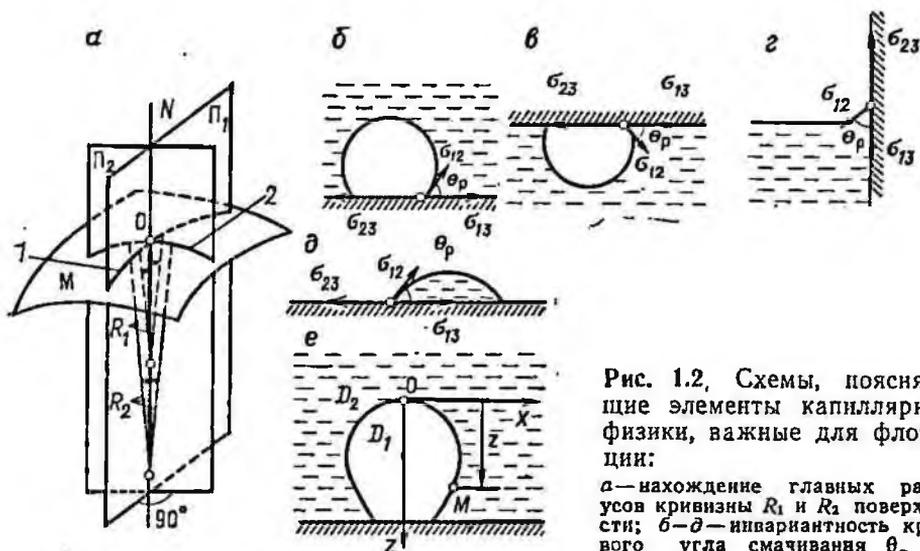


Рис. 1.2. Схемы, поясняющие элементы капиллярной физики, важные для флотации:

а — нахождение главных радиусов кривизны R_1 и R_2 поверхности; б—д — инвариантность краевого угла смачивания θ_p от взаимного расположения фаз у периметра контакта жидкость—газ—твердое тело; е — оценка причин различия капиллярных давлений на двух различных уровнях пузырька

к плоскости Π_1 . Поскольку значение P_k не зависит от того, как повернуты плоскости Π_1 и Π_2 (угол между ними всегда должен быть прямым), то сумма $(1/R_1 + 1/R_2)$ сохраняется неизменной.

В случае сферы $R_1 = R_2 = R$ и уравнение (1.1) принимает более простой вид: $P_k = 2\sigma/R$.

Второй закон капиллярности или закон Юнга, выражает условие равновесия трех направленных сил, каковыми являются векторы поверхностного натяжения на трехфазной границе раздела. В простейшем случае плоской подложки (рис. 1.2, б—д) это условие равновесия имеет вид:

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_p \quad \text{или} \quad \cos \theta_p = (\sigma_{23} - \sigma_{13})/\sigma_{12}, \quad (1.2)$$

где σ_{23} , σ_{13} и σ_{12} — поверхностное натяжение на границах соответственно газ — твердое, жидкость — твердое и жидкость — газ.

Характерная особенность θ_p — его полная независимость от размеров граничащих фаз (если их размер превышает 1 мкм), от взаимного расположения, действия гравитационных сил и прочих факторов, не оказывающих влияния на значения σ на трех границах раздела. Эта независимость θ_p от объема пузырька может быть использована для диагностирования вида наблюдаемого угла.

Уравнение Лапласа устанавливает связь между значениями капиллярного давления, создаваемого легкоподвижной искривленной поверхностью на двух уровнях, отстоящих друг от друга по высоте на расстоянии z , и плотностью граничащих фаз. Поясним это.

Пусть на дно сосуда, заполненного жидкостью с плотностью D_2 , помещается пузырек газа с плотностью D_1 (рис. 1.2, *e*). В соответствии с первым законом капиллярности, давление газа в пузырьке из-за выпуклой формы его поверхности будет всегда выше, чем на том же уровне в прилегающей к нему жидкости. Этот избыток давления будет максимальным на уровне купола пузырька в точке 0 и равным $P_{к0}$. При движении вниз от этой точки, принятой за начало отсчета, капиллярное давление $P_{кz}$ падает на значение растущего гидростатического давления столба жидкости и поправкой на противодействие столба воздуха в пузырьке той же высоты z , т. е.

$$P_{кz} = P_{к0} - z(D_2 - D_1)g, \quad (1.3)$$

где g — ускорение свободного падения.

Это и есть уравнение Лапласа. Оно будет справедливым, если пузырек заменить на каплю другой жидкости с плотностью D_1 . Очевидно, что при $D_2 = D_1$ капля превратится в сферу с постоянной кривизной на всех уровнях и $P_{кz}$ будет равно $P_{к0}$.

Капиллярное давление в уравнении (1.3) можно заменить значениями из уравнения (1.1):

$$\sigma(1/R_{1z} + 1/R_{2z}) = \sigma(1/R_{10} + 1/R_{20}) - z(D_2 - D_1)g. \quad (1.4)$$

При кажущейся внешней простоте уравнения (1.4) оно долгое время не могло быть использовано из-за трудности его решения и точного определения радиусов кривизны. В 1855 г. по инициативе Башфорта оно было преобразовано Адамсом для простого случая симметричных капель (пузырьков), численно решено по специально разработанному им методу и опубликовано в 1883 г. в виде удобных для использования безразмерных 5—6-значных таблиц, известных под названием таблиц Башфорта и Адамса (F. Bashforth, J. C. Adams. Capillary action. — Cambridge. 1883).

Поскольку эти таблицы (или аналогичные им) применяются для решения различных задач флотации уже более 55 лет (с 1933 г.), то рационально рассмотреть несложные преобразования Адамса. Кроме того, в таблицах приняты введенные им обозначения, да и уравнение Лапласа в литературе большей частью записывается в этом преобразованном виде.

Адамсом были введены следующие обозначения:

b — радиус кривизны поверхности в точке 0 (рис. 1.3, *a*), т. е. точки пересечения поверхности осью симметрии под прямым углом. Величина b принята в таблицах за единицу масштаба;

$\sin \varphi/x = 1/R_{1z}$ — первый главный (основной, меньший) радиус кривизны поверхности, лежащей в плоскости, нормальной к плоскости чертежа. Поскольку рассматриваются только

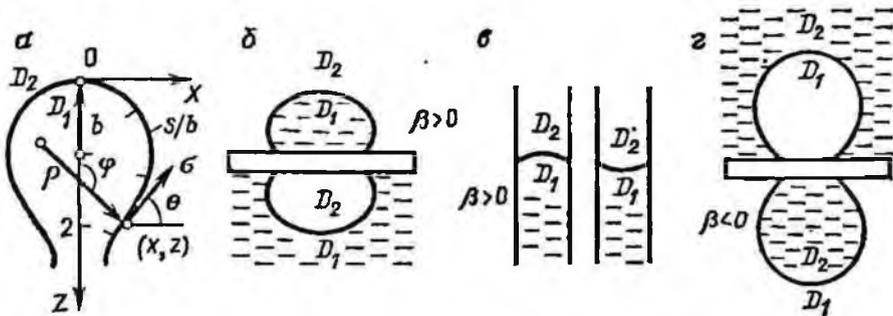


Рис. 1.3. Обозначение параметров в уравнении Лапласа (а) и формы пузырьков, капель и менисков (б—д) с различными β

тела вращения, то R_{1z} равен расстоянию по нормали от выбранной точки контура до оси Oz ;

$\rho = R_{2z}$ — второй главный (основной, больший) радиус кривизны поверхности в той же точке, лежащей в плоскости меридионального сечения поверхности.

Введя в уравнение (1.4) новые обозначения, поделив его на σ и учтя, что в точке 0 $R_1 = R_2 = b$, получим

$$1/\rho + \sin \varphi/x = 2/b + z(D_1 - D_2)g/\sigma. \quad (1.5)$$

Помножив обе части уравнения (1.5) на b , запишем x , z и ρ в безразмерном виде:

$$1/(\rho/b) + \sin \varphi/(x/b) = 2 + (z/b)(D_1 - D_2)gb^2/\sigma. \quad (1.6)$$

Далее Адамс вводит коэффициент β , характеризующий форму пузырька, и для простоты записи уравнения опускает b , хотя значения x , z и β по-прежнему безразмерные:

$$1/\rho + \sin \varphi/x = 2 + \beta z, \quad (1.7)$$

где

$$\beta = (D_1 - D_2)gb^2/\sigma. \quad (1.8)$$

Уравнения (1.7) и (1.8) выражают преобразованное уравнение Лапласа.

Значение и знак β однозначно характеризуют форму капель и пузырьков. Посредством уравнения (1.8) все многообразие их форм может быть разделено на три группы.

1. При $D_1 = D_2$ (например, в невесомости) капли и пузырьки имеют форму сферы, а $\beta = 0$, согласно уравнению (1.8). Поэтому сферы всех диаметров имеют форму $\beta = 0$.

2. При $D_1 > D_2$ значение β положительно и характеризует форму лежащих капель и «пленных» пузырьков (рис. 1.3, б). С увеличением их размера b и β возрастают, усиливается и отличие их форм от сферы. Легко увидеть, что поверхность менисков в трубках (рис. 1.3, в) повторяет форму поверхности лежащей капли и «пленного» пузырька и тоже имеет $\beta > 0$.

3. При $D_1 < D_2$ значение β отрицательно и характеризует форму висячих капель или «сидячих» пузырьков (рис. 1.3, *г*). С увеличением их размера возрастут b и β по абсолютному значению и усилится отличие их форм от сферы.

Ниже на различных примерах показана исключительная полезность рассмотренного уравнения при решении различных задач флотации. Для этого применяются таблицы Башфорта и Адамса, содержащие результаты численного решения уравнения Лапласа.

Таблицы Башфорта и Адамса содержат результаты численного решения уравнения Лапласа для положительных и отрицательных значений β . Таблицы используются для следующих целей:

разработка различных методов определения значений статического или равновесного поверхностного натяжения σ_p расплавленных металлов, сплавов, силикатов, вязких смол, коллоидных растворов, а также растворов типа флотационных пульп с малым содержанием медленно диффундирующих поверхностно-активных веществ и мелких капелек масляной фазы, взвешенных в водной среде;

составление корректировочных таблиц для различных методов определения σ (например, капиллярное поднятие, максимальное давление газа в пузырьке и т. д.) в целях учета несферичности мениска жидкости в капиллярах, а также несферичности пузырьков и капель, обусловленной гравитационным полем;

установление различных зависимостей между параметрами пузырьков и капель в целях, например, расчета оптимальных условий их измерения.

Впервые для решения задач флотации таблицы были применены Уорком в 1933 г.

Таблицы содержат для каждого β не только параметры пузырьков (капель) — b/ρ , φ , x/b и z/b — входящие в уравнение (1.6), но и ряд других параметров, которые необходимы для проведения различных расчетов. В безразмерной форме это — длина дуги s/b , отсчитанная по контуру формы от начала координат в точке 0 (см. рис. 1.3, *а*), объем V/b^3 и площадь боковой поверхности Π/b^2 , ограниченные криволинейной поверхностью формы и горизонтальным сечением на уровне с фиксированными значениями z/b или φ .

Безразмерный характер таблиц делает их приложимыми к границам раздела практически с любыми размерами, поверхностным натяжением и плотностью граничащих фаз.

Для пользования таблицами следует ввести в них масштаб, т. е. величину b , вычисляемую по уравнению (1.8) для задаваемых β , σ , D_1 , D_2 и g . Но для этого необходимо знать, какой таблицей (т. е. с каким β) надо пользоваться. Методику при-

менения таблиц проще всего пояснить на примере конкретного расчета, различные варианты которого будут продолжены в следующих разделах.

Пусть необходимо рассчитать различные параметры «сидячего» пузырька (см. рис. 1.3, 2) с экваториальным диаметром $d_e = 2,5$ мм, находящегося в воде с $\sigma = 70$ мН/м при $D_1 = 0$, $D_2 = 10^3$ кг/м³ и $g = 9,8$ м/с².

Поначалу производится ориентировочный расчет для оценки значений β , наиболее близких к заданным условиям. Поскольку сидячий пузырек слегка вытянут, предполагается, что $d_e \approx 2,1b$. Тогда по уравнению (1.8) $\beta = (0 - 10^3) \cdot 9,8 \cdot (2,5/2,1)^2 \cdot (10^{-3})^2 / (70 \cdot 10^{-3}) = -0,19841$.

Пусть ближайшее значение β в имеющемся наборе таблиц будет $-0,2$. Необходимо найти точное значение b для заданных условий и $\beta = -0,2$ по уравнению, полученному из (1.8) при его решении относительно b :

$$b = \sqrt{\sigma\beta / (D_1 - D_2) g}. \quad (1.9)$$

В данном случае $b = 1,1952$ мм. По таблице для $\varphi = 90^\circ$ (экватор) находим $x/b = 1,0375$. Умножив это значение на b и 2, получим $d_e = 2 \cdot 1,0375 \cdot 1,1952 = 2,48$ мм, т.е. на 0,8% меньше заданного значения 2,5 мм. Точные значения b и всех прочих параметров для $d_e = 2,5$ мм могут быть найдены, если произвести расчет с другим ближайшим значением β и интерполированием определить искомые значения параметров. Расчет с другим β аналогичен проведенному с $\beta = -0,2$. Продолжим его.

Используя таблицы, определим параметры пузырька для двух уровней, соответствующих точке перегиба на его поверхности и углу $\theta = 75^\circ$ (ниже точки перегиба).

Угол φ для точки перегиба равен 2,34115 рад или 134,157°. Соответственно $\theta = 45,843^\circ$. Параметры пузырька следующие: x , z , ρ , $R_1 = x/\sin \varphi$, V и Π . Их легко вычислить, умножая b в соответствующей степени на безразмерные значения x/b , z/b , b/ρ , $(x/b)/\sin \varphi$, V/b^3 и Π/b^2 . Они соответственно равны для точки перегиба: 0,55240 мм; 2,6963 мм; ∞ ; 0,76997 мм; 8,9123 мм³ и 16,884 мм², а для уровня с $\theta = 75^\circ$: 0,25005 мм; 3,1111 мм; $-0,38069$ мм; 0,25887 мм; 9,1073 мм³ и 17,864 мм².

Полученные данные могут быть использованы, например, для вычисления сил, действующих между пузырьком и прилипшей к нему подложкой на двух рассматриваемых уровнях, т.е. у точки перегиба и при $\theta = 75^\circ$. Расчет будет продолжен ниже после записи соотношений, выражающих эти силы через параметры пузырька.

Некоторые таблицы, дополняющие таблицы Башфорта и Адамса, были опубликованы ранее. Сводка о них дана в работе [2].

Обычно наивно полагают (и проводят бесполезную работу) вполне приемлемым для расчетов допущение о сферичности пузырька, снимающее, казалось бы, все проблемы. В этой связи полезно обратить внимание на значения ρ и R_1 в проведенном выше расчете, показывающие, что с нижней части пузырек не только не сферичен, но его поверхность даже выгнута (ρ с минусом). Кроме того, допущение о сферичности соответствует условиям невесомости.

Уравнение Фрумкина — Кабанова. Согласно гипотезе академика А. Н. Фрумкина [2], равновесие пузырька на подложке (рис. 1.4) описывается соотношением

$$F_1 = F_2 + F_3, \quad (1.10)$$

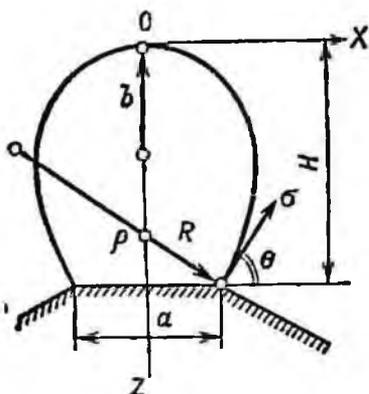


Рис. 1.4. Обозначения параметров пузырьков в уравнении Фрумкина — Кабанова

где F_1 и F_3 — капиллярные силы соответственно прилипания и отрыва; F_2 — гравитационная сила отрыва, численно равная подъемной силе пузырька;

$$F_1 = \pi a \sigma \sin \theta, \quad (1.11)$$

$$F_2 = V \delta g, \quad (1.12)$$

$$F_3 = (\pi a^2/4) P_k = (\pi a^2/4) \sigma (1/R_1 + 1/\rho); \quad (1.13)$$

a — диаметр периметра основания; θ — угол наклона поверхности пузырька к горизонту у периметра его контакта с подложкой; V — объем пузырька; $\delta = (D_2 - D_1)$ — разность плотностей жидкости и газа.

В развернутом виде уравнение (1.10) может быть записано следующим образом:

$$\pi a \sigma \sin \theta = V \delta g + (\pi a^2/4) \sigma \cdot (1/R_1 + 1/\rho), \quad (1.14)$$

или, используя уравнения Лапласа (1.3), в более удобном для расчетов виде:

$$\pi a \sigma \sin \theta = V \delta g + (\pi a^2/4) (2\sigma/b - H\sigma g), \quad (1.15)$$

где H — высота пузырька.

Уравнение Фрумкина — Кабанова было экспериментально проверено его авторами, а затем многократно другими исследователями, например О. С. Богдановым с сотрудниками [2]. Во всех случаях уравнение проверяли, сравнивая численные значения правой и левой частей уравнения при подстановке в него значений параметров a , θ , V , H , b и σ , измеренных на контуре конкретных пузырьков. Измерения и расчеты показали, что равенство соблюдается для пузырьков, «сидящих» как на заряженной, так и на незаряженной подложке. Отсюда вывод — никакие другие силы, кроме принятых в гипотезе, в том числе и электростатические, не могут играть существенной роли при закреплении пузырьков на подложках (частицах). Следует отметить, что объемы пузырьков, использованных для измерений в работах А. Н. Фрумкина, О. С. Богданова и их сотрудников,

превосходили объем среднего флотационного пузырька (диаметром 1 мм) в 20—70 раз.

В случае маленьких пузырьков значение F_2 мало, а поскольку в выражении для F_1 и F_3 в явном и неявном виде входят одни и те же параметры, то в этом случае равенство правой и левой частей уравнения не может быть гарантией его правильности.

На рис. 1.5, а слева изображен контур меридионального сечения пузырька с экваториальным диаметром $d_e = 3$ мм, построенный по результатам численного решения уравнения Лапласа для $\beta = -0,3$. Справа приведены кривые зависимостей сил F_1 , F_2 и F_3 от ординаты z , соответствующей высоте H пузырька данной формы. Из кривых видно, что с ростом H и абсциссы точки контура пузырька, равной периметру его основания, капиллярные силы F_1 и F_3 растут, достигают максимума у экватора и затем уменьшаются. Сила F_2 монотонно растет с увеличением H и объема пузырька. В точке перегиба на контуре пузырька силы F_2 и F_3 становятся равными друг другу, а затем сила F_3 резко уменьшается. Такая зависимость между значениями рассматриваемых сил сохраняется и для пузырьков с другими значениями d_e .

На рис. 1.5, б приведены аналогичные кривые для пузырька с $d_e = 0,2$ мм ($\beta = -0,001396$). Хотя масштаб на шкале сил увеличен в 15 раз, кривые для F_1 и для F_3 практически сливаются, а кривая F_2 практически сливается с осью ординат. Нижний участок контура и соответствующие ему силы в сильно увеличенном масштабе приведены на рис. 1.5, в. Все повторяется, т. е. соотношение между силами F_1 , F_2 и F_3 такое же, как и в случае пузырька с $d_e = 3$ мм.

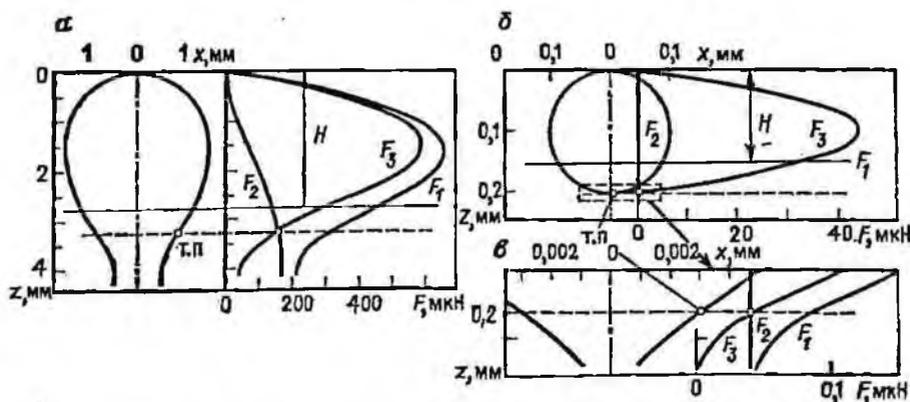
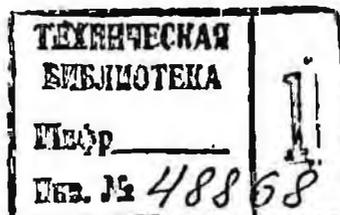


Рис. 1.5. Меридиональные контуры «сидячих» пузырьков с экваториальным диаметром 3 (а) и 0,2 мм (б) и соответствующие им зависимости капиллярных сил прилипания F_1 , отрыва F_3 и гидростатической силы отрыва F_2 от высоты H пузырька; в — увеличенный участок, выделенный пунктирным прямоугольником:

т. п. — точка перегиба

2 В. И. Мелик-Гайказян и др.



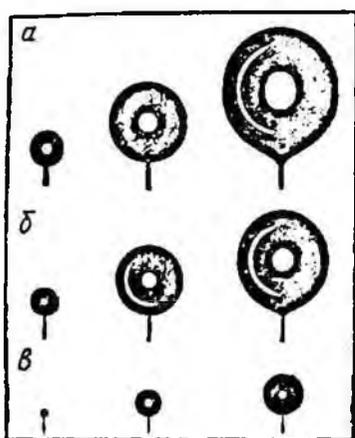


Рис. 1.6. Микрофотографии пузырьков, сделанные по мере их роста при электролизе на торце платиновых проволок диаметром:

а—98 мкм; б—49 мкм; в—21 мкм

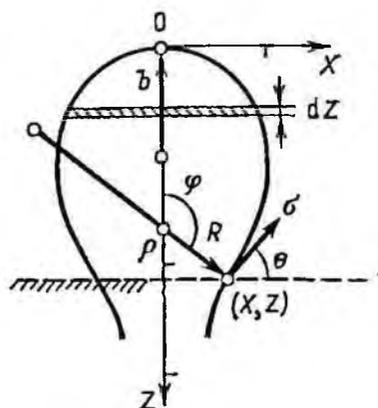


Рис. 1.7. Обозначения параметров, использованных при выводе уравнения Уорка

Продолжим расчет, начатый выше. Используя вычисленные параметры пузырька для двух рассматриваемых уровней, т. е. у точки перегиба и при $\theta = 75^\circ$, оценим действующие силы F_1 , F_2 и F_3 с помощью уравнений (1.11)—(1.13). Они соответственно равны 174,3; 87,2; 87,1 и 106,2; 89,2; 17 мкН. Рационально обратить внимание на то, что в точке перегиба $F_2 = F_3$, а ниже нее F_3 быстро уменьшается.

Из кривых следует, что наиболее приемлемыми для проверки уравнения являются уровни, лежащие ниже точки перегиба на контуре. Вероятно, не вызывает сомнения, что на основе эксперимента такой вывод сделать невозможно, тогда как расчет на основе таблиц типа Башфорта и Адамса позволяет это легко сделать.

На рис. 1.6 показан рост пузырьков при электролизе в дистиллированной воде. Пузырьки «сидят» на торцах гидрофобизированных платиновых проволок. Фотографирование проводили в лучах синего лазера ЛГ-62 с длиной волны 430 нм на сверхконтрастные диапозитивные пластинки размером 18×18 см при увеличении порядка 160 раз на оригинальной оптической установке В. Д. Токарева [1].

В табл. 1.1 приведены найденные по этим микрофотографиям характеристики пузырьков и вычисленные значения сил, входящих в уравнение (1.10). Из этих данных следует, во-первых, что в уравнении (1.10) учтены все силы и оно правильно и, во-вторых, что электростатические силы не играют существенной роли в балансе сил, действующих между пузырьками диаметром более 100 мкм и прилипшими к ним подложками (частицами) диаметром более 20 мкм. Пока экспериментально удалось подтвердить правильность уравнения Фрумкина — Каба-

Таблица 1.1

* Характеристики пузырьков, закрепившихся на круглых подложках различного диаметра

Параметры пузырьков										Действующие силы			
a , мм	d_e , мм	H , мм	b , мм	V , мм ³	σ , мН/м	θ , градус	$-\beta$, доли ед.	F_1 , мкН	F_2 , мкН	F_3 , мкН	$\frac{F_1 - (F_2 + F_3)}{F_1} \cdot 100$, %		
0,098	0,4351	0,4308	0,2171	0,0441	51,9	14,3	0,00888	3,947	0,431	3,575	-1,4		
0,098	0,9934	1,0312	0,4918	0,5194	67,0	20,5	0,0353	7,224	5,075	1,970	2,5		
0,098	1,518	1,702	0,7483	1,988	67,1	77,5	0,0815	20,17	19,43	1,21	-2,3		
0,049	0,3452	0,3449	0,1725	0,0220	60,9	9,8	0,00477	1,596	0,215	1,324	3,6		
0,049	0,8239	0,8500	0,4100	0,2979	59,5	20,6	0,0276	3,222	2,911	0,531	-6,8		
0,049	1,165	1,276	0,5766	0,8627	56,6	72,3	0,0574	8,300	8,430	0,341	-5,7		
0,021	0,1031	0,1029	0,0515	0,0006	29,8	14,0	0,00087	0,476	0,006	0,400	15,9		
0,021	0,3964	0,3994	0,1980	0,0327	59,9	7,9	0,0064	0,543	0,320	0,208	2,8		
0,021	0,6044	0,6177	0,3014	0,1168	55,9	18,6	0,0159	1,200	1,141	0,126	-5,6		

нова для подложек и пузырьков с такими минимальными размерами [1, 6].

Уравнение Уорка. Используя уравнение Лапласа, Уорк в 1933 г. установил [2] несколько графических зависимостей, например, $V(\theta)$, т. е. между углом θ и максимальным объемом V пузырька, который может удержаться на подложке, как ограничивающей периметр контакта пузырька с ней, так и не ограничивающей его. Для этого вслед за Адамсом он вывел общее соотношение, позволяющее вычислить объем пузырька, учитывая, что его меридиональный контур описывается уравнением (1.7).

$$\text{Объем элементарного слоя пузырька высотой } dz \text{ (рис. 1.7)} \\ dV = \pi x^2 dz. \quad (1.16)$$

Значение dz , выраженное через параметры пузырька, находят дифференцированием уравнения (1.7), решенного относительно z . Подставив dz в уравнение (1.16), получим:

$$dV = (\pi/\beta) [- (x^2 d\rho)/\rho^2 + x \cos \varphi d\varphi - \sin \varphi dx]. \quad (1.17)$$

В этом уравнении

$$- (x^2 d\rho)/\rho^2 = d(x^2/\rho) - (2x dx)/\rho. \quad (1.18)$$

Поскольку $ds = \rho d\varphi$, а $dx = ds \cos \varphi$, то

$$dx = \rho \cos \varphi d\varphi. \quad (1.19)$$

Введя выражение (1.19) для dx в уравнение (1.18), а последнее — в уравнение (1.17) и произведя необходимые сокращения, получим:

$$dV = (\pi/\beta) [d(x^2/\rho) - x \cos \varphi d\varphi - \sin \varphi dx] = (\pi/\beta) [d(x^2/\rho) - d(x \sin \varphi)]. \quad (1.20)$$

Почленное интегрирование уравнения (1.20) дает

$$V = (\pi/\beta) [x^2/\rho - x \sin \varphi]. \quad (1.21)$$

Если в последнем уравнении заменить безразмерные V , x и ρ на V/b^3 , x/b и b/ρ и ввести значение β из уравнения (1.8), полагая в нем $D_1 - D_2 = \delta$, то получим уравнение Уорка

$$2\pi\chi\sigma \sin \varphi = V\delta g + \pi x^2\sigma (\sin \varphi/x + 1/\rho). \quad (1.22)$$

Очевидно, что члены уравнения (1.22) имеют размерность силы и, помимо внешнего сходства с уравнением (1.14) или (1.15), между ними имеется еще и внутреннее соответствие, поскольку в них содержатся одни и те же силы.

Необходимо отметить, что эти уравнения появились в 1933 г. совершенно независимо и дополняют друг друга. Исторически сложилось, что уравнение, записанное в форме (1.14) или (1.22), приписывается Я. В. Уорку, а в форме (1.15) — А. Н. Фрумкину и Б. Н. Кабанову.

Важным тут является то, что определена природа сил, действующих между пузырьком и прилипшей к нему подложкой (частицей). Это — капиллярные силы и силы тяжести, а в динамических условиях пенной флотации еще и силы инерции. Электростатические силы в уравнения не входят и, таким образом, для основного интервала крупности частиц, извлекаемых пенной флотацией при обогащении различных полезных ископаемых, силы кулоновского взаимодействия поверхностей этих частиц и пузырьков, если и играют какую-то роль, то крайне незначительную.

Методы исследования, основанные на применении уравнений Фрумкина — Кабанова или Уорка. Интенсификация или подавление флотации частиц может произойти по многим причинам и, в частности, быть результатом изменения характера их взаимодействия с пузырьками, т. е., изменения значений сил, действующих между ними. Поскольку из-за малости системы эти силы невелики, то их абсолютные изменения не могут быть значительными, хотя и заметно отражаются на ходе процесса. Применение уравнений Фрумкина — Кабанова или Уорка позволяет не только количественно оценить значения этих сил, но, главное, рассчитать варианты упрочнений и оценить свойства, которыми должны обладать воображаемые реагенты, чтобы реализовался тот или иной механизм. Оценив эти свойства конкретного реагента, можно установить механизм, по которому он действует или не может действовать при флотации, поскольку обладает или не обладает соответственно необходимыми характеристиками.

Уравнения (1.10) хорошо применимы к предельному случаю флотации. Поясним это.

Представим себе два совершенно одинаковых пузырька, из которых один покоится на большой подложке (рис. 1.8, а), а другой закреплен на торце цилиндрической частицы диаметром a и весом q , численно равным подъемной или архимедовой силе F_A пузырька (рис. 1.8, б). Оба случая относятся к состоянию покоя и потому им соответствует уравнение (1.10). Схема на рис. 1.8, б в большей мере моделирует пенную флотацию, причем при $q = F_2$ она соответствует ее предельному случаю, когда пузырек максимально нагружен и флотация уже невозможна.

Для этого предельного случая уравнение (1.10) примет вид

$$F_1 = q + F_3. \quad (1.23)$$

Из сделанного перехода следуют два вывода: во-первых, что в уравнении (1.23) учтены все основные силы, действующие в статических условиях между пузырьком и прилипшей к нему частицей, и, во-вторых, что для вычисления этих сил при различных значениях a , σ , q , V и θ могут быть использованы

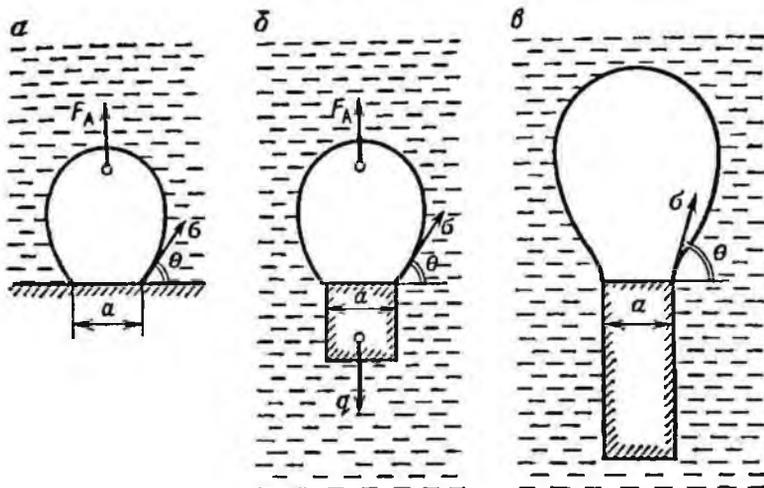


Рис. 1.8. Условия, для которых в равной мере применимы уравнения (1.14) и (1.23) (а, б); условие (1.24) для расчета сил, действующих между свободными пузырьками различного объема и прилипшими к ним частицами (б, в)

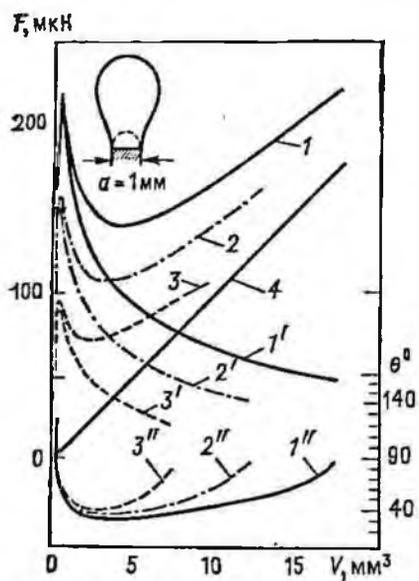


Рис. 1.9. Зависимость между силами F_1 (1—3), $F_2 = q$ (4), F_3 (1'—3') и углом θ (1''—3'') от объема V пузырьков, закрепившихся на площадке диаметром 1 мм при σ , равном 70 (1—1''), 50 (2—2'') и 30 (3—3'') мН/м

результаты численного решения уравнения Лапласа. Они могут быть использованы также и для оценки тех изменений в соотношении между этими силами, которые происходят в пульпе под влиянием поверхностно-активных флотационных реагентов, изменяющих значение σ .

Решив уравнение (1.10) и (1.23) относительно F_2 и q , получим условие для предельного случая:

$$q = F_2 = F_1 - F_3. \tag{1.24}$$

Из уравнения (1.24), в частности, следует, что снижение σ не отразится в статических условиях на весе q частицы, которая может удержаться на поверхности пузырька, поскольку в равной мере понизятся значения F_1 и F_3 .

Кроме того, из уравнения (1.24) следует, что если для расчета используется пузырек большего объема, то предусматривается и больший вес прилипшей к нему частицы (и наоборот), например, за счет увеличения ее длины при том же сечении (рис. 1.8, б, в).

В случае, когда $q < F_A$ (или F_2), флотация станет возможной и агрегат, состоящий из пузырька и частицы, начнет всплывать, причем тем быстрее, чем больше разница между q и F_A . Может показаться, что следует рассматривать именно этот случай, более близкий к реальной флотации. Однако трудности, которые сопряжены с ним, столь велики, а преимущества (кроме чисто внешних) так незначительны, что для решения ряда задач предпочтение должно быть отдано предельному случаю с обязательным учетом этого упрощения при трактовке полученных результатов в приложении к реальной флотации.

Для предельного случая вычислены кривые (рис. 1.9), иллюстрирующие соотношение между силами F_1 , $F_2 = q$ и F_3 , действующими между подложкой диаметром 1 мм и закрепившимися на ней пузырьками различного объема V при значениях σ 70, 50 и 30 нН/м. Для этих же σ приведены кривые $\theta(V)$.

На рис. 1.9 пунктиром и сплошной линией изображены контуры двух пузырьков с $\theta = 90^\circ$, соответствующих максимумам на кривых $F_1(V)$ и конечным их точкам, отвечающим наибольшим объемам пузырьков, которые еще могут удержаться на данной подложке при выбранном σ . Экстремальные значения F_1 для каждого σ одинаковы, хотя получены для пузырьков, сильно различающихся по объему. Это обусловлено зависимостью силы отрыва F_3 от размеров пузырьков или, правильнее, кривизны их поверхности.

Кривые на рис. 1.9 информативны. Покажем это на двух примерах.

Пример 1. Соотношение F_1/q для пузырьков флотационного размера (1—2 мм) даже для предельного случая довольно велико. Если же учесть, что вес частицы в реальном процессе много меньше q , то можно считать, что для их флотации полезно используется не больше 1 % силы F_1 , а 99 % компенсируется силой F_3 . В этом соотношении заложены потенциальные возможности многократного упрочнения контакта частица — пузырек в динамических условиях пенной флотации. Поясним это.

Допустим, что условие равновесия каждой отдельной частицы на пузырьке записывается уравнением (1.23). Тогда это условие можно записать в относительных единицах в виде тождества

$$100 = 1 + 99, \quad (1.25)$$

где 100 — F_1 ; 99 — F_3 ; 1 — сила, обусловленная весом одной частицы в воде. Для двукратного упрочнения контакта, например для компенсации сил инерции в динамических условиях пенной флотации, сила F_1 должна возрасти всего лишь на 1 % первоначального значения, т. е.

$$101 = 2 + 99. \quad (1.26)$$

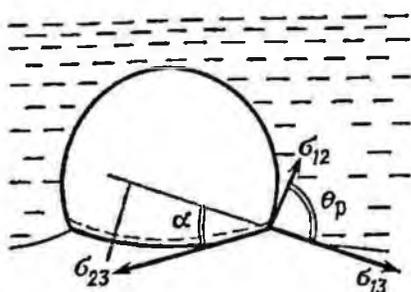


Рис. 1.10. Пузырек газа на границе раздела жидкость — жидкость (вода — ртуть)

Пример 2. В соответствии с уравнением (1.24) на рис. 1.9 можно увидеть, что изменение σ не оказывает влияния на расстояние между кривыми F_1 и F_3 , т.е. прочность прилипания частицы к пузырьку в статических условиях не меняется.

Легко увидеть, что упрочнение все же может иметь место при одинаковом понижении реагентом значений F_1 и F_3 , последующем росте F_1 и сохранении неизменным F_3 , когда появляются дополнительные отрывающие усилия, вытягивающие поверхность пузырька у периметра его контакта с отрываемой частицей [2].

Расчеты, проведенные на основе уравнения (1.10), позволили установить четыре следствия из него, важные как для понимания процесса пенной флотации, так и для разработки методик его исследования.

1. В балансе сил, описываемых уравнением (1.10), удельный вклад силы F_3 резко возрастает с уменьшением размера пузырька, прилипшего к подложке (частице).

2. Явление гистерезиса смачивания не может заметно затруднить отрыв пузырька от гидрофобной подложки или частицы.

3. Упрочнение контакта пузырек — подложка (частица) невозможно при постоянстве поверхностного натяжения на всей поверхности пузырька.

4. В балансе сил, действующих между свободным пузырьком и прилипшей к нему частицей, подъемная сила пузырька не участвует.

Литература, содержащая экспериментальные данные, подтверждающие эти четыре следствия, приведена в работе [2].

Уравнение закона Юнга для деформируемой подложки. Такое уравнение было выведено в 1932 г. А. Н. Фрумкиным с целью вычисления значений σ_{23} (рис. 1.10) на границе пузырек — подложка и оценка влияния на них различных факторов [2]. Анализ результатов электрокапиллярных измерений показал, что на рассматриваемой границе имеется тонкая прослойка жидкости (показана пунктиром). Толщина прослойки зависит от смачиваемости подложки и колеблется с ее изменением, а аномальные энергетические свойства являются причиной закрепления частиц на пузырьках при пенной флотации.

В качестве подложки при исследованиях использовали ртуть. При посадке на нее пузырька поверхность ртути под пузырь-

ком прогибалась, компенсируя действие избыточного капиллярного давления газа в пузырьке, и вследствие появившейся вогнутости на своей поверхности локально приподнималась над окружающей остальной поверхностью ртути.

Условия равновесия действующих поверхностных сил:

$$\sigma_{23} \cos \alpha = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_p; \quad (1.27)$$

$$\sigma_{23} \sin \alpha = \sigma_{12} \sin \theta_p. \quad (1.28)$$

С учетом выражения (1.28)

$$\cos \alpha = \sqrt{1 - \sin^2 \alpha} = 1 - (1/2) \sigma_{12}^2 \sin^2 \theta_p / \sigma_{23}^2 - (1/8) \sigma_{12}^4 \sin^4 \theta_p / \sigma_{23}^4 - \dots$$

Оборвав ряд на втором члене и подставив $\cos \alpha$ в уравнение (1.27), получим:

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_p + \sigma_{12}^2 \sin^2 \theta_p / 2\sigma_{23}. \quad (1.29)$$

Уравнения (1.29) и (1.2) различаются дополнительным членом.

Вычисление σ_{23} на основе значений σ_{13} , σ_{12} и θ_p , измеренных при различной поляризации ртути как в чистых растворах электролитов, так и в присутствии спиртов, показало, что поверхность ртути под пузырьком не сухая, а покрыта полимолекулярным слоем жидкости, в котором имеется двойной слой зарядов и ориентированный слой молекул спиртов [2].

Рассмотренное соотношение (1.29), сыгравшее исключительную роль в формировании современных представлений о механизме закрепления частиц на пузырьках, развитых в работах А. Н. Фрумкина и Б. В. Дерягина с их сотрудниками в 30-х годах, не потеряло своего значения и сейчас.

Оно может быть полезным в исследованиях влияния различных флотационных реагентов на свойства переходного слоя между пузырьком и подложкой.

Методы контроля содержания в воде неионогенных поверхностно-активных веществ и их флотационной активности. По-видимому, наиболее простой способ оценки содержания неионогенных ПАВ в воде — измерение σ на его границе с воздухом. При этом депрессия поверхностного натяжения будет симбатна содержанию ПАВ в воде или на ее поверхности.

Для определения флотационной активности этих ПАВ необходимо также оценить возможность создания в их присутствии неравновесных состояний на вытягиваемых участках поверхности пузырьков вокруг отрывааемых от них прилипших частиц [2]. Эта способность обычно оценивается величиной

$$\Delta\sigma = \sigma_d - \sigma_p, \quad (1.30)$$

где σ_d и σ_p — соответственно динамическое и равновесное значения σ исследуемой жидкости, например оборотной воды фабрики.

Таким образом, используемый метод определения σ должен быть пригоден для оперативного определения как σ_r , так и σ_d в одном приборе.

Расчеты, проведенные на основе результатов численного решения уравнения Лапласа, позволили установить, что высота H является однозначной функцией σ для пузырька с постоянным объемом V и диаметром a основания. Поэтому, если создать в объеме исследуемой жидкости пузырек объемом V , определить его равновесную высоту H_1 , а затем раздуть пузырек и зарегистрировать изменение его высоты H_2 при дискретном увеличении V и последующие значения H_t , изменяющиеся во времени в результате возвращения системы к равновесию, то по значениям H_1 и H_2 можно оценить σ_r и σ_d , а по кривой $H(t)$ — релаксационные характеристики реагентов, содержащихся в исследуемой жидкости.

Очевидно, что если $\Delta\sigma \rightarrow 0$, а σ_r понижено, то в воде имеется много ПАВ, инертных во флотационном отношении. Эти ПАВ — балласт.

2. КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ С МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕЙ ТВЕРДОЕ — ЖИДКОСТЬ (ПУЛЬПА)

Уже в первых работах по флотации было обнаружено, что различные реагенты и их сочетания оказывают значительное влияние на флотиремость, которая зависит от состава реагентов, строения их молекул, расхода и условий подачи в пульпу и т. д. Для оценки флотационных свойств реагентов, их активности и подбора для каждой руды (минерала), а также для выяснения механизма действия и характера взаимодействия с минеральной поверхностью было разработано большое число разнообразных методов исследования. Ниже рассмотрены некоторые из них, которые не потеряли своего значения до настоящего времени или с помощью которых были получены результаты, оказавшие существенное влияние на формирование представлений о механизме действия отдельных классов реагентов и могут быть полезны при решении других подобных задач.

2.1. Методы беспенной флотации

Постановка флотационных опытов в аппаратах для беспенной флотации позволяет оценить характер взаимодействия реагентов с поверхностью частиц и их влияние на прочность контакта

частица — пузырек. Это обусловлено тем, что процесс осуществляется одиночными пузырьками в режиме, «голодном» по воздуху или другому газу, используемому в качестве носителя. Поэтому даже незначительное улучшение или ухудшение прилипания частиц к пузырькам заметно отражается на выходе флотированного продукта и иллюстрирует собирательное или депрессирующее действие реагента по отношению к частицам данного минерала.

Имеется также возможность оценки влияния размера частиц и размера пузырьков на результаты флотации. При соответствующей конструкции аппарата можно провести с той же навеской повторную флотацию или целую серию опытов с возрастающим расходом реагентов. Флотацию можно вести из турбулентной среды и тем моделировать условия пенной флотации. Достоинство методики — возможность проведения исследований с весьма малыми навесками изучаемого минерала и хорошая воспроизводимость получаемых результатов.

Ниже описаны конструкции беспенных аппаратов, созданных для решения различных задач, и некоторые результаты, полученные с их помощью.

Конструкции первых беспенных аппаратов. Прообразом первого аппарата для беспенной флотации явилась наклонная стеклянная пробирка с карманом, изобретенная в Австралии в 1904 г. Гойдером для испытания руд на обогатимость посредством кислотного процесса Поттера — Дельпрата. Применяли следующую методику постановки опытов.

В пробирку 1 (рис. 2.1, а) заливают 3 %-й раствор серной кислоты и засыпают навеску 2 измельченной сульфидной руды крупностью около — 0,3 мм, содержащей карбонаты, взаимодействие которых с кислотой приводит к образованию весьма мелких пузырьков углекислого газа. Эти пузырьки прилипают к гидрофобной поверхности частиц сульфидов, всплывают с ними вертикально до достижения наклонной поверхности пробирки и затем двигаются вдоль нее до подхода к поверхности жидкости, где лопаются. Частицы, падая, попадают в карман 3, в котором собирается концентрат.

Испытания состояли в определении выхода этого продукта, оценке влияния на него концентрации кислоты, крупности материала, температуры, добавок карбонатов, если их содержание в руде было недостаточно, и т. д. Реагенты при испытаниях не использовались и, как заметил впоследствии Э. Эдсер [6], прилипание пузырьков к частицам сульфидов являлось результатом чрезвычайной их малости.

Галлимонд приспособил аппарат «к воздушной флотации и количественным измерениям». Для этого наклонную трубку 4 (рис. 2.1, б) через сужение 6, в которое вставлен вытянутый тампон из ваты, соединяют резиновой трубкой со стеклянным

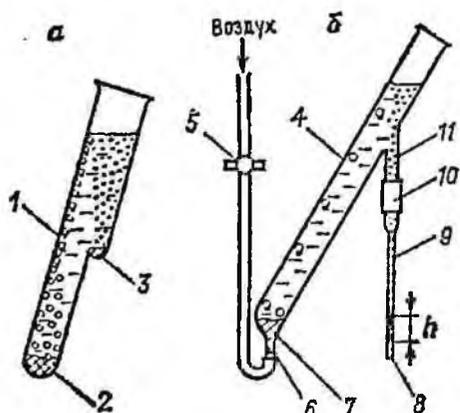
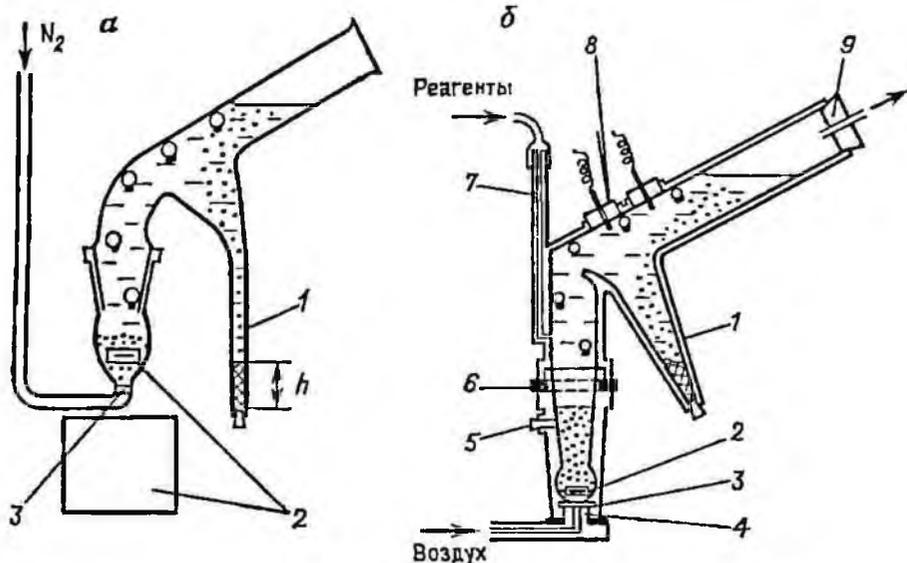


Рис. 2.1. Первые беспузырные аппараты:

а—Гойдера; б—Галлимонда

Рис. 2.2. Усовершенствованные беспузырные аппараты:

а—Д. Фюрстенау из стекла; б—А. А. Абрамова из плексигласа



баллоном, содержащим воздух, находящийся под избыточным давлением, достаточным для преодоления сопротивления регулирующего винтового зажима 5, тампона из ваты, слоя 7 исследуемого материала и столба жидкости в трубке 4. Обработанную реагентами навеску исследуемого материала крупностью 0,25—0,5 мм помещают в трубку 4 таким образом, чтобы слой его над тампоном был не более 12 мм.

Пузырьки, выходящие из тампона, проходя через слой материала, увлекают с собой прилипшие к ним частицы, всплывают и затем движутся вдоль верхней стороны трубки 4 до уровня жидкости в ней, где лопаются. Частицы падают и через отросток 11 и соединение 10 из резиновой трубки поступают в иглообразную тонкую стеклянную трубку-капилляр 9, являющуюся приемником для концентрата. Количество концентрата может быть легко оценено по высоте h столба осадка в трубке,

а его выход — по отношению высоты h к высоте, которую заняла бы вся навеска при заполнении ею приемника. Концентрат можно отобрать из приемника, пережав резиновую трубку 10, отсоединив приемник и вытащив пробку 8.

Поскольку крупность пузырьков в трубке Галлимонта значительно больше, чем в аппарате Гойдера, то трубка 4 меньше наклонена к горизонту, чем пробирка 1, так как желательно, чтобы пузырьки двигались не очень быстро и было видно, насколько они нагружены частицами.

Современные конструкции аппаратов для беспенной флотации водорастворимыми реагентами. Д. Фюрстенау с сотрудниками усовершенствовали трубку Галлимонта тем (рис. 2.2, а), что ввели в нее магнитную мешалку 2, вместо тампона из ваты впаяли диск 3 от стеклянного фильтра Шотта, вместо воздуха использовали очищенный азот для исключения возможного окисления поверхности частиц кислородом воздуха, а также установили расходомер для оценки расхода газа, пошедшего на флотацию.

Отфлотированный материал поступает в вертикально расположенный приемник 1, а его количество регистрируется по высоте h столба осадка. Кроме того, для удобства очистки полостей прибора он выполнен из двух частей, соединенных при помощи шлифа.

Наличие мешалки позволило проводить кондиционирования навески минерала с реагентами в самой трубке, упрощая методику эксперимента и сокращая неконтролируемые потери реагента во вспомогательных устройствах. Кроме того, перемешивание во время флотации повышает извлечение почти вдвое, по-видимому, из-за увеличения числа столкновений частиц и пузырьков. Все перечисленное, естественно, повысило уровень проводимых исследований в беспенных аппаратах.

Необходимо отметить, что опыты, которые ставились в описанной трубке, проводились с водорастворимыми реагентами, ионы и молекулы которых способны практически равномерно распределяться по всему объему жидкости в приборе лишь за счет слабого перемешивания или диффузии. Взаимодействие этих реагентов с поверхностью частиц также не требует вмешательства извне.

Однако практика применения катионных реагентов показала, что использование приборов, выполненных из стекла, нежелательно из-за гидрофобизации их поверхности и прилипания к ним пузырьков воздуха. В связи с этим А. А. Абрамовым был предложен прибор из плексигласа (рис. 2.2, б), который также снабжен магнитной мешалкой 2, аэратором 3 от стеклянного фильтра Шотта, который, однако, можно извлекать из прибора и проводить флотацию более крупными пузырьками, выдавливаемыми из капилляра 4. Прибор сделан из двух частей, стык

между которыми уплотняется шайбой 6. Прибор имеет и другие отличия. Так, реагенты можно подавать в раствор в любой последовательности через канал 7. Предусмотрена временная подача воздуха (газа) по этому каналу для перемешивания реагента в объеме раствора. Имеется возможность контроля ионного состава пульпы с помощью электродных датчиков, вставленных в пробки 8. Возможен отбор проб пульпы через отверстие, закрываемое пробкой 5, а также исключено попадание атмосферного воздуха в прибор. Для этого трубка, вставляемая в пробку 9, соединена с атмосферой через поглотитель углекислоты.

Сопоставление результатов флотации кварца при различных рН анионными и катионными собирателями в описанном приборе и в обычной лабораторной флотационной машине показывает их хорошее совпадение. Отмечено, что подготовленный при сухом измельчении материал до проведения флотационных опытов целесообразно хранить под водой для исключения загрязнения поверхности частиц и удаления с нее адсорбированного воздуха. С целью ускорения последней операции материал выдерживается под вакуумом в течение 20—30 мин. Чистота поверхности зерен контролируется пленочной флотацией: плавающие на поверхности зерна считаются загрязненными и удаляются.

Конструкции аппаратов для беспенной флотации с водонерастворимыми реагентами. Постановка опытов беспенной флотации несколько осложняется, если в качестве реагентов используются водонерастворимые углеводородные масла, поскольку их надо диспергировать, а образующиеся капельки эмульсии механически приводить в непосредственное соприкосновение со всеми частицами навески, предназначенной для флотационного испытания. Выполнять эти операции необходимо в беспенном аппарате, чтобы исключить неконтролируемые потери реагента из-за его неизбежного размазывания по стенкам вспомогательных устройств.

Вторая трудность обусловлена плохой смачиваемостью поверхности частиц, для флотации которых применяют аполярные реагенты. Дело в том, что обычно для флотационных опытов в беспенных аппаратах используют узкие классы крупности, полученные при отсеивании их от пробы исследуемого материала либо после сухого измельчения крупных кусков. Для того, чтобы при последующей обработке этих частиц аполярными реагентами моделировались условия, реализуемые в промышленности, необходимо, чтобы поверхность частиц была полностью смочена водой так, как если бы эти частицы были измельчены под водой.

Сухую навеску лучше всего замачивать обезгаженной водой, интенсивно поглощающей адсорбированный воздух с поверхности частиц и из имеющихся на ней глубоких щелей, а также

Рис. 2.3. Установка для обезгаживания воды

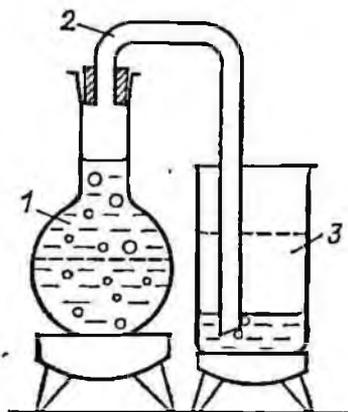
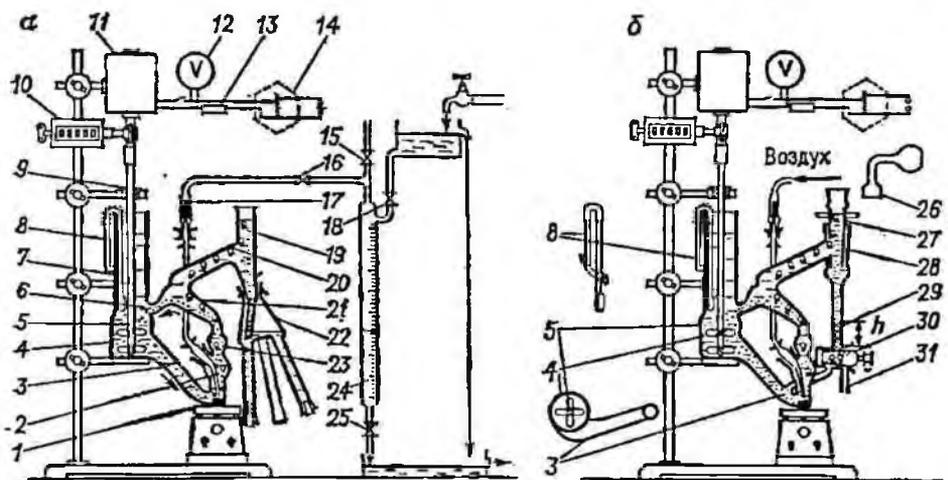


Рис. 2.4. Беспенные аппараты, выполненные из стекла для флотации из турбулентной среды с дробным отбором концентрата (а) и с возвратом концентрата для повторной флотации (б)



из выходящих на поверхность пор. Все это особенно актуально для частиц каменного угля.

Для обезгаживания воду (лучше дистиллированную) интенсивно кипятят в колбе 1 (рис. 2.3); растворенные газы удаляются вместе с паром по широкой изогнутой трубке 2 через гидрозатвор в стакане 3. При этом почти треть воды из колбы перегоняется в стакан, в котором подогретая до кипения такая же вода должна слегка парить. Выкипание воды и понижение ее уровня изменяют соотношение между площадью испарения и площадью дна колбы, через которое подводится тепло. В сочетании с увеличением объема пространства над жидкостью это приводит к некоторой нестабильности давления в колбе и когда оно в очередной раз слегка упадет, вода из стакана с шумом втягивается обратно в колбу. Через некоторое время кипение возобновляется и все повторяется вновь. По истечении часа колбу, не отсоединяя от подогреваемого затвора, помещают в сосуд с проточной или сменной холодной водой. Как

только вода в колбе остынет до температуры, близкой к комнатной, ее можно использовать для замачивания и обесшламливания навесок (например, угля), приготовленных для флотации.

Продолжительность замачивания (1—2 ч) контролируется результатами флотации без подачи реагентов — выход флотируемых частиц должен быть практически нулевым. Если этого нет, то возможно, что на частицах остался адсорбированный воздух и операцию замачивания следует повторить. Для проверки флотационных свойств материала имеет смысл пофлотировать его частицы, полученные при мокром измельчении крупных кусков в обезгаженной воде.

В беспенном аппарате (рис. 2.4), выполненном из стекла, можно проводить флотационные исследования как с водорастворимыми реагентами [7], так и с водонерастворимыми (Кокс и химия, 1962, № 8), включая все вспомогательные и основные операции.

В прибор вместимостью 200—350 мл заливают воду и через широкую горловину 7 в камеру 4 помещают навеску материала. Суспензию перемешивают восьмилопастной мешалкой 5, соединенной с электродвигателем 11, частоту вращения которого регулируют ЛАТРОм 14 с учетом показаний вольтметра 12 (цена делений до 1 В). Счетчик оборотов 10 связан с валом электродвигателя червячной парой. Второй опорой мешалки служит смазанный маслом подшипник 9 из корковой пробки. При вращении мешалки нижние четыре ее лопасти гонят жидкость вверх, а верхние — вниз. Такое встречное движение потоков способствует хорошему перемешиванию жидкости, а при подаче аполярного реагента — его эмульгированию. Жидкость отжимается к периферии камеры 4, нижняя часть которой слегка раздута с одной стороны и имеет вид улитки (схема слева внизу на рис. 2.4, б) с тангенциально припаянной отводящей трубкой 3. По ней жидкость поступает в аэрационную камеру 2 и, проходя по трубке с шарообразным расширением 23 и наклонной расширяющейся в плоскости чертежа трубке 21, возвращается через сужение 6 в камеру 4.

Число оборотов n мешалки подбирают таким, чтобы, с одной стороны, материал не залеживался на дне камеры 2, а с другой, чтобы поток у сужения 6 не был слишком быстрым и не затягивал пузырьки, сильно нагруженные частицами. Для исключения необходимости увеличения n при работе с крупными классами или с частицами большой плотности применяют магнитную мешалку 1, поддерживающую их во взвешенном состоянии.

Загруженные в аппарат частицы подвергаются сначала флотации без подачи реагента. Для этого при закрытых кранах 15, 16 и 25 и открытом кране 18 в трубку 24 подают воду из

напорного бачка, которая сжимает воздух в ней до необходимого постоянного давления. Затем кран 16 открывают и воздух, проходя дозирующий капилляр 17, поступает в аэрационную камеру 2 по оттянутому толстостенному капилляру. Внутренний диаметр кончика этого капилляра определяет размер пузырьков, которыми предполагается вести флотацию. Эти пузырьки, соударяясь в потоке с частицами, могут минерализоваться, причем прочность образовавшегося контакта подвергается испытанию в шарообразном расширении 23, в котором создаются завихрения. Поднимаясь вверх в расширяющейся трубке 21, пузырьки постепенно выходят из циркулирующего потока и по наклонной трубке 20 поступают в приемник 19 для пузырьков, где они лопаются, а частицы падают в приемник 22 для концентрата, выполненный в виде «паука».

Приемник 22 представляет собой коническую колбу с несколькими отростками (обычно 4) для дробного отбора концентрата. Снизу отверстия затыкают пробками. После отбора продукта в один отросток колбу 22 поворачивают с помощью шлифа на соответствующий угол и частицы поступают в следующий отросток. Можно пользоваться также только одним отростком и определять выход во времени по высоте осадка, как в предыдущих приборах.

Как уже отмечалось выше, если выход при флотации без подачи реагента не равен нулю, то это значит, что на поверхности частиц, например угля, остался после замачивания адсорбированный воздух или на поверхность частиц, например галенита, попал каким-то образом собиратель. И то, и другое должно быть устранено. Если выход оказался равен или близок к нулю, то при остановленном электродвигателе 11 из горловины 7 вынимают успокоитель — загнутую U-образную стеклянную палочку 8 с лопастью на конце (показана отдельно на рис. 2.4, б), — на поверхность жидкости через горловину 7 пипеткой подают реагент и электродвигатель снова включают на несколько секунд. При этом весь реагент вытягивается в камеру 4 через образовавшуюся воронку вдоль оси мешалки. Затем электродвигатель останавливают, вставляют успокоитель и аппарат готов к кондиционированию пульпы (2—3 мин) и флотации. При вставленном успокоителе воронка не образуется и расход воздуха, пошедшего на каждый опыт, контролируется по шкале 24 по изменению уровня воды в ней. Как правило, этот расход от опыта к опыту не меняется и может служить для контроля продолжительности флотации.

Во время работы прибора часть частиц втягивается в горловину 7 и вращается вокруг оси мешалки. Для того, чтобы вернуть их в процесс, устанавливают прерыватель 13, который в течение минуты 1—2 раза автоматически отключает питание электродвигателя на 2—4 с, что приводит к кратковременному

снижению частоты вращения мешалки и возвращению частиц в камеру 4.

Описанная методика постановки опытов может показаться сложной, однако исключительные воспроизводимость и надежность получаемых результатов вполне компенсируют эти незначительные трудности.

Возврат концентрата для повторной его флотации позволяет решать ряд интересных вопросов, связанных с механизмом действия аполярных реагентов и прочностью их закрепления на поверхности частиц. Необходимо отметить, что концентрат при возврате на повторную флотацию не извлекается из воды, так как при этом с поверхности частиц смывается и теряется очень много закрепившегося на них аполярного реагента.

Применяемый аппарат (рис. 2.4, б) отличается от предыдущих тем, что приемник 27 выполнен в виде крана с полрой пробкой 28, которую для возвращения концентрата надо повернуть на 180° , чтобы изолировать жидкость в приемнике от находящейся в аппарате. Затем, вставив шлиф 26, соединенный с грушей, и повернув пробку двухходового крана 30 на 90° (пунктир), выдавить частицы из приемника для концентрата в трубку 3. Если повернуть трубку крана 30 в противоположную сторону, то можно извлечь концентрат из приемника через патрубков 31.

Рассмотрим некоторые результаты, полученные с помощью аппарата, изображенного на рис. 2.4, а, позволившие, в частности, однозначно показать ошибочность популярной в 60—70-х годах гипотезы Лейя и Шульмана.

На рис. 2.5, а приведены зависимости, полученные в результате флотации (навеска 5 г; 2 мин) галенита ($-100 + 50$ мкм) свежечищенным *n*-бутиловым ксантогенатом и чистыми нормальными амиловым, гексиловым и гептиловым спиртами [7]. Кривая 1 соответствует выходу γ галенита при возрастающем расходе *C* ксантогената, а кривые 2, 3, 6, ответвляющиеся от кривой 1, соответствуют случаям, когда после ксантогената (расход — абсцисса точки ответвления) в пульпу подают *n*-амиловый спирт. Расход спирта в каждой точке равен разности между абсциссами этой точки и точки ответвления. Расход реагентов по оси абсцисс указан для всех веществ в грамах на тонну и в молях на литр. Последнее обусловлено тем, что опыты ставились с целью проверки гипотезы Лейя — Шульмана [7], согласно которой положительное влияние пенообразователя на флотацию обусловлено соадсорбцией его молекул на адсорбированных ионах или молекулах собирателя с гидрофобизирующей поверхностью ориентацией. Наибольшая активность при этом, по утверждению авторов гипотезы, достигается при эквимолекулярном соотношении этих реагентов в пульпе, т. е., когда на одну молекулу собирателя приходится одна молекула пенообразователя.

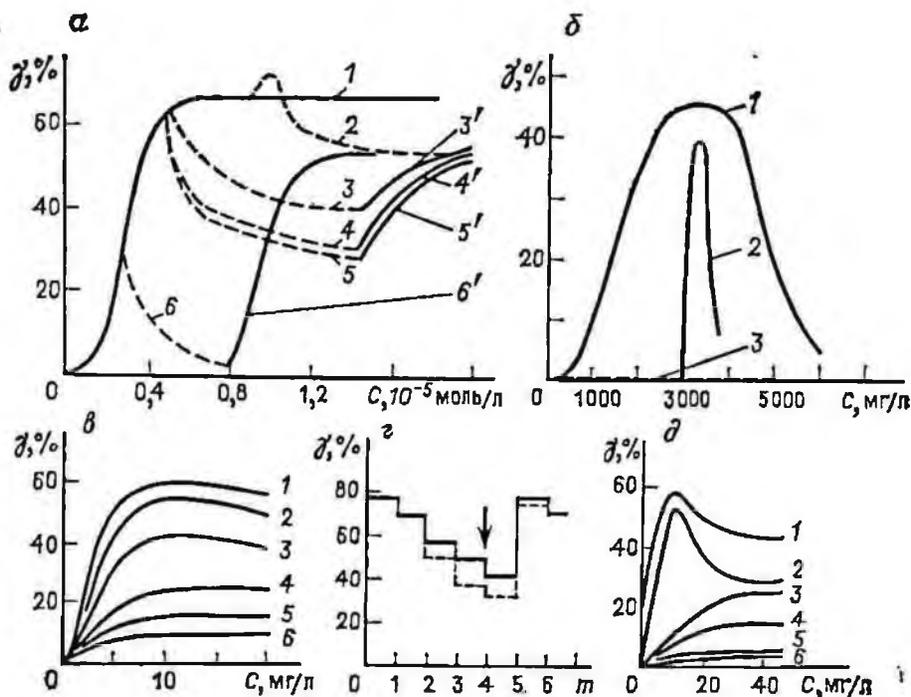


Рис. 2.5. Примеры зависимостей, полученных при флотации в беспенных аппаратах

Кривые 3 и 6 показывают, что добавка спирта не активирует, а подавляет флотацию галенита. В полном соответствии с электрокапиллярными измерениями и правилом уравнивания полярностей при физической адсорбции молекул ПАВ это подавление флотации является результатом того, что молекулы спирта адсорбируются на поверхности галенита с гидрофилизующей ее ориентацией. Из кривых также следует, что никакими особыми свойствами не обладают и эквимолекулярные смеси собирателя и пенообразователя. По-видимому, именно эти опыты [7] в беспенном аппарате обратили внимание на несостоятельность популярной у многих гипотезы Лейя — Шульмана.

Из кривых на рис. 2.5, а видно, что депрессирующее действие *n*-амилового спирта убывает с ростом расхода ксантогената и увеличением плотности заполнения поверхности галенита его ионами.

При заполнении, соответствующем «насыщению», наблюдается некоторая активация флотации при малых добавках спирта (кривая 2) и только затем — ее подавление при дальнейшем росте этих добавок.

Кривые 4 и 5 иллюстрируют случай, когда вместо *n*-амилового спирта в пульпу подают при возрастающей дозировке

n-гексильовый или *n*-гептиловый спирт. Наблюдается подавление флотации, причем более заметное, чем в случае *n*-амилового спирта, из-за роста поверхностной активности спиртов, обусловленной увеличением длины их радикалов. Кривые 3'—6' соответствуют случаю, когда в пульпу после спирта дополнительно подают ксантогенат и флотация вновь заметно оживляется, что указывает на независимость адсорбции ксантогената на поверхности галенита от присутствия в растворе и на его поверхности молекул спирта.

Необходимо отметить, что такой способ выражения экспериментальных данных позволяет оценить влияние различных сочетаний реагентов при выбранном общем их расходе. Активирующее флотацию действие малых добавок спирта (или пенообразователей) и подавляющее действие больших добавок наглядно иллюстрируется при флотации частиц угля керосином.

Опыты по флотации угля показывают также ошибочность распространенного в литературе представления, что частицы угля, серы и других минералов с естественной гидрофобностью поверхности можно флотировать одними лишь пенообразователями, причем сам факт флотации рассматривается как доказательство того, что пенообразователи способны гидрофобизировать поверхность частиц.

На рис. 2.5, б кривая 1 иллюстрирует результаты флотации (4 мин) угля марки К (0,5—1 мм) после перемешивания (2 мин) с *n*-гексильовым спиртом, поданным в аппарат в виде капель. Кривая имеет колоколообразный вид, т. е. при большом расходе спирта флотация подавляется. Пунктирная прямая 3, совпадающая с осью абсцисс, получена, когда тот же спирт подавали в аппарат в виде истинного раствора, а ответвляющаяся от нее кривая 2 — когда спирт после подачи в виде раствора начали подавать в виде капель. Из рис. 2.5, б видно, что молекулы спиртов не могут (да и не должны) гидрофобизировать поверхность угля, как это часто, к сожалению, некоторые исследователи считают справедливым до сих пор [8, с. 213]. Активация флотации спиртом происходит по совершенно другому механизму [2, с. 202].

В беспенном аппарате, изображенном на рис. 2.4, б, возможно решение, например, следующих задач: проведение серий опытов с одной навеской при последовательно возрастающих расходах реагентов; оценка прочности закрепления аполярного реагента на поверхности частиц; иллюстрация быстрого перехода реагента с частицы на частицу при перемешивании пульпы и т. д.

На рис. 2.5, в изображена зависимость выхода концентрата при 2-, 3-, 5-, 10-, 15- и 20-минутной (соответственно кривые 6—1) флотации кальцита (0,074—0,104 мм) в щелочной среде в беспенном аппарате (см. рис. 2.4, б) от расхода таллактама.

Как уже отмечалось выше, сначала делается попытка отфлотировать материал без подачи собирателя, затем в аппарат подают наименьшую из запланированных дозировку собирателя (в данном случае 0,1 кг/т), смесь кондиционируют в течение 4 мин, в аппарат подают воздух и проводят флотацию в течение 20 мин с регистрацией выхода концентрата по высоте h столба осадка в приемнике 29. Затем отфлотированный материал выдавливают через кран 30 в трубку 3, в аппарат дополнительно подают собиратель. Пульпу кондиционируют и флотируют так же, как и в первом случае. Так повторяют до тех пор, пока не будут проведены опыты флотации с полным расходом собирателя или других реагентов. По полученным зависимостям $\gamma(c)$ можно легко построить кривые кинетики процесса $\gamma(t)$ для каждого расхода собирателя и оценить различные параметры процесса.

На рис. 2.5, *г* ступенчатой кривой представлена зависимость выхода γ концентрата от числа m последовательно проведенных операций флотации одной и той же навески (12 г) угля марки К (0,5—1 мм) при расходе керосина 0,5 кг/т. Ордината первой ступени (горизонтальная линия) соответствует выходу концентрата после флотации в течение 4 мин. Вторая ступень, расположенная ниже, соответствует флотации (4 мин) той же навески после того, как из приемника 29 через кран 30 в трубку 3 (см. рис. 2.4, *б*) возвращается отфлотированный материал первой флотации. Цифры на оси абсцисс указывают на число возвращений концентрата для повторной флотации.

Из рис. 2.5, *г* следует, что каждый раз при проведении повторной флотации выход концентрата падает, т. е. частицы, которые перед этим флотировались, перестают извлекаться в концентрат, хотя условия проведения опытов остаются практически неизменными. Специальными опытами установлено, что понижение выхода не является результатом поглощения реагента порами угля или шламования последнего при столь продолжительном перемешивании.

Стрелка на рис. 2.5, *г* указывает на то, что перед началом очередной флотации на поверхность воды в полую трубку крана 27 (см. рис. 2.4, *б*), куда пузырьки выносят отфлотированные частицы, подается еще немного данного реагента. При последующей флотации это приводит к резкому повышению выхода концентрата. Отсюда следует, что отфлотированные частицы, достигая омасленной поверхности воды в пробке 27, уносят с собой в осадок в приемник 29 некоторое количество реагента, который при возвращении в аппарат весьма быстро передается при перемешивании другим частицам, восстанавливая их способность к флотации. Очевидно, что для успешной флотации толщина масляной пленки на поверхности гидрофобных частиц должна быть выше некоторого критического значения.

Опыты, проведенные с частицами различной крупности, показали возрастающую с увеличением крупности зерен чувствительность их флотуемости к толщине имеющегося на них масляного покрытия (Кокс и химия, 1967, № 10, с. 7).

Горизонтальными пунктирными линиями на рис. 2.5, *г* изображены выходы концентрата, когда после каждого флотационного опыта с поверхности воды в пробке 28 переливом удаляется реагент, оставшийся от попавших ранее на эту поверхность отфлотированных частиц концентрата.

С ростом вязкости реагента высота ступенек повышается, т. е. капельки реагента прочнее закрепляются на поверхности частиц.

Описанные опыты свидетельствуют о том, что таким образом можно оценивать относительную прочность закрепления аполярных реагентов на поверхности частиц.

Передача аполярного реагента с частицы на частицу может быть проиллюстрирована также следующим опытом. На поверхность воды в пробку 27 наносят некоторое количество реагента, например 3 мг, и через эту омасленную поверхность воды пропускают 0,5 % навески замоченного угля. Остальные 99,5 % навески подают непосредственно в аппарат и к ним из приемника 29 продавливают омасленные частицы. После перемешивания омасленных и неомасленных частиц проводят флотацию с получением выхода концентрата порядка 20 %. Таким образом, каждая омасленная частица в свою очередь омаслила около 40 частиц. Если подать на поверхность воды в пробку 27 6 мг (0,5 кг/т) реагента и повторить опыт, то выход возрастет до 35 %, т. е. передача реагента с частицы на частицу пойдет еще интенсивнее.

Вероятно, в процессе кондиционирования флотационной пульпы передача реагента с омасленных частиц на неомасленные носит лавинный характер и это является причиной малой эффективности операции эмульгирования аполярных реагентов, когда дисперсность приготовленной эмульсии недостаточна, а флотация ведется в механических флотационных машинах, обеспечивающих интенсивное перемешивание пульпы.

На рис. 2.5, *д* показана зависимость флотуемости частиц сильвина (0,25—0,5 мм) от расхода гексадециламина за 5 (кривые 2, 4, 6) и 10 мин (кривые 1, 3, 5) при температуре в 20, 30 и 40 °С. Характерно, что ход кривых 1, 2 при 40 °С резко отличается от хода кривых 5, 6 и 3, 4, снятых соответственно при 20 и 30 °С. Эти опыты позволили объяснить причины сезонности результатов промышленной флотации сильвина аминами [9].

Беспенный аппарат (рис. 2.6), выполненный в блоке из плексигласа, в котором были получены, в частности, результаты, представленные на рис. 2.5, *д*, является как бы сочетанием

конструкций, изображенных на рис. 2.4. Стабильная работа аналогичных аппаратов в течение более десятка лет в различных лабораториях позволяет рекомендовать их для проведения различных исследований как с водорастворимыми, так и водонерастворимыми реагентами.

В прибор заливают воду (или рассол при флотации водорастворимых солей) и в агитационную часть помещают навеску узкого класса обесшламленного минерала. Эта часть прибора состоит из конуса 9 и улитки 8, разделенных кольцевым сужением, слегка превышающим диаметр импеллера 7, закрепленного на вертикальном плексигласовом валу, связанном посредством накидной гайки 13, с текстурной передачей 12 и электродвигателем 10. Аппарат крепят на

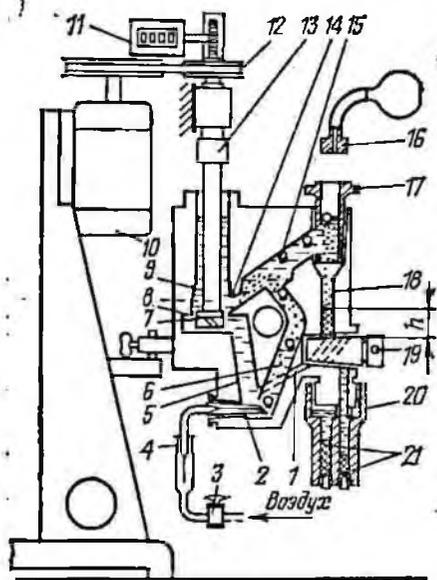


Рис. 2.6. Беспенный аппарат, выполненный в блоке из плексигласа и снабженный термостатирующей рубашкой

станции типовой лабораторной флотационной машины. При вращении импеллера ($900-1000 \text{ мин}^{-1}$) пульпа из конической части затягивается через кольцевой зазор в улитку, вытесняется в отводную трубку 5 и по трубке 6 возвращается через сужение 14 в камеру перемешивания. Реагенты в зависимости от их физических свойств подаются в пульпу либо в виде раствора, либо в виде эмульсии (аполярные реагенты). По окончании перемешивания открывают кран 3 и через дозирующий капилляр 4 по тонкому каналу в шлифе 2 в прибор подается воздух в виде мелких пузырьков. Последние минерализуются и, проходя по трубкам 6 и 15, поступают в полую пробку крана 17, где пузырьки разрушаются, а налипшие на них частицы оседают в приемник 18. Выход концентрата за данный промежуток времени можно оценивать по высоте h осадка (при проведении опытов с возвратом концентрата для повторной флотации).

Возврат концентрата осуществляется следующим образом. Пробку двухходового крана 19 поворачивают так, чтобы соединить приемник 18 (показано пунктиром) с трубкой 1, а пробку крана 17 поворачивают на 90° , чтобы отделить приемник сверху от остальной части прибора. Осадок продавливают в камеру перемешивания с помощью груши, соединяемой шлифом 16 с краном 17. Такой способ возврата отфлотированных частиц для

повторной флотации исключает их извлечение из воды, которое приводит к нежелательному удалению реагента с поверхности частиц.

Для постановки опытов с дробным отбором концентрата необходимо трубку крана 19 повернуть на 180°. Тогда частицы из приемника 18 будут поступать в одну из полостей 21, расположенных по окружности цилиндрического блока 20, соединенного с корпусом прибора посредством шлифа. Смена полостей осуществляется поворотом блока 20 на соответствующий угол. Частота вращения импеллера контролируется счетчиком оборотов 11 и регулируется вариатором.

К передней и задней стенкам корпуса прибора приклеивают плоские камеры с лабиринтом, через которые пропускают воду от ультратермостата для поддержания в пульпе заданной температуры.

В трубке 6 сделаны небольшие и короткие по длине расширения с резкими переходами, создающие в восходящем потоке заметную турбулентность, благодаря которой непрочно закрепившиеся частицы отрываются от пузырьков. Флотация из турбулентной среды позволяет получать в беспенном аппарате результаты, весьма близкие к тем, которые получаются в пенных флотационных машинах.

Необходимо отметить, что в литературе описано большое число беспенных аппаратов других конструкций, созданных для решения различных задач.

2.2. Методы оценки изменения смачиваемости поверхности

Различие в смачиваемости поверхности частиц — основа их разделения при флотации. Это различие может быть естественным и искусственно созданным посредством реагентов. Последнее, в принципе, неограниченно раздвигает пределы применимости процесса флотации.

Для оценки активности реагентов, их оптимального расхода, выяснения механизма действия и решения ряда других задач было разработано и применено большое число разнообразных методов определения смачиваемости поверхности, ее изменения и способов выражения результатов измерений. Рассмотреть их все не представляется возможным, но интересующихся можно отослать к монографиям по флотации К. Л. Сазерленда, И. В. Уорка (1958 г.) и А. М. Годэна (1959 г.), в которых имеется богатая библиография по данному вопросу.

В настоящем разделе будут рассмотрены только три метода, которые, по-видимому, получили наибольшее распространение, но не всегда правильно используются.

Измерение краевых углов. Краевые углы образуются у линейной границы трех соприкасающихся фаз, измеряются в

плоскости, нормальной к этой линейной границе, причем в более полярной жидкой фазе (обычно воде), т. е. так, как это показано на рис. 1.2, б—д или на рис. 1.7, где нормальная плоскость совпадает с плоскостью чертежа. Обычно краевой угол обозначают буквой θ . Поскольку в литературе по флотации встречается не менее пяти углов, то рационально снабдить эти обозначения индексом, поясняющим, какой из углов имеется в виду.

Для измерения краевого угла исследуемую трехфазную границу (например, пузырек на рис. 1.2, в) освещают параллельными лучами проходящего света. Контуры граничащих фаз можно либо проектировать на экран, где по их тени транспортом определяют угол, либо наблюдать с помощью микроскопа, снабженного окулятором с угломерной головкой, либо фотографировать и углы измерять на негативах фотоснимков. Последний способ более кропотлив, но позволяет получать наиболее точные значения углов и, кроме того, остаются подтверждающие документы в виде фотографий исследуемого объекта.

Простое устройство (рис. 2.7), которое позволяет измерять все виды углов, состоит из прозрачной кюветы 4 с плоскопараллельными стенками, устанавливаемой на подставке, закрепленной в державке 2, с помощью которой можно перемещать кювету по вертикали до установления ее против центра отверстия в предметном столике 7 от поляризационного микроскопа, привинченного к вертикальной стойке 3. На столике закреплен препаратодователь 8 с державкой 10, на горизонтальной поверхности которой снизу или сверху закрепляют образец минерала или другого твердого тела для измерения краевых углов.

К исследуемой поверхности с помощью передвижного устройства 1 на стойке 13 подводится кончик стеклянной пипетки 9 и по центру столика 7 выдавливается пузырек 5. Форма пузырька может быть деформирована либо кончиком пипетки 9, либо наклоном державки 10 при повороте столика 7 вращением маховика 6. Если пузырек находится на оси отверстия в столике 7, то при его повороте он остается в центре кадра и изменение углов легко наблюдать и фотографировать без необходимости перемещения державки. Значения углов могут быть найдены либо с помощью транспортира, закрепленного на тубусе микроскопа 11, либо по фотографиям, полученным с помощью фотоаппарата 12.

Краевой угол смачивания θ_p . Этот угол входит в выражение закона Юнга (см. разд. 1.3). Угол θ_p устанавливается при равновесии трех направленных сил — векторов поверхностного натяжения на трехфазной границе раздела. В простейшем случае плоской подложки (рис. 2.8, а) указанное условие равновесия имеет вид уравнений (1.2). Для деформируемой подложки

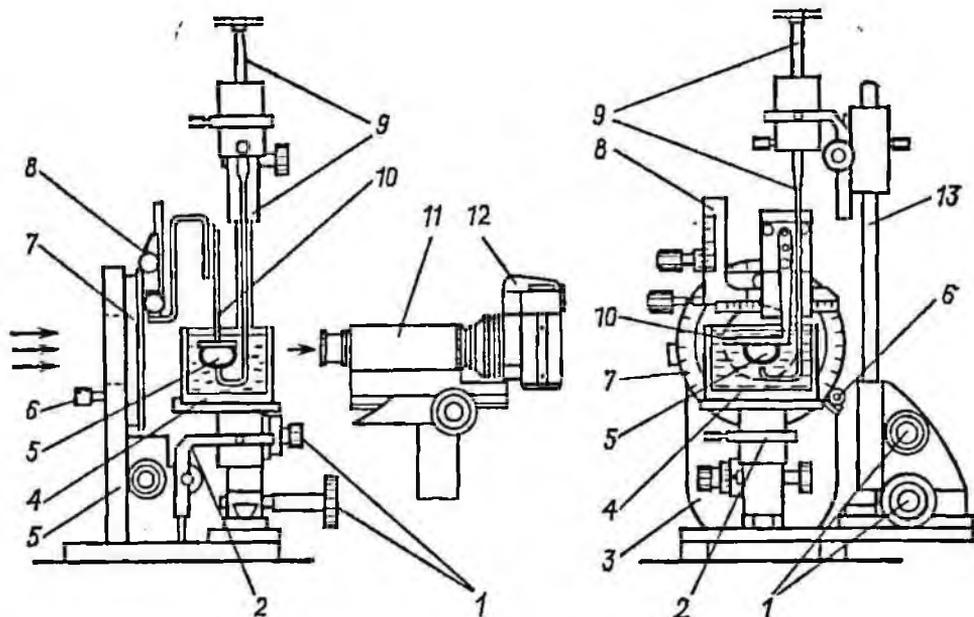


Рис. 2.7. Прибор для измерения краевых углов смачивания, гистерезиса смачивания и критического угла отрыва пузырька

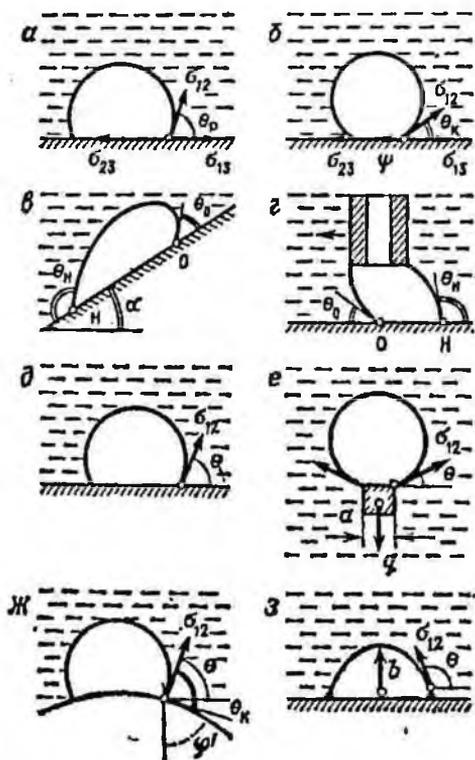


Рис. 2.8. Различные углы у периметра контакта пузырька с подложкой

ртути уравнение дополняется еще одним членом [см. уравнение (1.29)].

Если рассматривать σ не как удельные силы, а как удельные свободные энергии граничащих фаз, то также можно получить уравнение (1.2) с дополнительной информацией, что угол θ_p соответствует минимуму свободной поверхностной энергии системы. Весьма часто вместо пузырька воздуха или газа используют капельку неполярного масла. В этом случае измеряют краевые углы избирательного смачивания [2], которые используют для классификации поверхностей на гидрофобные ($90^\circ < \theta_p < 180^\circ$) и гидрофильные ($0^\circ \leq \theta_p \leq 90^\circ$).

Характерная особенность θ_p — полная независимость от размера граничащих фаз (если они не микроскопичны), их взаимного расположения и прочих факторов, не оказывающих влияния на значения σ на трех границах раздела. Это обстоятельство и, в частности, инвариантность θ_p по отношению к объему пузырька (капли) может служить критерием при его диагностировании, т. е. признаком, указывающим на истинность измеряемых значений. Следует отметить, что из-за скрытых погрешностей в работах ряда авторов наблюдалась зависимость θ_p от объема пузырька и это служило основанием для необоснованной критики закона Юнга [2, с. 30].

Краевой угол θ_k обычно наблюдается на трехфазной границе раздела при наличии дополнительной силы ψ (рис. 2.8, б), тормозящей перемещение периметра контакта, которое необходимо для достижения состояния равновесия. Согласно представлениям, развитым П. А. Ребиндером, величины θ_k и θ_p связаны между собой количественным соотношением $\sigma_{23} + \psi = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta_k$ или $\cos \theta_k = (\sigma_{23} - \sigma_{13}) / \sigma_{12} + \psi / \sigma_{12}$. Используя уравнение (1.2), получим

$$\cos \theta_k = \cos \theta_p + h, \quad (2.1)$$

где h — гистерезис смачивания.

В редких случаях, когда $\psi = 0$, имеем $\theta_k = \theta_p$. Однако ψ и h могут быть значительными при $\theta_p = 0$. Поэтому θ_k может изменяться под влиянием внешних воздействий не в результате изменения смачиваемости исследуемой поверхности (как θ_p), а за счет изменения ψ и h . В этом состоит существенное различие между θ_k и θ_p .

Краевые углы натекания θ_n и оттекания θ_o были введены Салманом [2], изучавшим причины несоответствия между значениями θ_k , полученными в работах различных исследователей для одних и тех же минералов и реагентов. Он установил, что краевые углы в зависимости от условий измерений могут иметь максимальные и минимальные значения (рис. 2.8, в, г). Разность между ними $\Delta\theta$ была названа в 1920 г. гистерезисом

краевого угла. Последний обеспечивает устойчивое равновесие частиц при пленочной флотации. Выражение

$$\Delta\theta = \theta_n - \theta_0 \quad (2.2)$$

применяется в зарубежной литературе, однако физически более понятным является выражение (2.1) или, применительно к рассматриваемым углам, выражение, записанное также П. А. Ребиндером.

$$h' = \cos \theta_0 - \cos \theta_n \quad (2.3)$$

где h' — гистерезис смачивания.

В принципе h' может несколько отличаться от h , поскольку при ее определении используются другие значения углов. Так, в уравнения (2.2) и (2.3) подставляются значения углов только в двух точках периметра: «н» и «о» (см. рис. 2.8, в, г), а в уравнение (2.1) — значения, принимаемые углами вдоль всего периметра контакта (см. рис. 2.8, б), что безусловно предпочтительнее. Очевидно, что при $\Delta\theta = 0$ или при $h = 0$ $\theta_n = \theta_0$.

Часто гистерезис смачивания оценивается по значению угла α (см. рис. 2.8, в) наклона исследуемой поверхности к горизонту, при котором начинается движение пузырьков (капли) по ней. Угол α называется критическим углом отрыва.

Поскольку определение θ_p сложно и трудоемко, то часто при решении практических задач вместо него используется угол α и соответственно уравнение (2.3) вместо (2.1).

Необходимо отметить, что при пенной флотации явление гистерезиса смачивания нежелательно, ибо может затруднить прилипание частиц к пузырькам. Вместе с тем явление гистерезиса смачивания является до настоящего времени наиболее чувствительным индикатором изменений, которые происходят на поверхности твердого тела под влиянием флотационных реагентов [2].

Угол θ наклона поверхности раздела жидкость — газ к горизонту у периметра трехфазного контакта. Физический смысл этого угла поясняют схемы на рис. 2.8, д—з. Угол θ используется для определения вертикальной составляющей вектора σ_{12} при вычислении силы прилипания F_1 [см. уравнение (1.14)] пузырька к подложке или частицы к пузырьку.

В частном случае гладкой горизонтальной подложки (см. рис. 2.8, д) $\theta = \theta_k$.

В случае выпуклой подложки (см. рис. 2.8, ж) значения θ и θ_k различны, но могут быть связаны простым соотношением

$$\sin \theta = -\cos(\theta_k + \varphi'),$$

где φ' — угол формы [2].

При окаймлении периметра контакта пузырька и подложки (частицы) маслом или аполярным реагентом вместо одной по-

являются три линейные границы раздела, причем в уравнение (1.14) следует подставлять угол θ (см. рис. 2.8, з) наклона поверхности пузырька к горизонту на уровне верхнего края каймы, хотя бы потому, что до подложки поверхность пузырька уже не доходит. Окаймление периметра контакта обычно сопровождается растеканием и уплощением пузырька. Растекание пузырька обусловлено, как правило, не повышенным гидрофобности подложки, как это часто ошибочно считают, а снижением σ_{12} в результате растекания реагента по поверхности пузырька и увеличением отличия формы пузырька от сферической в соответствии с уравнением Лапласа (1.8), так как снижение σ должно привести к увеличению β , уплощению пузырька и росту θ , если к этому нет каких-либо препятствий, например в виде гистерезиса смачивания или ограничения подложки.

Условие взаимного равенства рассмотренных краевых углов. При отсутствии гистерезиса смачивания, использовании большой горизонтальной подложки и отсутствии следов масляной фазы в растворе все пять рассмотренных краевых углов будут равны между собой, т. е.

$$\theta_p = \theta_k = \theta_n = \theta_o = \theta.$$

Очевидно, что данное равенство соответствует исключительному случаю, далекому от реализуемого при пенной флотации. Тем не менее, многие авторы, решая задачи флотации, рассматривают по совершенно непонятным причинам именно этот случай. Возможно, это происходит потому, что позволяет в расчетах и выкладках пользоваться любым углом и легко заменять в процессе вывода один угол другим.

Каждый из рассмотренных краевых углов имеет свою область применения, их не следует путать.

Факторы, влияющие на измеряемые значения краевых углов. Обычно краевые углы смачивания θ_p на исследуемой поверхности определяют с целью оценки изменений, которые могут произойти на ней под влиянием каких-либо реагентов или внешних физических воздействий.

Во всех ранее опубликованных работах уделяется весьма много внимания методам обработки, последующей очистки и полировки (до зеркального блеска) исследуемой твердой поверхности с целью устранения помех к установлению равновесного краевого угла. Считалось, что помехами могут быть шероховатость поверхности и различные загрязнения, затрудняющие перемещение периметра пузырька (капли) по ней.

Последующие работы, однако, показали, что даже крайне малое количество масла, поданного с используемыми реагентами или образовавшегося на поверхности минерала в воде (например, диксантогенид), может резко исказить измеряемые значения угла по двум причинам: во-первых, из-за того, что

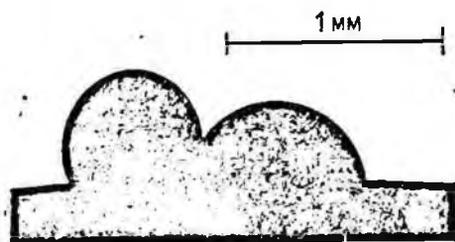


Рис. 2.9. Микрофотографии пузырьков водорода

образуется кайма (рис. 2.8, з) и наблюдаемый угол уже будет не θ_p , а θ , и, во-вторых, из-за того, что эта масляная фаза, растекаясь по поверхности пузырька, резко снижает σ на ней и в соответствии с уравнением (1.8) уплощает пузырек и увеличивает угол θ .

Рассмотрим два примера, иллюстрирующие трудность определения истинных значений краевых углов смачивания.

Пример 1. На рис. 2.9 изображены два маленьких пузырька водорода, объемом по $0,15 \text{ мм}^3$, «сидящих» в $0,5 \text{ М}$ растворе Na_2SO_4 на поверхности поляризованной ртути при потенциале $-0,8 \text{ В}$ по сравнению с нормальным каломельным электродом. Любопытно, что пузырьки обладают различными краевыми углами, равными 62° (левый пузырек) и 92° (правый). Угол 62° соответствует значению θ_p при этой поляризации. Значения σ_{23} между ртутью, левым и правым пузырьками, вычисленные по соотношению (1.29), соответственно равны 462 и 427 мН/м . Из этих данных следует, что под уплощенным пузырьком на поверхности ртути (площадью $0,51 \text{ мм}^2$) сконцентрировалось значительное количество поверхностно-активного вещества, снизившее значение σ_{23} на 35 мН/м по сравнению с чистой прослойкой под левым пузырьком. Запачкана и поверхность правого пузырька (иначе пузырьки бы слились). Положение в принципе меняется при потенциале $-0,6 \text{ В}$, близком к электрокапиллярному максимуму, когда загрязнения перетекают с поверхности пузырька на поверхность ртути и пузырьки сливаются [2].

Приведенный пример показывает, что даже на идеально гладкой легко подвижной поверхности ртути в сравнительно чистых условиях (практически недостижимых при работе с минералами) определение значений краевых углов, соответствующих уравнению Юнга (1.2), затруднительно.

Пример 2. Практически во всех учебниках по флотации приводятся значения краевых углов, измеренных Уорком и Коксом в 1935 г. на полированных поверхностях различных минералов. Имн было установлено, что независимо от минерала (галенит, сфалерит, пирит, халькопирит и т. д.) и структуры полярной группы собирателя (меркаптан, ксантогенат, дитиокарбамат, дитиофосфат и т. д.) значение наблюдаемого краевого угла определяется, например, длиной нормального алкильного радикала или числом атомов углерода в нем. Так, при одном атоме углерода угол во всех случаях равен 50° , при двух — 60° , при трех — 68° , при четырех — 74° и т. д. Как известно из правила Траубе, длина радикала определяет поверхностную активность веществ с гетерополярным строением молекул и ионов по отношению к границе вода — газ, т. е. чем длиннее радикал, тем при прочих равных условиях больше понижение σ_{12} и в соответствии с уравнением (1.8) сильнее уплощается пузырек и больше наблюдаемый угол. Возможно, что именно этим обусловлены результаты Уорка и Кокса, а не ростом гидрофобности поверхности минерала, как они априорно считали. Выяснить этот немаловажный вопрос можно только на основе значений θ_p , а для проверки того, что в измерениях фигурируют именно θ_p , следует применить диагностические критерии.

Диагностические критерии, необходимые для установления вида наблюдаемого краевого угла. Можно назвать три таких критерия.

1. Критерием соответствия измеряемого угла θ_p может быть его независимость от объема пузырька и взаимного расположения фаз, т. е. при раздувании пузырька, например путем создания в измерительной ячейке разрежения, угол должен сохранять значение неизменным, периметр контакта плавно расти, а σ_{12} сохранять значение постоянным. Последнее можно контролировать, определяя σ_{12} по фотографиям контуров пузырька в процессе его раздувания. При сбросе разрежения в ячейке периметр пузырька должен принять свое первоначальное значение.

2. Наблюдаемый угол будет θ_k , т. е. гистерезисный, если при раздувании пузырька периметр его основания остается неизменным, а краевой угол уменьшается до значения угла оттекания θ_0 . Дальнейшее раздувание пузырька приводит к росту его периметра при неизменном угле θ_0 , а затем — к росту краевого угла и отрыву при некотором угле натекания θ_n . Обратная картина наблюдается при сокращении объема начального пузырька. Кроме того, гистерезисный характер угла можно оценить, наклонив исследуемую поверхность с пузырьком и обнаружив θ_n и θ_0 (см. рис. 2.8, в).

3. Наблюдаемый на плоской поверхности угол будет углом θ , если периметр контакта окаймлен аполярным реагентом. В этом случае при раздувании пузырька периметр его контакта может показывать исключительную подвижность, σ_{12} растет, а θ падает. Возможно, что после сброса разрежения периметр контакта окажется больше первоначального его значения.

В заключение следует отметить, что существующие методики измерения краевых углов (см. рис. 2.8, а—в) не моделируют условий закрепления частиц на свободных пузырьках (см. рис. 2.8, е), т. е. условий пенной флотации. В этом их большой недостаток. Различие обусловлено тем, что в первом случае, помимо капиллярных сил прилипания F_1 и отрыва F_3 к периметру трехфазного контакта приложена гидростатическая сила отрыва F_2 , численно равная архимедовой силе пузырька, но направленная в противоположную сторону, а во втором случае — сила отрыва q , обусловленная весом частицы в воде.

Различие между этими двумя случаями легко увидеть хотя бы в том, что сила F_A ограничивает размер пузырька, который может удержаться на данной подложке, а сила q такого ограничения не вносит, т. е. к большому пузырьку может прилипнуть и отфлотировать сколь угодно малая частица, от которой, однако, пузырек оторвется (из-за силы F_A), если эту частицу закрепить.

В связи с этим более предпочтительно использовать для оценки характера действия реагентов на поверхности частиц

более простую и наглядную методику измерения сил отрыва исследуемых частиц от пузырьков с соблюдением соответствующих правил, а трудоемкие и кропотливые измерения θ_p проводить лишь для контроля отдельных закономерностей и явлений, обнаруженных по этим и другим методикам. Это позволит в какой-то мере установить связь с результатами, полученными ранее.

2.3. Методы определения времени прилипания частиц к пузырькам

Рассмотрим «нулевой» метод, появившийся в практике исследования в 20-х годах и не потерявший своего значения и в настоящее время. Метод используется для оценки характера взаимодействия реагентов с поверхностью минерала. В кювете 1 (рис. 2.10, а) к шлифу минерала 2 на державке 4 подводят пузырек 3 и регистрируют, например, отсутствие его прилипания к минералу. После этого в кювету подают собиратель до концентрации, при которой происходит прилипание. Затем меняют, например, рН до тех пор, пока прилипание не прекратится. После этого можно увеличить концентрацию собирателя до возобновления акта прилипания. Продолжая опыт таким образом, можно построить линию разделения областей прилипания пузырька к данному минералу и неприлипания. Если такую же кривую построить для второго минерала, то область между этими двумя кривыми будет соответствовать расходу реагентов, при котором можно флотацией разделить эти минералы. Естественно, что при таком исследовании трудно оценить некоторые нюансы, которые были установлены посредством контактных приборов И. Свен-Нильсона (1935 г.), М. А. Эйгелеса (1939 г.) и В. А. Глембоцкого (1953 г.).

Контактный прибор И. Свен-Нильсона (рис. 2.10, б). Назначение контактного прибора состоит в том, чтобы державку 4 с пузырьком 3 на заданное время t подводить сверху к горизонтально расположенной шлифованной поверхности минерала 2, находящегося в кювете 1, заполненной раствором. Пузырек приближается к минералу в результате притяжения якоря 7 к сердечникам катушек 6 при пропускании через них электрического тока. Скорость приближения регулируют силой тока, продолжительность контакта пузырек — минерал — временем пропускания тока. Когда ток прерывается, держатель отводится вверх пластинчатой пружиной 5. Подвижная часть прибора сделана так, чтобы инерция ее была минимальной. Ход ее l регулируют микрометрическим винтом 8. Если за время контакта пузырька и минерала прилипания не произошло, то вместе с державкой от минерала отводится и пузырек. Минимальное время, необ-

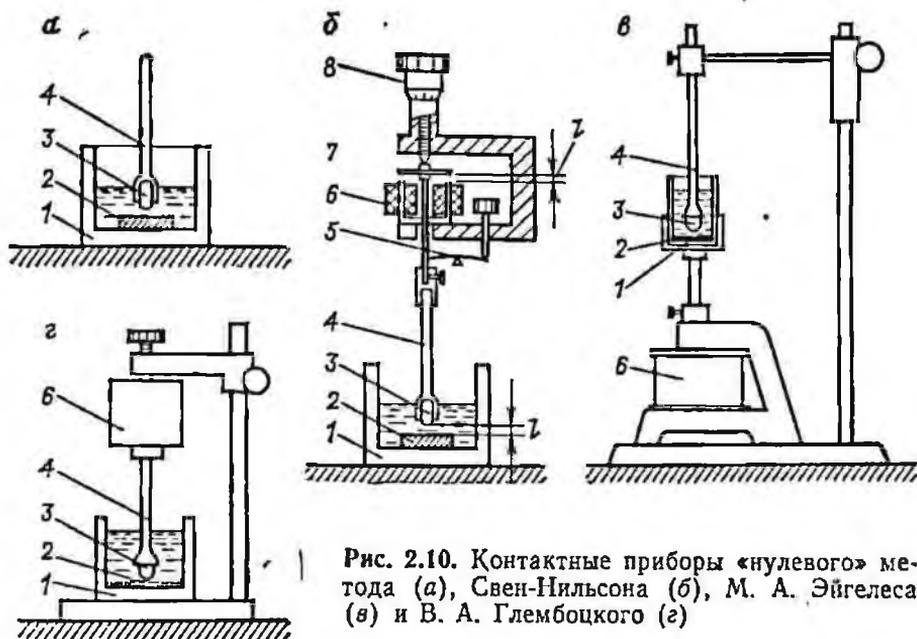


Рис. 2.10. Контактные приборы «нулевого» метода (а), Свен-Нильсона (б), М. А. Эйгелеса (в) и В. А. Глембоцкого (г)

ходимое для прилипания пузырька к минералу, было названо Свен-Нильсоном временем индукции и обозначено t .

В контактном приборе М. А. Эйгелеса (рис. 2.10, в) державка 4 с пузырьком 3 неподвижна, а кювета 1 с раствором и узким классом исследуемого минерала 2 на ее дне поднимается вверх на заданное время t с помощью электромагнита 6. Подбрасываемые вверх частицы контактируют с пузырьком. По утверждению автора, минимальное время контакта может быть на порядок меньше, чем в приборе Свен-Нильсона, т. е. порядка 0,005 с.

Эйгелес подтвердил результаты Свен-Нильсона, дополнив их тем, что в известном интервале флотационной крупности частиц время прилипания уменьшается с уменьшением размера частиц. Так же как и в случае с пузырьками (у Свен-Нильсона), это легко объясняется облегчением оттока жидкости из предполагаемого места контакта пузырек — частица (подложка).

Недостаток прибора — большая инерционность подвижной его части.

Контактный прибор В. А. Глембоцкого (рис. 2.10, г), в принципе, отличается от прибора Свен-Нильсона тем, что вместо шлифа используются, как и в приборе М. А. Эйгелеса, узкие классы минерала.

К недостатку прибора можно отнести некоторое размывание слоя частиц потоком жидкости впереди движущейся вниз державки с пузырьком. Это вносит некоторую неопределенность в

степень прижатия пузырька к частицам. По-видимому, используя электрическую часть прибора, измерения рационально проводить с шлифом, как в методике Свен-Нильсона.

В дополнение к наблюдениям Свен-Нильсона можно заметить, что время индукции заметно уменьшается также при снижении гистерезиса смачивания на исследуемой поверхности, которое наблюдается при наличии на ней аполярного реагента. Это обстоятельство послужило одним из доводов к распространению ошибочному представлению, что аполярные реагенты способны дополнительно гидрофобизировать твердую поверхность. Наиболее наглядно это можно показать безуспешностью попытки флотировать кристаллы водорастворимых солей аполярными реагентами. В отсутствие, например, аминов ни флотации, ни прилипания пузырьков к кристаллам не происходит.

2.4. Методы измерения сил отрыва частиц от пузырьков

Измерение сил отрыва исследуемой поверхности от пузырьков преследует следующие цели:

определить влияние различных реагентов на прочность контакта частица — пузырек;

выяснить механизм упрочнения контакта частица — пузырек и тем самым установить свойства, которыми должны для этого обладать реагенты, применяемые на практике;

оценить изменения, которые происходят на поверхности твердого тела под влиянием реагентов.

В литературе описано несколько методик измерения сил отрыва [10]. При своей простоте и наглядности некоторые из них приводили к результатам, противоречащим данным практики флотации. Рассмотрим их, чтобы не повторять досадных ошибок предшественников и уяснить немаловажный вопрос — как проводить измерение сил отрыва, чтобы решить перечисленные выше задачи.

Метод оценки прочности прилипания пузырька к исследуемой подложке по объему отрывающегося от нее пузырька. Поскольку для повышения прочности флотируемых частиц в пульпу добавляют аполярные реагенты, то большинство измерений, связанных с оценкой прочности контакта частица — пузырек, проводилось в присутствии именно таких реагентов.

На рис. 2.11 (а 1) показан пузырек объемом $8,5 \text{ мм}^3$, сидящий на торце медного цилиндра диаметром $2,4 \text{ мм}$, обработанного бутиловым ксантогенатом и промытого водой ($\sigma = 71 \text{ мН/м}$). При создании в ячейке разрежения пузырек раздувается до объема 40 мм^3 (б 1) и отрывается от цилиндра. Затем на поверхность цилиндра наносят небольшое количество керосина с люминофором для того, чтобы регистрировать относительный расход реагента по ширине светящейся каймы (бе-

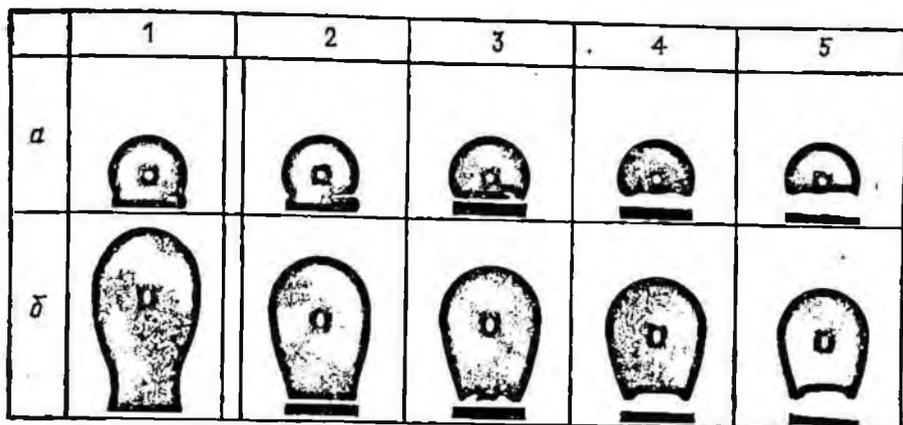


Рис. 2.11. Микрофотографии «начальных» пузырьков, посаженных на ограниченную подложку (*a*), и пузырьков, раздутых до состояний, предшествующих их отрыву от подложки (*b*) в отсутствие керосина (1) и в присутствии его возрастающих количеств (2—5)

Количество керосина определяет ширину каймы, люминесцирующей в ультрафиолетовом свете

лая линия между пузырьком и цилиндром), и сажают такой же начальный пузырек объемом $8,5 \text{ мм}^3$ (*a* 2), который при разрежении отрывается (*b* 2) уже при объеме 31 мм^3 ($\sigma = 61,6 \text{ мН/м}$). После этого опыты повторяют с возрастающим расходом керосина (белые полосы делают все шире), и последний в этом ряду пузырек (*a* 5, *b* 5) отрывается при объеме 22 мм^3 ($\sigma = 53,7 \text{ мН/м}$) [10].

Выводы, которые делались исследователями по таким результатам, были однозначны: керосин понижает прочность прилипания частиц к пузырькам, хотя известно, что в присутствии керосина начинают флотироваться более крупные и тяжелые частицы.

При постановке аналогичных опытов на подложке, не ограничивающей периметр пузырька, получаются обратные результаты, т. е. в присутствии аполярного реагента объем отрывающихся при раздувании пузырьков больше, чем без реагента.

Для объяснения этого противоречия достаточно решить уравнение (1.14) относительно объема пузырька:

$$V = [\pi/(4\delta g)] a^2 \sigma (1/R - 1/\rho). \quad (2.4)$$

На рис. 2.12 приведены зависимости $1/R$ и $1/\rho$ от объема V пузырьков, рассчитанные с помощью таблиц Башфорта и Адамса для значений σ , соответственно равных 30, 50 и 70 мН/м. Из графиков следует, что во всех случаях перед отрывом пузырька значение ρ по модулю в 2 раза больше R , т. е.

$$2|R| \approx |\rho|.$$

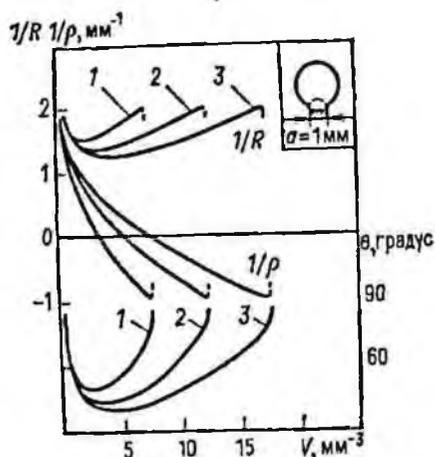


Рис. 2.12. Зависимости $1/R$, $1/\rho$ и θ для пузырьков различного объема V , посаженных на горизонтальную площадку диаметром 1 мм при σ , равном 30 (1), 50 (2) и 70 мН/м (3)

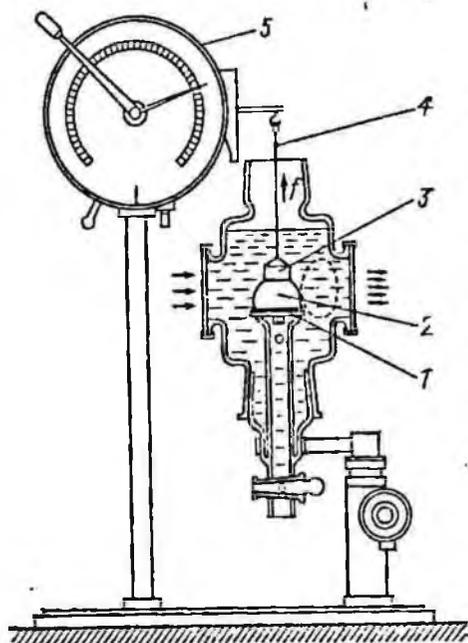


Рис. 2.13. Устройство для отрыва пузырька от подложки

Произведя в уравнении (2.4) соответствующую подстановку, получим, что перед отрывом пузырька объем его

$$V \approx 3\pi/(4\delta g) a\sigma = Ka\sigma.$$

Из последнего уравнения легко увидеть, что при постоянстве диаметра подложки, росте расхода реагента и снижении σ объем V должен уменьшаться, что и наблюдается в опытах. Если периметр пузырька не ограничен, то при наличии каймы и снижении σ пузырек может растечься [в соответствии с уравнением (1.8)], возросшее при этом a компенсирует в какой-то мере понижение σ и объем отрываемого пузырька несколько возрастет.

Резюмируя, можно отметить, что результаты наблюдений не содержат ошибки, но и не проясняют механизм действия реагентов, способствующих росту крупности частиц, извлекаемых при пенной флотации. Многочисленные исследования, проведенные по этой методике, не привели к положительным результатам лишь потому, что условия измерения не моделируют условий, реализуемых при закреплении частиц на свободных пузырьках (следствие 4 из уравнения Фрумкина—Кабанова) [2].

Метод оценки прочности прилипания пузырька к исследуемой подложке по значению силы, которую необходимо приложить для разрушения контакта между пузырьком и подложкой. Известны два варианта этого метода.

По первому варианту измеряют силу f , необходимую для отрыва пузырька 2 (рис. 2.13), прилипшего к исследуемой подложке 1, посредством отрывателя 3, подвешенного на тонкой нити 4 к коромыслу торсионных весов 5.

Простота и внешняя наглядность этой методики способствовали ее распространению и совершенствованию. Однако она, так же как и предыдущая, приводила к хорошо воспроизводимым, но неверным результатам, поскольку условия измерения противоречили условиям закрепления частиц на свободных пузырьках, когда архимедова сила пузырька не участвует в балансе сил, действующих между пузырьком и прилипшей частицей.

Второй вариант измерения сил отрыва моделирует условия закрепления частиц на свободных пузырьках. Для этого случая уравнение (1.23) записывают в виде

$$f = F_1 - F_3.$$

Это уравнение выражает баланс сил, действующих на границе пузырек — отрыватель (частица). Из него следует, что образование каймы не должно приводить к каким-либо заметным изменениям f , так как снижение σ в равной мере уменьшает F_1 и F_3 , т. е. аполярные реагенты в статических условиях не снижают силу отрыва частицы от пузырька, если только слой реагента не очень толстый [2, 10].

Если, однако, отрыв происходит в динамических условиях, то поверхностное натяжение σ на вытягиваемой поверхности пузырька локально растёт, поверхность пузырька выгибается и происходит одновременный рост σ и θ , приводящий к заметному увеличению силы отрыва.

Таким образом, чтобы избежать погрешностей, условия измерений должны моделировать условия закрепления частиц на свободных пузырьках, а измерения должны проводиться так, чтобы в балансе сил, действующих между отрывателем и пузырьком, архимедова сила пузырька не участвовала, т. е. должно соблюдаться следствие 4 из уравнения Фрумкина—Кабанова [2].

Измерения сил отрыва позволяют легко оценить изменения смачиваемости поверхности частиц под влиянием реагентов. Этот способ имеет следующие преимущества перед методикой изменения краевых углов смачивания:

- условия измерений моделируют закрепление частиц на свободных пузырьках (как при флотации);
- изменение смачиваемости под влиянием реагентов можно регистрировать на весьма малых участках поверхности частиц по изменению силы отрыва ее от пузырька;
- для измерений можно использовать частицы с необработанной (нешлифованной) поверхностью;

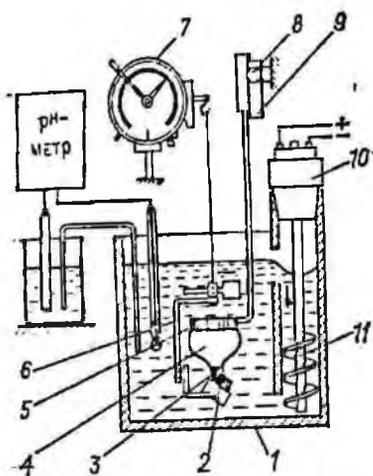
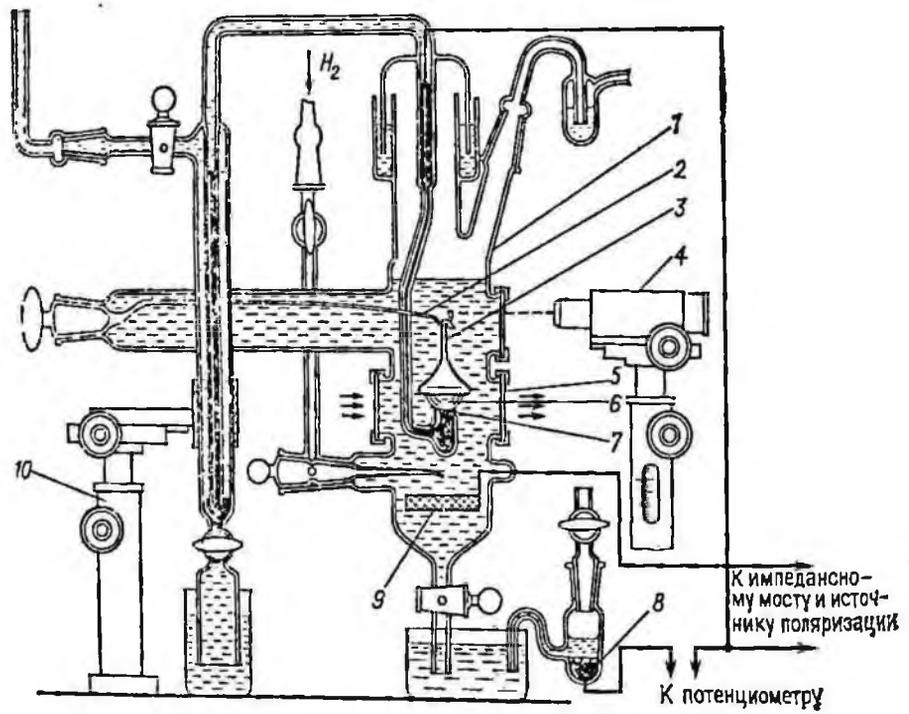


Рис. 2.14. Прибор для измерения силы отрыва минеральной частицы от воздушного пузырька

Рис. 2.15. Экспериментальная ячейка для одновременной регистрации краевого угла смачивания θ_p на поляризованной поверхности ртути, силы f отрыва от этой поверхности пузырька водорода и дифференциальной емкости C двойного слоя на поверхности ртути.

Значение θ_p определяется по микрофотографиям контура пузырька, сделанным в проходящих параллельных лучах света



изменение поверхностного натяжения на поверхности пузырька не оказывает заметного влияния на силу отрыва, измеряемую в статических условиях [10].

На рис. 2.14 изображена схема одного из вариантов ячейки, удобной для измерений. Используемую для измерений частицу помещают пинцетом в легкий цанговый зажим 2, шарнирно закрепленный на подвеске 6, висящей на тонкой капроновой нити (диаметром 10—20 мкм) на коромысле торсионных весов 7. Шарнирное устройство позволяет придавать горизонтальное

положение любой грани на поверхности частицы, чтобы по силе отрыва ее от «плененного» пузырька 4, «сидящего» в державке 5, оценивать изменения, которые могут произойти на поверхности частицы под влиянием введенных реагентов.

Частицу взвешивают в воде или в растворах реагентов, заливаемых в плоскопараллельную ячейку 1. После этого под державкой пипеткой выдувают пузырек выбранного размера, который медленно подводят поворотом маховика 8 кремальерой 9 к частице. Частицу и пузырек фотографируют до и после их контакта. Перемещая державку с пузырьком вверх и вниз и поворачивая ручку весов, измеряют действующую силу f по разности между показаниями весов в данный момент и до контакта.

Ячейка снабжена перемешивающим устройством, выполненным в виде тонкостенного плексигласового шнека 11, вращающегося с заданной частотой от микродвигателя 10. Шнек помещен в цилиндрический канал, и поэтому работа его по перекачиванию жидкости весьма эффективна. На рис. 2.14 показан случай, когда шнек гонит жидкость вниз, чтобы, например, поданный на поверхность жидкости реагент перемещался в нижние ее слои и мог быстрее прийти в соприкосновение с поверхностью частицы. Возможно и обратное перемещение жидкости.

Конструкция подвески позволяет поворачивать частицу вокруг вертикальной оси почти на 360° , чтобы можно было составить представление о форме контактирующей с пузырьком частицы и ее поверхности. Наряду с регистрацией действующей силы f рационально фотографировать частицы и пузырек для последующих измерений угла θ , длины периметра и вычисления σ по деформированному контуру пузырька.

На рис. 2.15 приведена схема ячейки 1, позволяющей в одном приборе по изменению прогиба стеклянной иглы 2 регистрировать с помощью горизонтального микроскопа 4 значение силы f отрыва пузырька 6 водорода, находящегося в колокольчике 3, от поляризованной поверхности ртути 7. Для измерения краевых углов θ_p и периметра контакта пузырька с ртутью его фотографируют с помощью второго микроскопа (не показан) в параллельных лучах (показаны стрелками) света, проходящего через окна в ячейке, закрытые шлифованными оптическими стеклами 5.

Чистоту поверхности ртути контролируют, измеряя дифференциальную емкость C двойного слоя на ней с помощью кольцевого сетчатого платинового электрода 9 с большой площадью поверхности. Потенциал ϕ ртути измеряют с помощью электрода 8 сравнения. Отрывающее усилие передается на периметр контакта пузырек — ртуть с помощью механизма 10 в результате перемещения колена, заполненного ртутью. Измерения производят в обескислороженной среде [11].

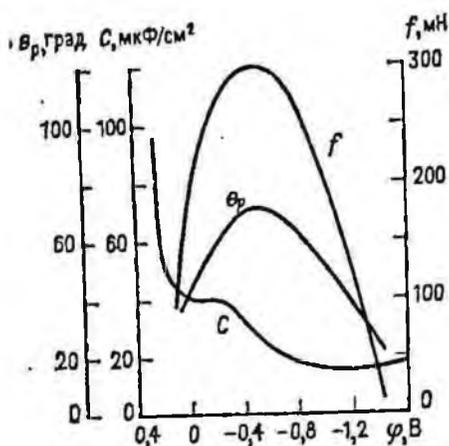


Рис. 2.16. Зависимости $\theta_p(\varphi)$, $f(\varphi)$ и $C(\varphi)$, полученные в 0,5 М растворе сульфата натрия для поляризованной поверхности ртути

С помощью данной ячейки получены зависимости $C(\varphi)$; $\theta_p(\varphi)$ и $f(\varphi)$ (рис. 2.16). Форма кривой $C(\varphi)$ и значения дифференциальной емкости свидетельствуют о чистоте поверхности ртути. Об этом же свидетельствуют значения θ_p в максимуме кривой $\theta_p(\varphi)$, из чего следует, что измеряемый угол действительно краевой угол смачивания. Весьма знаменательно, что максимумы и формы кривых $\theta_p(\varphi)$ и $f(\varphi)$ совпадают. Последнее, вероятно, может служить доказательством того, что, измеряя силы отрыва, можно оценивать изменения смачиваемости поверхности, происходящие под влиянием реагентов.

2.5. Метод с подкрашиванием водонерастворимых реагентов

В. И. Классен и И. Н. Плаксин, подкрасив керосин красным красителем (суданом), экспериментально показали (Докл. АН СССР, 1954, т. 95, № 4) его концентрацию вдоль линейной границы вода — воздух — угольная частица. Это была первая попытка приложения к флотации утверждения Д. Л. Талмуда и С. Е. Бреслера о возможности вытягивания в «нить» капли углеводородной жидкости при ее соприкосновении с трехфазной границей раздела газ — вода — твердое тело с гидрофобной поверхностью. Сопоставив свои результаты с данными практики флотации, В. И. Классен и И. Н. Плаксин указали, что такое окаймление периметра контакта частица — пузырек должно его упрочнять, что необходимо для исключения деминерализации пузырьков в динамических условиях пенной флотации.

Однако допускаемый ими большой перерасход реагента, вызванный необходимостью фотографирования на темной фоне, и условия опыта, близкие к пленочной флотации, лишали полученный результат достаточной убедительности в его применимости к процессу пенной флотации, что, по-видимому, и послужило поводом к его критике С. И. Митрофановым (Цветные металлы, 1958, № 4).

Тем не менее, необходимо отметить, что описанные опыты В. И. Классена и И. Н. Плаксина и дискуссия вокруг них привели к исследованиям, которые позволили в значительной мере вскрыть механизм действия аполярных реагентов при пенной флотации. Для этого были развиты новые методики, описанные ниже.

2.6. Метод, основанный на люминесценции флотационных реагентов

Метод является бесконтактным и может быть использован для визуальной оценки характера закрепления и распределения аполярных реагентов на поверхности частиц без их извлечения из воды, а также для решения ряда других задач, важных для понимания роли реагентов при пенной флотации и выяснения отдельных деталей механизма их действия (Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 2, с. 341—343).

Люминесценция реагентов возбуждается ультрафиолетовой радиацией. Весьма малые добавки к реагенту водонерастворимых люминофоров заметно усиливают его свечение и позволяют обнаруживать на поверхности частиц под водой микроскопления реагента диаметром до 1 мкм. Литература по методу приведена в работе [12].

Одним из достоинств метода является то, что поверхность исследуемых частиц и подложек не требует какой-то механической обработки, т. е. они могут быть такими, какими получаются после измельчения или раскола крупных зерен. Все операции эксперимента можно наблюдать в микроскоп и фотографировать.

Для решения соответствующих задач были разработаны две методики освещения, наблюдения и фотографирования объекта. Согласно первой из них освещение и фотографирование ведется сверху через неподвижную поверхность воды, а по второй — в горизонтальной плоскости через соответствующие окна в ячейке.

Применение первой методики позволило подтвердить капельное закрепление аполярных реагентов на поверхности частиц по механизму избирательного смачивания, когда количество закрепившегося реагента симбатно гидрофобности поверхности частиц; реальность окаймления периметра контакта частица — пузырек даже при малых расходах реагента, близких к флотационным; оценить влияние, которое оказывает извлечение частиц из воды на количество оставшегося на них аполярного реагента, и тем самым показать неприемлемость контактных методов исследования, разработанных для ионогенных собирателей, к изучению распределения аполярных реагентов на смоченной водною поверхности.

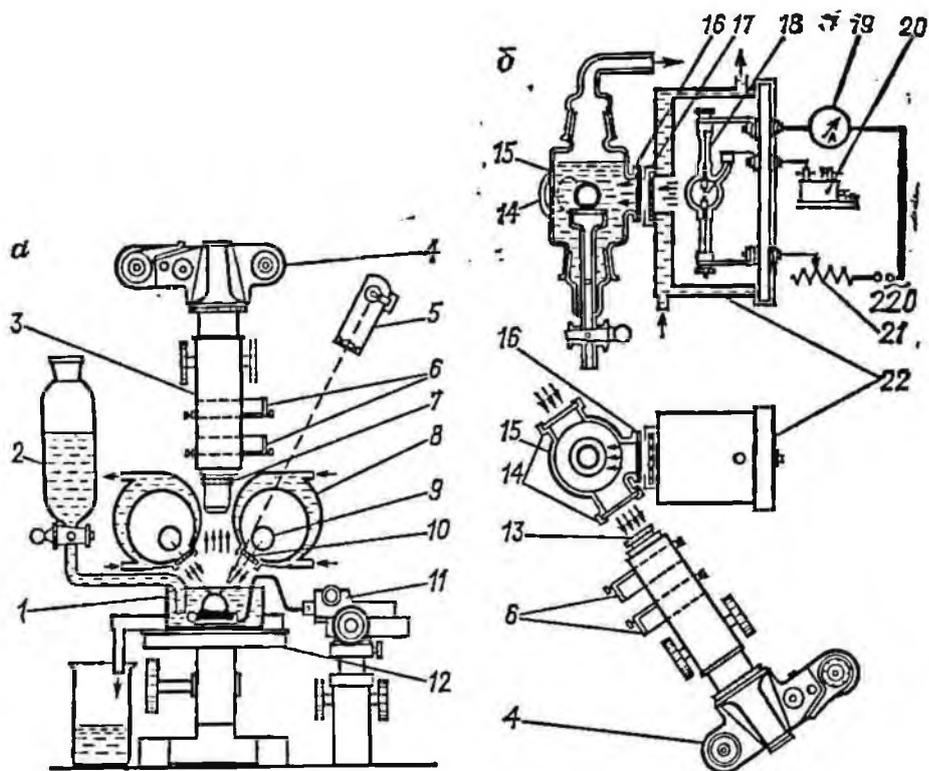


Рис. 2.17. Схемы освещения и фотографирования объектов в ультрафиолетовом и видимом свете:

а — сверху через слоистую поверхность воды; *б* — сбоку через окна ячейки, закрытые шлифованными к фланцам оптическими стеклами

При применении второй методики люминесцентные свойства реагентов играют подчиненную роль и используются главным образом для упрощения регистрации скоплений реагента и большей наглядности получаемых результатов. Основная информация в этом случае поступает от применяемых совместно других методов исследования, например, воздействия на периметр контакта частица — пузырек как тангенциальных, так и нормальных сил, а также от результатов бесконтактного определения поверхностного натяжения на границе пузырек — раствор и последующего вычисления сил, действующих между пузырьком и контактирующей с ним поверхностью в отсутствие и присутствии реагента. Это сочетание методов позволило исследовать различные механизмы образования каймы; показало, что окаймление контакта частица — пузырек не придает периметру трудноподвижности, а также то, что двумерная миграция молекул аполярного реагента даже по метильным группам плотного слоя адсорбированных одинаковых по длине гетерополярных молекул на поверхности воды протекает крайне медленно, а уже на твердой поверхности даже парафина не имеет практического значения.

Рассмотрим последовательно эти методики. Очевидно, что их применение к решению разнообразных задач еще себя не исчерпало.

На рис. 2.17, *а* показано устройство, использованное для решения первой группы задач. Освещение и фотографирование ведется сверху через спокойную поверхность воды.

Измельченные под водой частицы угля (или другого минерала) помещают в мешалку или лабораторную флотационную машину, где их перемешивают в течение заданного промежутка времени, порядка 2 мин, в разбавленной водной эмульсии аполиарного реагента, например керосина. Концентрацию эмульсии и ее дисперсность можно произвольно менять, но большей частью их поддерживают близкими к создаваемым при пенной флотации. По окончании перемешивания в перемешивающее устройство подают чистую воду для удаления оставшихся в жидкости взвешенных капель эмульсии и после этого часть обработанных реагентом частиц зачерпывают вместе с водой в плоскую стеклянную чашечку 1 и помещают на столик под объектив 7 микроскопа 3. На рис. 2.17, *а* изображен случай, когда обработанная таким образом сравнительно крупная частица закреплена в зажиме манипулятора 11, позволяющего плавно изменять ее положение и наклон поверхности к оси тубуса микроскопа.

В качестве источника ультрафиолетового света используют две ртутно-кварцевые лампы 9 типа ПРК-4 и СВДШ-250-3 мощностью соответственно 220 и 250 Вт.

Лампы 9 расположены по обе стороны от объекта и микроскопа и заключены в специальные рубашки 8 для водяного охлаждения. Это позволяет располагать их близко к объекту (около 40 мм) и получать довольно интенсивное освещение его поверхности при отсутствии теневых пространств, обусловленных шероховатостью поверхности частиц. В окна охлаждающих рубашек вставлены светофильтры 10 типа УФС-1 и УФС-3, пропускающие к объекту свет преимущественно с длиной волны 365 мкм.

Возбужденный этим светом люминесцирующий керосин, закрепившийся на поверхности частиц, виден в окуляре микроскопа в виде капель, полосок и пятен голубого цвета (при добавке люминофора цвет может быть другой).

Для фотографирования используют чувствительную изохроматическую фотопленку РФ-3 и зеркальный фотоаппарат 4 типа «Зенит». Качество получаемых фотографий определяется в значительной мере неподвижностью и чистотой воды в чашечке 1. Первое достигается помещением всей установки на отдельный фундамент, а второе — подачей в чашечку перед фотографированием чистой воды из делительной воронки 2. Переливаясь через край чашечки, вода уносит с собой всплывшие

к поверхности капельки люминесцирующего реагента. Для поглощения отраженных ультрафиолетовых лучей и большей контрастности снимков при фотографировании в тубус микроскопа вдвигают светофильтры 6 типа ЖС-17 и ЖС-18. Для фотографирования в видимом свете и выделения контуров частиц при фотографировании в ультрафиолетовом свете используют осветитель 5. Опускание столика 12 микроскопа вместе с чашечкой 1 позволяет, не нарушая фокусировки, наблюдать влияние, которое оказывает извлечение частиц из воды на распределение и количество реагента, оставшегося на поверхности частицы. Увеличение на фотоснимках оценивается фотографированием объектмикрометра. Экспозицию при фотографировании необходимо подбирать.

На рис. 2.17, б в двух проекциях схематически изображено устройство, использованное при решении второй группы задач. Освещение и фотографирование с помощью длиннофокусного объектива 13 в этом случае ведется сбоку. Для этого в корпусе стеклянной ячейки 15 имеются специальные окна, которые закрыты шлифованными по краям к фланцам оптическими стеклами 14 (диаметром 32 мм), расположенными параллельно друг другу (предназначены для фотографирования контуров меридионального сечения пузырьков в параллельных проходящих лучах белого света), и одним кварцевым стеклом 16, расположенным сбоку (для ввода в ячейку ультрафиолетового света через светофильтр 17). Шлифы и краны ячейки тщательно притерты и позволяют создавать в ней разрежение до 8 кПа без использования каких-либо смазок, кроме воды.

На рис. 2.17, б схематически изображены лампа 18 типа СВДШ-250-3, охлаждающая рубашка 22 к ней и элементарная схема зажигания и регулирования работы лампы, состоящая из реостата 21, амперметра 19 и катушки Румкофа 20 для ионизации паров ртути в лампе 18. Все остальные детали и их обозначения на схеме рис. 2.17, б аналогичны приведенным на схеме рис. 2.17, а.

Используя люминесцентные свойства реагентов и описанную методику фотографирования, можно легко показать, что углеводородные масла закрепляются на поверхности частиц в капельном виде.

На микрофотографиях (Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 2, с. 341; 1961, т. 136, № 6, с. 1403) частиц угля, находящихся под водой на глубине от 3 до 5 мм, видны светлые точки, полоски и пятна на поверхности частицы в результате люминесценции керосина, возбужденного ультрафиолетовым светом, а также блики и линии на поверхности пузырька в результате отражения люминесцирующего керосина.

Из сопоставления фотографий, сделанных в обычном и ультрафиолетовом свете, видно, что даже при значительном

избытке керосина обнаружить его на поверхности погруженных в воду частиц в видимом свете практически невозможно. При посадке пузырька на поверхность частицы вдоль периметра его закрепления на частице образуется кайма из реагента. Внутренняя линия, повторяющая контур наружной, является отражением каймы в куполе пузырька. При вращении частицы под водой вокруг горизонтальной оси положение внутренней линии и ее форма меняются.

Извлечение частицы из воды при опускании столика микроскопа с чашечкой резко уменьшает количество реагента на поверхности частицы. Повторение этой операции еще более сокращает количество реагента, оставшегося на поверхности частицы. При посадке нового пузырька на поверхность частицы вокруг периметра его контакта образуется новая, более тонкая кайма, собранная, по-видимому, из тонкой пленки реагента, оставшегося на поверхности частицы, или вытянутая в кайму из пор угля. Поворот этой частицы вокруг горизонтальной оси изменяет угол между ее поверхностью и осью микроскопа и изменяет очертания светящейся линии, отражающейся от каймы в куполе пузырька.

На рис. 2.11 изображены микрофотографии пузырьков со светящимися линиями у их основания, которые были получены при фотографировании по второй методике. Фотографии, полученные по этой методике, приведены во многих публикациях, перечень которых приведен в работе [12].

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ (ПУЛЬПА)

Под сравнительно кратким названием поверхностное натяжение понимают удельную свободную поверхностную энергию, равную работе обратимого изотермического процесса образования единицы площади этой поверхности. Обозначают эту величину буквой σ . Обусловлено σ некомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия молекул и ионов граничащих фаз. Чем больше это взаимодействие, тем меньше σ вплоть до исчезновения границы раздела.

В системе СИ σ удобно выражать в $[\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}]$ или $[\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}]$, поскольку в этом случае значения σ численно равны значениям, измеренным в $[\text{эрг}/\text{см}^2]$ и в $[\text{дин}/\text{см}]$, которые использовались ранее. Это упрощает сопоставление результатов новых измерений с теми, которые проводились ранее в течение

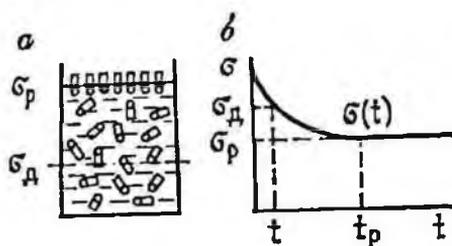


Рис. 3.1. Схема (а) и график (б), поясняющие различие между равновесными σ_p и динамическими σ_d поверхностными натяжениями

длительного времени. Две непротиворечивые размерности σ отражают сущность этой величины, так как на двухфазной границе раздела она выражает удельную свободную энергию границы раздела, а на трехфазной границе раздела создает три удельные силы, направленные по нормали к линии соприкосновения трех фаз и касательные к двухфазным границам раздела у периметра их совместного контакта. Поскольку в этом случае величины σ являются векторными, приложенными к одной точке, то в состоянии равновесия их равнодействующая должна быть равна нулю, а они сами в соответствии с этим составляют замкнутый треугольник, который в капиллярной физике называется треугольником Неймана [2, 5].

Значения σ определяют с целью решения самых разнообразных задач, среди которых можно указать, например, следующие:

- оценка чистоты или загрязненности жидкости и ее поверхности различными ПАВ, а также цоека поверхностной активности этих ПАВ;

- определение адсорбции, влияния на нее различных факторов, оценка времени установления состояния равновесия;

- вычисление работы адгезии и когезии, коэффициентов растекания и смачиваемости, сил, связанных, например, с расчетом различных флотационных равновесий, и т. д.

Для измерения σ разработано много методов [5], которые рационально разделить на статические и динамические. Отличаются они, в принципе, тем, что измерение статическими методами не связано с растяжением (или сжатием) исследуемой поверхности и потому получаемые значения будут равновесными — σ_p . Напротив, измерение динамическими методами всегда связано хоть с небольшим, но все же растяжением (сжатием) исследуемой поверхности. Поскольку между σ и адсорбцией ПАВ из прилегающей фазы на исследуемую поверхность имеется обратная зависимость, то возможно, что за время растяжения (сжатия) поверхности адсорбционное равновесие не успеет установиться и полученные при этом значения σ_d превышают (или меньше) σ_p . Поясним это схемой (рис. 3.1).

Пусть в стакан заливается раствор ПАВ с концентрацией C . В первый момент времени σ на его поверхности соответствует адсорбции, равной C . Со временем адсорбция Γ молекул ПАВ

на поверхности будет расти, а σ падать (кривая $\sigma(t)$ на рис. 3.1, б). По истечении времени t_p σ достигнет равновесного значения σ_r . Все остальные значения σ на кривой $\sigma(t)$ динамические. Их можно получить, если растягивать исследуемую поверхность, причем, чем быстрее проводить растяжение, тем больше σ_d будет отличаться от σ_r . Предельное значение σ_d может быть получено, если мысленно расцезать раствор (пунктир на схеме рис. 3.1, а) и сразу же измерить значение σ на образованной новой поверхности, когда адсорбция равна объемной концентрации ПАВ.

В соответствии с изложенным разность $\Delta\sigma = \sigma_d - \sigma_r$ может быть количественной мерой неравновесности, которая возникает в адсорбционных слоях на поверхности пузырька под влиянием каких-либо внешних воздействий. Время восстановления нарушенного равновесия, или время t_p релаксации неравновесных состояний, может быть определено по промежутку времени, в течение которого значение $\Delta\sigma$ уменьшится практически до нуля. Таким образом, исследование этих неравновесных процессов сводится к измерению значений σ на поверхности пузырьков и построению соответствующих графиков.

3.1. Динамические методы определения поверхностного натяжения

В принципе, во всех рассмотренных ниже наиболее употребительных методах процедуру измерений можно производить очень медленно и получать значения σ , близкие к равновесным. Необходимо также отметить, что теория каждого из методов довольно хорошо разработана и позволяет (если соблюдать все ее предписания) получать значения σ с довольно высокой точностью. Однако для получения значений σ с погрешностью порядка 0,5 %, необходимой для решения обычных технических задач, особых ухищрений не требуется. Необходимо только напомнить, что будут получаться значения σ_d , а не σ_r .

Метод максимального давления в пузырьках (каплях). Сущность метода состоит в том, что через вертикально расположенный капилляр (рис. 3.2, а), слегка погруженный в исследуемую жидкость, медленно выдуваются пузырьки воздуха или инертного газа. На схеме показаны четыре стадии (1—4) роста пузырька и изменения кривизны его поверхности.

Наибольшая кривизна будет на стадии 2, когда ее радиус практически равен радиусу капилляра. Максимальным (отсюда и название метода) при этом будет и капиллярное давление P_k , создаваемое поверхностью пузырька. Его надо преодолеть, чтобы пузырьки газа поступали из кончика капилляра в жидкость через заданные промежутки времени t . Соответствующее изменение давления газа в системе показано на рис. 3.2, б.

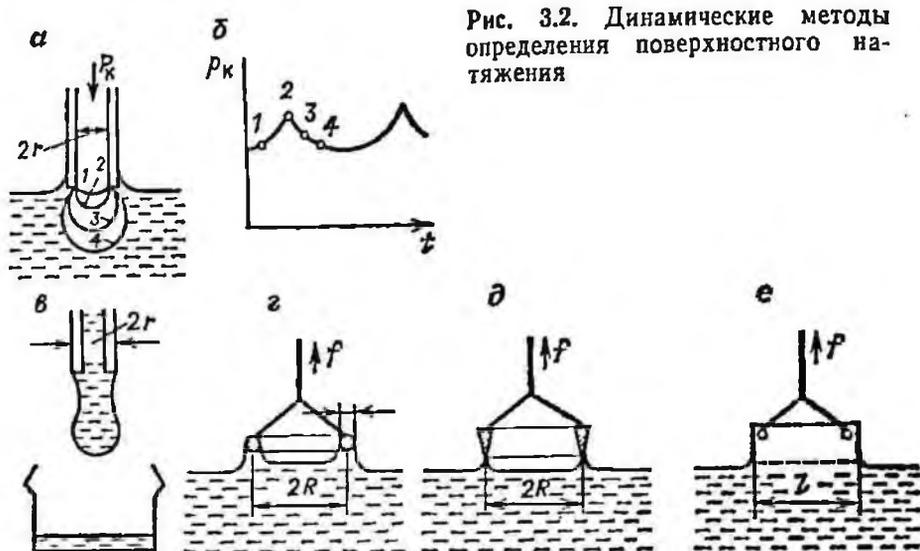


Рис. 3.2. Динамические методы определения поверхностного натяжения

Цифрами у точек отмечены номера стадий, соответствующие рис. 3.1, а. Давление в системе оценивается обычно посредством U-образного или наклонного (для большей точности) манометров.

Расчетное соотношение для вычисления σ получается на основе уравнения (1.1):

$$P_k = 2\sigma/r = H\delta g, \text{ или } \sigma = 0,5H\delta gr, \quad (3.1)$$

где r — радиус отверстия кончика капилляра; H — высота столба жидкости в манометре; δ — плотность жидкости в манометре; g — ускорение свободного падения.

Устройство для подачи воздуха в капилляр аналогично описанному для беспенной флотации (см. рис. 2.4, а). Дозирующий капилляр должен иметь диаметр, значительно меньший, чем диаметр капилляра, использованного в приборе для измерения σ , а объем системы должен быть минимальным. В противном случае пузырьки будут выходить из капилляра целыми сериями или потоком, что нежелательно.

Для измерения σ на границе жидкость — жидкость вместо пузырьков газа следует выдавливать капельки второй жидкости. Для этого в капилляре делается соответствующее расширение и в него затягивается эта жидкость. Очевидно, что при этом в формуле (3.1) следует учитывать давление и этого столба жидкости.

Необходимо отметить, что динамические значения σ , получаемые этим методом, привели к распространенному ошибочному представлению, что σ в пульпе всего на 1—3 мН/м отличается от значения, соответствующего чистой воде. На самом деле это различие гораздо больше.

Метод взвешивания капле основан на представлении, что минимальная сила f , удерживающая каплю на кончике капилляра (рис. 3.2, в), равна произведению поверхностного натяжения на длину наружного периметра кончика капилляра:

$$f = 2\pi r\sigma, \text{ или } \sigma = mg/(2\pi r). \quad (3.2)$$

Для большей точности определения массы m капли взвешивают несколько капель и полученную суммарную массу делят на их число.

Поскольку, как показывают наблюдения, часть массы капли (примерно 40 %), обеспечивающей ее отрыв от кончика капилляра, остается на нем и не отрывается, то в уравнение (3.2) вводят поправочный коэффициент K , компенсирующий заниженные значения m :

$$\sigma = mg/(2\pi rK).$$

Коэффициент K находят по специальным таблицам для значений $r/V^{1/3}$, где V — объем оторвавшейся капли, вычисленный по m . Рекомендуется измерять σ в интервале значений $r/V^{1/3} = 0,6 \div 1,2$. Тогда значения K изменяются всего от 0,64 до 0,65 [5].

Метод отрыва кольца предусматривает определение силы f отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости (рис. 3.2, з):

$$f = 2\pi(R+r)\sigma + 2\pi(R-r)\sigma + W_k = 4\pi R\sigma + W_k,$$

где R — средний радиус кольца; r — радиус проволоки; W_k — вес кольца.

Метод дает завышенные значения σ , поскольку при отрыве совершается также работа против сил адгезии поверхности кольца к жидкости. Значения σ тем точнее, чем меньше толщина проволоки кольца. Однако при этом снижаются механические его качества, оно начинает прогибаться и отрывается от жидкости не одновременно по всему периметру. Избежать этого можно, применив кольцо с формой сечения, показанной на рис. 3.2, д (от жидкости отрывается практически лезвие). Такое кольцо легко выточить на токарном станке. Диаметр кольца должен быть значительным (до 80 мм), чтобы исключить капиллярное поднятие в его пределах.

Источниками погрешности при определении σ , кроме того, могут быть отклонение формы кольца от плоской, непараллельность подвески кольца поверхности жидкости, плохая смачиваемость поверхности кольца жидкостью и т. д.

Метод пластинки Вильгельми. Преимущество этого метода (рис. 3.2, е) заключается в его простоте и отсутствии необходимости применения каких-либо поправочных коэффициентов. Сущность метода состоит в определении силы f вытягивания из

жидкости тонкой пластинки длиной l и толщиной Δl . При компенсации веса пластинки расчетное соотношение

$$\sigma = f/2(l + \Delta l).$$

Преимущество метода — открытость пластинки со всех сторон (в отличие от кольца), позволяющая легко чувствовать изменение адсорбции ПАВ на поверхности жидкости. Применение электронных весов исключает необходимость в отрыве пластинки от поверхности жидкости.

При измерениях необходимо уделить особое внимание параллельности торцевых сторон пластинки, чтобы периметр смачивания пластинки не зависел от степени ее погружения в жидкость. Желательно, чтобы толщина пластинки была минимальной и глубина ее погружения в жидкость меньше отражалась на результатах измерения силы f .

3.2. Статические методы определения поверхностного натяжения

Статические методы определения σ , основанные на применении уравнения Лапласа (1.8) и связанного с ним определения формы β симметричных капель и пузырьков (см. рис. 1.3), бесконтактны и абсолютны. Из большого числа таких методов [2, 5] рассмотрим два: метод Башфорта и Адамса и метод Андреса, Хаузера и Тукера [5]. Первый рассматривается из-за его универсальности, а второй — из-за чрезвычайной простоты выполнения связанных с ним операций и точности получаемых результатов.

Метод Башфорта и Адамса поясним на примере лежащей капли (или «плененного» пузырька) (рис. 3.3, *a*), хотя в равной мере метод применим также и к вислячим каплям (сидячим пузырькам).

Оценка формы β (на рис. 3.3, *a* $\beta = 20$) капли производится по отношению абсциссы x к ординате z точки на поверхности капли, в которой нормаль к поверхности капли составляет с осью симметрии заданный угол φ . На рис. 3.3, *a* рассмотрены два случая, когда угол φ равен 45° (точка *A*) и 90° (точка *E*). В обоих случаях по таблицам, сосчитанным для этих углов, значения $(x/z)_\varphi$, найденные для этих точек, приведут к одинаковым β . Для этого же φ и найденного β по другим таблицам находят значения $(x/b)_\varphi$, которые соответствуют абсциссе точки (*A* или *E*) в единицах b . Частное от деления фактической абсциссы x этой точки на $(x/b)_\varphi$ дает значение b в размерности, выбранной для x . Таким образом, находят значения β и b , необходимые для вычисления σ по уравнению (1.8). Обычно искомого точку *A* (или *E*) находят по месту соприкосновения касательной, проведенной под углом φ к горизонту, с контуром кап-

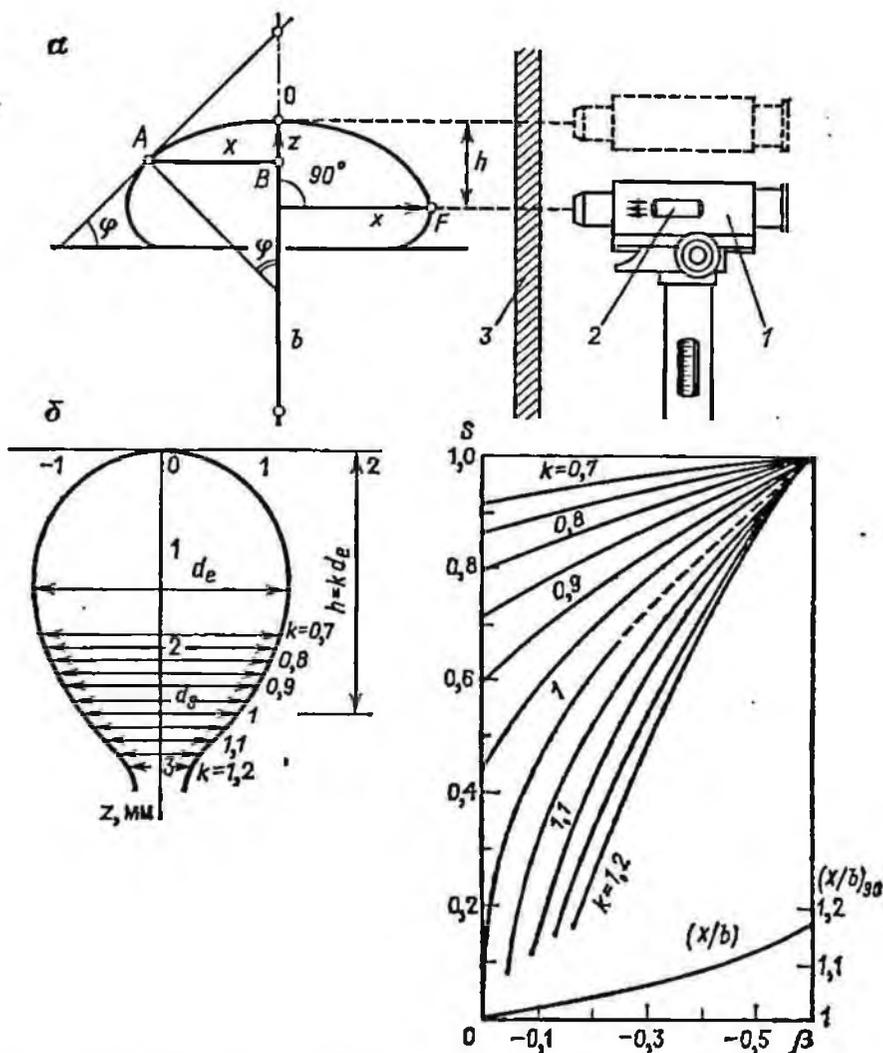


Рис. 3.3. Статические методы определения поверхностного натяжения

ли (пузырька). Это просто сделать на кадре фотоснимка контура с помощью инструментального микроскопа.

Значения β и b , найденные для данного контура по координатам точек, соответствующих различным углам φ , должны совпадать между собой. Это может быть использовано для контрольных определений значений этих величин, хотя, естественно, чем дальше по высоте от купола пузырька находится точка, использованная для определения β и b , тем точнее должны быть полученные значения.

Наиболее удобным для измерений является случай, когда $\varphi = 90^\circ$. При этом абсцисса точки E, в которой контур капли соприкасается с вертикалью, равняется половине экваториаль-

ного диаметра d_e и измерить ее сравнительно просто. Основная погрешность вносилась ранее при определении ординаты точки E , пока в 1932 г. Ричардс и Бойер не предложили следующий способ.

На уровне оси тубуса микроскопа 1 (см. рис. 3.3, а) закрепляют осветитель 2, который посылает тонкий луч света на поверхность капли в районе ее экватора. На экваторе капли луч вытягивается в тонкую горизонтальную линию, выше и ниже этого уровня кривая изгибается соответственно вверх или вниз.

Другим источником погрешности может быть даже небольшая клиновидность оптического стекла 3, вставленного в окно ячейки. Это обусловлено тем, что при определении ординаты z точки E она расположена к окну гораздо ближе точки O в ее куполе.

Все эти погрешности исключены в методе, изложенном ниже.

Метод Андреса, Хаузера и Тукера состоит в определении величины S , равной отношению диаметров двух фиксированных горизонтальных сечений: экваториального d_e и второго d_s , приведенного на уровне $h = d_e$ (рис. 3.3, б):

$$S = d_s/d_e. \quad (3.3)$$

Таким образом, одна из трудностей предыдущего метода исключается, так как ордината искомого сечения не отыскивается, а задается.

При помощи специальных таблиц, сосчитанных на основе таблиц Башфорта и Адамса, значения S можно перевести в β , а затем вычислить σ с помощью уравнения (1.8), как это уже пояснялось ранее.

Метод Андреса, Хаузера и Тукера был развит в 1965 г., и форму висячей капли (сидячего пузырька) стало возможным определять по результатам не двух независимых измерений, а двенадцати. Значения S , найденные по уравнению (3.3) для каждого уровня k , переводят в значения β с помощью соответствующих таблиц. Область возможных приложений каждой из таблиц по β показана на рис. 3.3, в соответствующими кривыми k (непосредственно Андрес, Хаузер и Тукер сосчитали таблицы, соответствующие только пунктирному участку кривой при $k = 1$). По таблицам, приведенным в книге «Обогащение и использование угля» [М.: Недра, 1970, с. 64—171], кроме значений σ можно при известном β легко вычислить объем и площадь криволинейной поверхности капли (пузырька), заключенные между ее вершиной в точке O и выбранным уровнем k .

Возможность определения формы капли по большому числу уровней ($k = 0,7 \div 1,2$) позволила:

проводить измерения не только на вытянутых, но и на сильно уплощенных каплях и пузырьках, обладающих экваториальным сечением;

контролировать правильность полученного значения β сопоставлением результатов определения по измерениям, проведенным на различных уровнях, а также уменьшить влияние случайных погрешностей измерений усреднением значений β ;

оценивать равновесность рассматриваемой формы;

по характеру зависимости β от k , если такая наблюдается, оценивать возможный источник погрешностей, допущенных при измерениях.

3.3. Определение поверхностного натяжения на растягиваемых участках поверхности пузырька

Вычисление поверхностного натяжения σ на растягиваемой поверхности пузырька, от которого с силой f' оттягивается прилипшая к нему торцом цилиндрическая частица, необходимо для выяснения механизма действия поверхностно-активных реагентов, способствующих повышению прочности прилипания частиц в динамических условиях пенной флотации [12].

Значения σ для произвольного уровня (рис. 3.4, а) растягиваемой поверхности пузырька можно вычислить по соотношению, полученному из уравнения Лапласа (1.3), в котором капиллярное давление P_k для двух произвольных уровней i и p , отстоящих друг от друга на расстоянии Δz , заменены выражением для капиллярной силы отрыва F_3 в уравнении Фрумкина — Кабанова (1.10), поделенным на площадь S соответствующих сечений пузырька. Учитывая, что приложенная отрывающая сила f' , изменяющая форму пузырька, составляет часть силы F_3 ,

$$P_{kl} = F_{3l}/S_l = (F_{1l} + F_{2l} - f')/S_l, \quad (3.4)$$

где F_{1i} — сила прилипания по i -му сечению пузырька, равная произведению периметра сечения и вертикальной составляю-

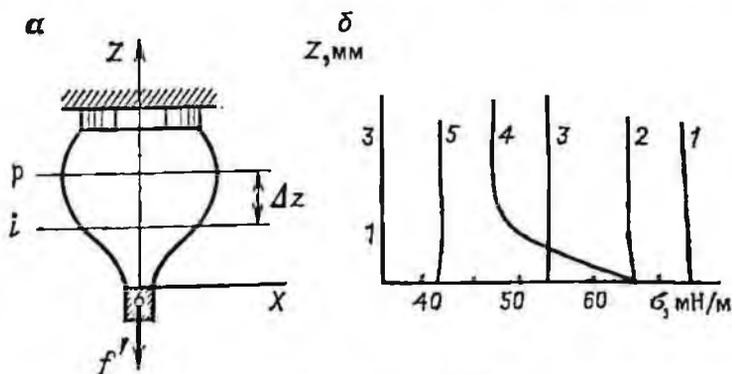


Рис. 3.4. Определение поверхностного натяжения пузырька, деформированного отрывающей силой f' :

1 — чистая вода; 2, 5 — соответственно 0,1 и 1 М раствор *n*-пропилового спирта; 3 — 0,02 М раствор *n*-амилового спирта; 4 — бутиловый ксантогенат и осветительный керосин

шей σ на i -м уровне; F_{2i} — архимедова сила части объема V пузырька между отрывающейся частицей и i -м уровнем. Индекс p приписывается одному из уровней, близких к экватору, где сечение пузырька максимально и поэтому растяжение его поверхности под действием силы f' минимально. Поэтому поверхностное натяжение σ полагается равновесным (σ_p) и может быть найдено, например, по методу Башфорта и Адамса по форме недеформированного пузырька, т. е. до или после его контактирования с отрывающейся частицей.

Уравнение Лапласа для рассматриваемых уровней

$$P_{ki} = P_{кр} - \Delta z \delta g.$$

Подставляя в него значения P_{ki} из уравнения (3.4) и соответственно значения $P_{кр}$, получаем

$$(F_{1i} + F_{2i} - f')/S_i = (F_{1p} + F_{2p} - f')/S_p - \Delta z \delta g.$$

Выразим значения F_1 , F_2 и S через координаты точек контура и другие параметры пузырька и его поверхности для уровней i и p :

$$F_1 = 2\pi x_i \sigma_i \sin \varphi_i; \quad F_2 = V_i \delta g; \quad S_i = \pi x_i^2.$$

Запись этих параметров для уровня p аналогична. Решив полученные уравнения относительно σ_i , получим

$$\sigma_i = \frac{x_i}{\sin \varphi_i} \left[\frac{\sigma_p \sin \varphi_p}{x_p} + \frac{\delta g}{2} \left(\frac{V_p}{S_p} - \frac{V_i}{S_i} \right) + \frac{f'}{2} \left(\frac{1}{S_i} - \frac{1}{S_p} \right) + \frac{(z_i - z_p) \delta g}{2} \right]. \quad (3.5)$$

В случае $f' = 0$ уравнение (3.5) становится тождественным уравнению Лапласа, что было количественно проверено для пузырьков различной формы с использованием таблиц Башфорта и Адамса и аналогичных им.

Кривые 1—3 и 5 (рис. 3.4, б) вычислены по координатам точек контура пузырьков, вытягиваемых в чистой воде и в растворах ПАВ, в которых адсорбционное равновесие на поверхности пузырьков устанавливается быстро. В этом случае значения σ_i , вычисленные по фотографиям, сделанным сразу же после приложения силы f' , должны быть близкими к равновесным σ_p по всей высоте пузырька. Вертикальный ход кривых 1—3 и 5 подтверждает это и иллюстрирует справедливость уравнения (3.5), а данные этих опытов можно рассматривать как его экспериментальную проверку.

Кривая 4, снятая при наличии на поверхности пузырька осветительного керосина и технического бутилового ксантогената, показывает заметный рост σ_i на вытягиваемых участках поверхности пузырька. Учитывая, что эта кривая получена с ис-

пользованием методики измерения сил отрыва, моделирующей условия пенной флотации [2], и уравнения (3.5), проверенного экспериментально, можно считать, что его ход доказывает правомерность допущения, что на вытягиваемых участках поверхности пузырька в присутствии аполярных реагентов могут создаваться неравновесные состояния, которые можно оценить значением $\Delta\sigma$.

3.4. Определение поверхностного натяжения по высоте пузырька заданного объема и диаметра основания

Этот способ определения σ может быть использован при создании датчика, позволяющего оценивать содержание ПАВ в оборотной воде фабрики и определять их релаксационные характеристики с целью оперативного изменения дозировки реагентов, подаваемых в процесс [13].

Выше уже отмечалось (см. разд. 1.3), что высота H пузырька является однозначной функцией поверхностного натяжения σ на его поверхности при условии постоянства объема V пузырька и диаметра a его основания, т. е. $\sigma = f(H)_{a, V}$.

Поскольку указанные параметры связаны между собой уравнением Фрумкина — Кабанова (1.15), то, решив его относительно σ , получим:

$$\sigma = (\delta g/\pi) (V/a) (1 - (\pi a^2/4V) H)/[\sin \theta - a/(2b)]. \quad (3.6)$$

Обозначим сочетания постоянных величин в уравнении (3.6) константами, тогда оно примет вид:

$$\sigma = K_1 K_2 (1 - K_3 H)/(K_4 + K_5 H + K_6 H^2), \quad (3.7)$$

где $K_1 = \delta g/\pi$ — константа, зависящая от температуры и географической широты места; $K_2 = V/a$ и $K_3 = \pi a^2/4V$ — констан-

Таблица 3.1
Значения коэффициентов в уравнении (3.7)

a , мм	V , мм ³	K_4	K_5	K_6
2,1	6	-3,1414	36,367	-105,15
	8	-3,7514	34,727	-80,045
	10	-3,9895	31,862	-62,808
	12	-3,9951	28,560	-49,898
2,2	6	-3,0109	37,507	-116,21
	8	-3,3378	32,728	-80,151
	10	-3,6512	30,471	-63,119
	12	-3,7181	27,575	-50,317

ты, зависящие от выбранных значений V и a ; K_4, K_5, K_6 — коэффициенты уравнения, аппроксимирующего член $[\sin \theta - a/(2b)]$ в уравнении (3.6).

Значения коэффициентов $K_4 - K_6$, вычисленные по результатам решения уравнения Лапласа для «сидячих» пузырьков, приведены в табл. 3.1.

4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПЛЕНКАХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ (ПУЛЬПА)

Необходимость неравновесных состояний на поверхности пузырьков для упрочнения контакта частица — пузырек легко увидеть на основе третьего следствия из уравнения Фрумкина — Кабанова [2]. Ранее уже было показано, что количественно неравновесность может быть оценена $\Delta\sigma$, равной разности между динамическим и равновесным значениями σ , измеренными в растворе флотационного реагента. О прямой связи $\Delta\sigma$ с флотационным действием реагентов было указано еще в 1923 г. А. Таггартом и А. Годэном. В литературе описаны различные способы исследования свойств пленок и протекающих в них процессов. Рассмотрим некоторые из них в приложении к флотации.

4.1. Исследование неравновесных состояний на поверхности слегка раздутого пузырька

На рис. 4.1 изображена стеклянная ячейка 4 с плоскопараллельными окнами 3 из оптического стекла, в которой в проходящих, параллельных лучах света фотографируются пузырьки 2 воздуха, создаваемые на концах цилиндров 8 или стеклянных капилляров 1. В первом случае пузырек сажают пипеткой, а раздувают, создавая небольшое разрежение в ячейке путем соединения крышки 5 ячейки с соответствующей установкой. Схема закрепления цилиндра показана на рис. 4.1 справа. При использовании стеклянного капилляра пузырьки выдавливают из него (для этого он должен быть заполнен воздухом), сжимая винтами 6 толстостенную резиновую трубку, заполненную водой и помещенную в канал между двумя толстостенными плексигласовыми пластинами 7, в одну из которых ввинчены винты с мелкой резьбой.

Поверхностное натяжение на поверхности пузырьков определяют по методу Андреса, Хаузера и Тукера на микрофото-

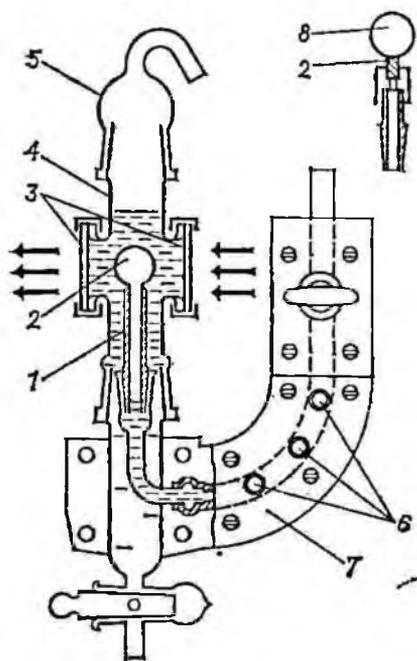


Рис. 4.1. Ячейка для получения и микрофотографирования пузырьков воздуха, сидящих на подложке в виде капилляра (в ячейке) и сплошного цилиндра (вверху справа)

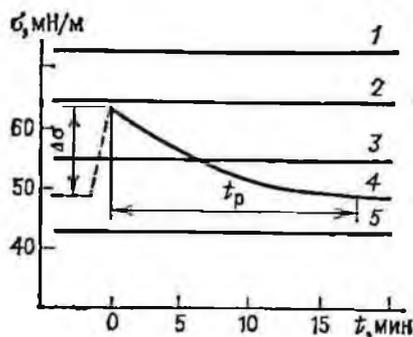


Рис. 4.2. Релаксационные кривые, снятые в чистой воде (1), 0,1 (2) и 1 М (5) растворах *n*-пропилового спирта, 0,02 М растворе *n*-амилового спирта (3) и в присутствии технического бутилового ксантогената и осветительного керосина (4)

графиях, сделанных последовательно в разные моменты времени как до раздувания пузырька, так и после этого. Измерения на таких микрофотографиях позволяют построить кривые $\sigma(t)$ [12] (рис. 4.2). Всплеск значений σ на кривой 4 соответствует моменту раздувания пузырька и возникновению неравновесных состояний ($\Delta\sigma$) на его поверхности, а последующий плавный спад — релаксации этих неравновесных состояний ($\Delta\sigma \rightarrow 0$) за время t_p .

Подложка и державка для пузырьков представляют собой торцовые части цилиндра диаметром, например, 2 мм или трубочки с таким же отверстием. Подложка используется при работе с собирателями и изготавливается из материала, с которым данный реагент хорошо взаимодействует, например из пластика для аполлярных реагентов, из меди для ксантогенатов и т. д. Державки в виде трубочек следует применять при работе с пенообразователями и другими ПАВ, которые могут гидрофилизировать поверхность подложки и затруднить или вообще исключить закрепление пузырька на ней. При работе с сочетаниями реагентов вид и материал державки выбирают в соответствии со свойствами этих реагентов и задачей исследования.

На рис. 4.3 приведена часть релаксационных кривых, позволяющих выбрать оптимальное сочетание бутилового дитиофос-

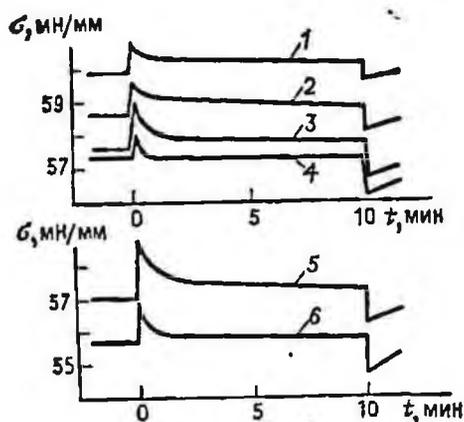


Рис. 4.3. Релаксационные кривые:
 1—мазут; 2—4—сочетание мазута и соответственно 50, 100 и 200 мг/л бутилового дитиофосфата; 5, 6—сочетание мазута, 50 мг/л ОПСБ и соответственно 50 и 200 мг/л бутилового дитиофосфата

фата и ОПСБ, применяемых вместе с топливным мазутом. Из кривых следует, что наибольшие значения $\Delta\sigma$ и t_p наблюдаются при следующих расходах реагентов: мазут + 100 мг/л дитиофосфата; мазут + 50 мг/л дитиофосфата + 50 мг/л ОПСБ. Данные практики показали, что именно эти расходы и сочетания реагентов оказались наиболее эффективными.

4.2. Исследование неравновесных состояний на слегка вытянутом участке поверхности пузырька

Схема на рис. 3.4, а иллюстрирует сущность опыта, когда от «пленного» пузырька оттягивается цилиндр, прилипший к нему торцом [12]. Поверхность пузырька вытягивается. С помощью уравнения (3.5) были вычислены значения σ (см. рис. 3.4, б). Очевидно, что кривые на рис. 3.4, б хорошо коррелируют с кривыми на рис. 4.2.

Любопытно отметить, что кривые 4 на рис. 3.4, б, построенные по фотографиям пузырька через $t = 1$ с и $t = 600$ с, оказались практически одинаковыми, т. е. пока действует сила f' , возросшие значения σ (кривые 4 на рис. 3.4, б) не уменьшаются во времени. Таким образом, при флотации упрочнение контакта частица — пузырек происходит в течение всего времени действия отрывающей силы (если, конечно, она не чрезмерна), обусловленной, например, центробежными силами инерции, что связано с непрерывным, хотя и весьма малым, вытягиванием поверхности. Последнее можно легко показать, вычислив по контурам пузырьков, сфотографированным через 1 и 600 с после приложения силы f' , объем V и площадь Π боковой поверхности пузырьков и построив кривые $V(z)$ и $\Pi(V)$ (кривые 1 и 1', а также 2 и 2' на рис. 4.4, а соответственно). Расстояние по горизонтали между точками А и А' на кривых 1 и 1' выражает убыль ΔV объема слоя пузырька с начальной высотой

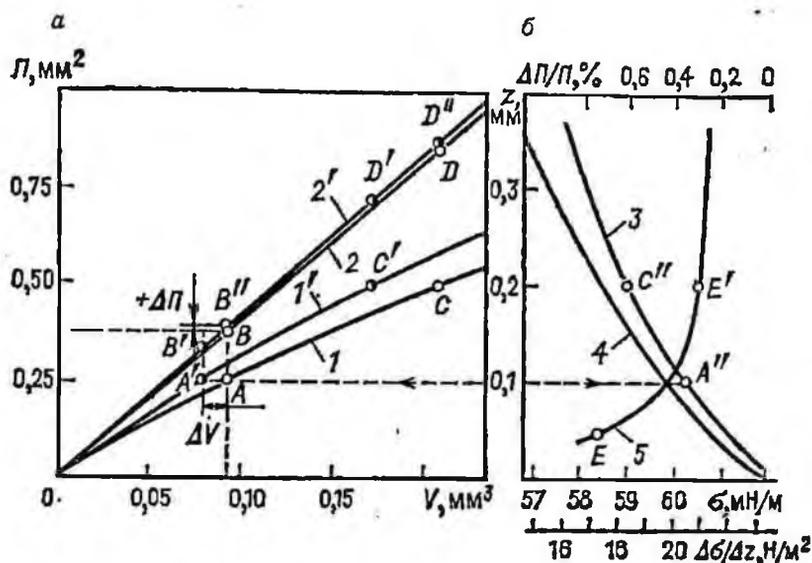


Рис. 4.4. Зависимости, поясняющие методику определения приращения $\Delta\Pi$ площади Π на наиболее деформированном участке вытягиваемой поверхности пузырька

0,1 мм при его вытягивании. Уменьшается и площадь Π боковой поверхности этих слоев [точки B и B' на кривых $\Pi(V)$]. Однако относительная площадь $\Delta\Pi$ для постоянного объема растет (точки B и B''). Более четко это показано для слоя высотой 0,2 мм точками C, C', D и D'' . Общая зависимость $\Delta\Pi/\Pi(z)$ показана кривой 5 на рис. 4.4, б. С увеличением z значения $\Delta\Pi/\Pi$ быстро уменьшаются. Так, при $z = 50$ мкм (точка E) $\Delta\Pi/\Pi \approx 0,008$ (0,8%), а при $z = 200$ мкм (точка E') уменьшается до 0,003 (0,3%), т. е. наблюдается весьма малое увеличение площади за большой промежуток времени (10 мин).

Кривая 3 иллюстрирует увеличение σ по сравнению с его равновесным значением на экваторе пузырька ($\sigma_p = 49$ мН/м) из-за указанного выше незначительного локального растяжения его поверхности. Рост σ симбатен растяжению поверхности (см. координаты точек A'' и C''). Кривая 4 характеризует зависимость градиента изменения σ от растяжения поверхности пузырька, т. е. $\Delta\sigma/\Delta z(z)$.

Таким образом, измерение координат точек контуров деформированных пузырьков, сфотографированных через определенные промежутки времени, и вычисление по ним зависимостей $\sigma(z)$ с помощью уравнения (3.5), а также зависимостей $V(z)$, $\Pi(V)$, $\Delta\Pi/\Pi(z)$ и $\Delta\sigma/\Delta z(z)$ (соответственно кривые 3, 1, 2, 5 и 4) позволили выяснить механизм самопроизвольного упрочнения контакта частица — пузырек в присутствии флотореагентов, когда этот контакт испытывает разрывающие усилия в потоке пульпы.

4.3. Исследование неравновесных состояний на поверхности воды в кювете Поккельс — Лэнгмюра

Исследование кинетики процесса релаксации неравновесных состояний, возникающих в пленках различных реагентов, образованных на поверхности воды в кювете Поккельс—Лэнгмюра, привело к расчетным соотношениям, оценивающим вклад отдельных свойств реагентов в их флотационную активность, проявляющуюся в динамических условиях пенной флотации. Отправным началом такого подхода являются капиллярный механизм действия реагентов на границе пузырек — пульпа и свойства масляных пленок на поверхности воды, обнаруженные рядом выдающихся исследователей: А. Поккельс, Дж. Рэлеем, Г. Дево, И. Лэнгмюром и др. [14—16].

Покажем, что измерения, проводимые на большой плоской поверхности воды в кювете, моделируют процессы, происходящие на поверхности флотационного пузырька, когда внешние силы отрывают от него прилипшую частицу.

На рис. 4.5, *а* изображен пузырек с закрепившейся на нем частицей, вес которой в воде равен q . Видимая часть периметра контакта частицы с пузырьком отмечена штриховой линией. От нее отходит выделенный мысленно участок A поверхности пузырька с параллельными сторонами. При наличии аполярного реагента на поверхности пузырька поверхностное натяжение σ заметно снизится до σ_1 . Если бы подложка не была ограничена размерами грани частицы, то, согласно уравнению Лапласа, снижение σ привело бы к растеканию и уплощению (пунктирный контур) пузырька и установлению угла θ' вместо θ_1 . По этой причине при внешнем механическом воздействии на пузырек его контур может деформироваться, а угол свободно расти от θ_1 до θ' без заметного перемещения периметра. Таким внешним воздействием может быть появление дополнительной отрывающей инерционной силы f при прохождении комплекса частица — пузырек через места завихрений в потоке пульпы.

На рис. 4,5, *б* показаны изменения, которые происходят на поверхности пузырька и в его контуре под воздействием силы f . Поверхность пузырька слегка вытянется, вытянется и участок A . Если на пузырьке имеется поверхностно-активный реагент, то вытягивание поверхности будет сопровождаться локальным ростом σ от σ_1 до σ_2 , а следовательно, и увеличением угла θ от θ_1 до θ_2 [2]. Одновременное увеличение σ и θ приводит к многократному, хотя и временному, упрочнению контакта, которое компенсирует действие отрывающей силы f . Таким образом, основной узел измерительной схемы должен позволять растягивать пленку реагента на поверхности воды (рассола) при одновременном измерении σ на участке растяжения.

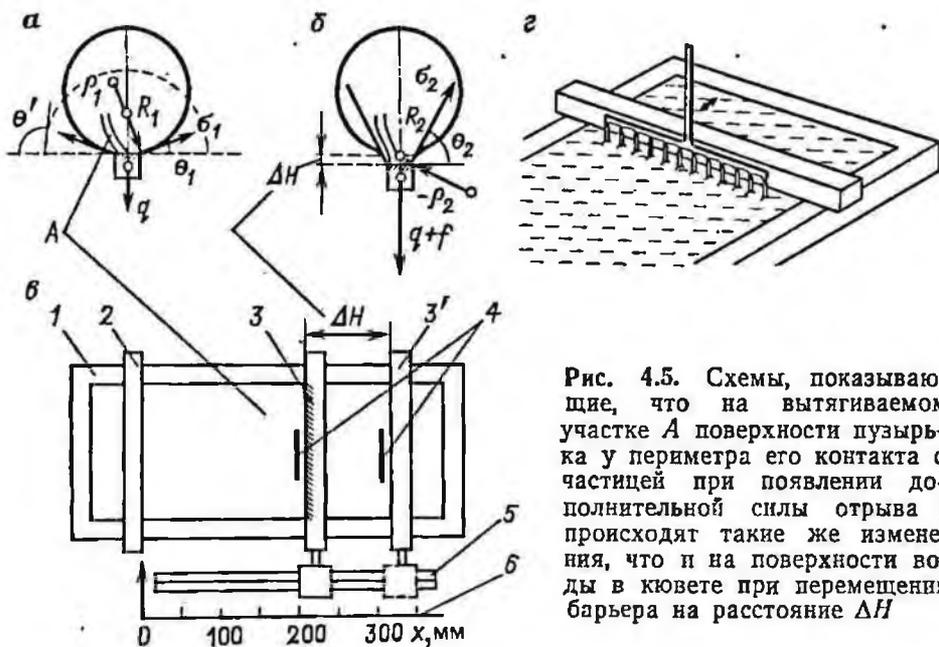


Рис. 4.5. Схемы, показывающие, что на вытягиваемом участке A поверхности пузырька у периметра его контакта с частицей при появлении дополнительной силы отрыва f происходят такие же изменения, что и на поверхности воды в кювете при перемещении барьера на расстояние ΔH

Для измерений используют фторопластовую кювету 1 (рис. 4.5, в) размером $450 \times 200 \times 3$ мм с фторопластовыми барьерами 2 и 3. Кювету заливают водой так, чтобы уровень ее возвышался над бортами на 1—0,5 мм. Барьеры делят поверхность воды на три изолированные части. Барьер 2 обычно неподвижен; его левую сторону устанавливают у начала отсчета линейки 6, прикрепленной к кювете сбоку. Барьер 3 можно перемещать с заданной скоростью вдоль оси кюветы. Левая сторона барьера на рисунке отмечена штриховкой, чтобы подчеркнуть, что именно она воспроизводит сильно увеличенный участок периметра контакта пузырек — частица.

Площадь поверхности воды между барьерами соответствует многократно увеличенной площади участка A на пузырьке. Это позволяет воспроизвести на поверхности жидкости концентрацию реагентов, которая реализуется при флотационных расходах на отдельных пузырьках в пульпе, и оценить изменения σ , которые произойдут при вытягивании поверхности. С этой целью необходимо с определенной скоростью переместить подвижный барьер на расстояние ΔH , т. е. из положения 3 в 3'. Барьер 3 связан с датчиком 5 положения, который регистрирует скорость его перемещения и изменение площади поверхности между барьерами. Для определения σ рядом с барьером 3 к коромыслу электронных весов на жесткой тяге подвешен элемент 4, заменяющий пластинку в методе Вильгельми.

Элемент 4, напоминающий грабли (рис. 4.5, г), выполнен из нержавеющей стали с параллельными зубьями шириной 2 мм

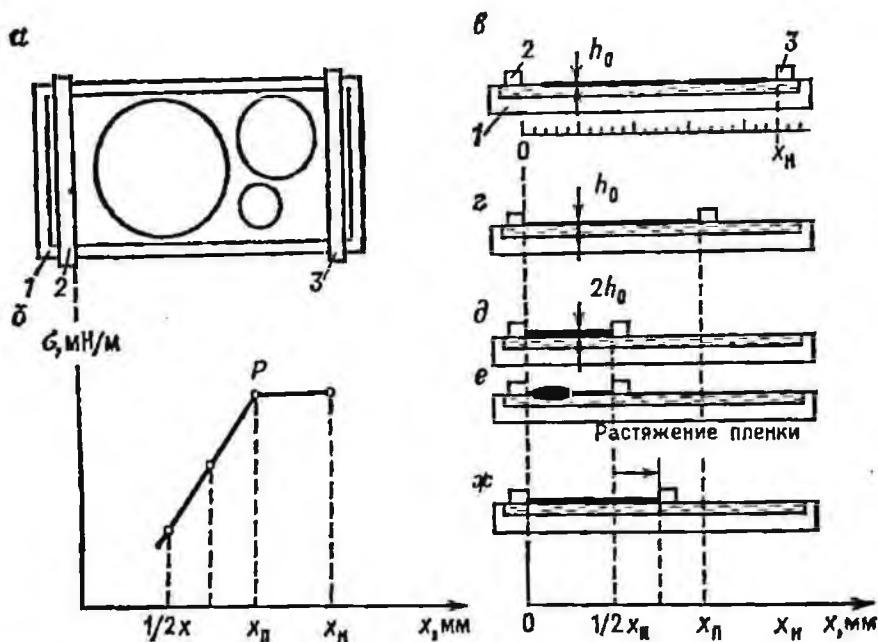


Рис. 4.6. Схемы, поясняющие опыты А. Поккельс и последующие измерения в кювете

и толщиной 0,1 мм. Плоскость зубьев повернута перпендикулярно к соединяющей их сверху планке, поэтому при быстром движении вместе с барьером «грабли» не вносят возмущений в пленку реагента на поверхности воды (зубья ее просто «режут»). Не экранируют они и барьер (как это происходит с пластинкой Вильгельми) и потому не служат помехой к растяжению или сжатию пленки у движущегося барьера. Это повышает точность измеряемых значений σ и позволяет получать хорошо воспроизводимые кривые $\sigma(t)$. Общая длина периметра контакта всех зубьев с водой в кювете составляет 50—60 мм. «Грабли» подвешивают параллельно барьеру на расстоянии 4—5 мм от него.

Весы и барьер перемещаются вместе с целью регистрации изменений σ в непосредственной близости у растягиваемого или сжимаемого участка пленки, так как градиент изменения σ на поверхности пузырька у периметра его контакта с отрывающейся частицей довольно велик (до 50 Н/м²) и с удалением от периметра быстро уменьшается.

Исследуемые реагенты подают на поверхность воды между барьерами, причем водонерастворимые — только сверху встряхиванием тонкой нихромовой проволоки, предварительно прокаленной и погруженной в реагент. Массу m поданного реагента оценивают по разности массы проволоки до и после встряхивания. Водорастворимые реагенты подают в виде капель водных растворов. При наличии масляной пленки реагенты подают

как на нее, так и преимущественно под нее. Для этого барьер 3 несколько приближают к барьеру 2, у правого края барьера 3 в воду подают реагент в виде капель, который после перемещения барьера 3 вправо поступает из воды к масляной пленке снизу. При этом воспроизводится реальный процесс поступления реагента из пульпы на омасленную поверхность пузырька. С целью ускорения этой операции отбирают 20—30 мл жидкости с левой стороны барьера 2 и возвращают ее в точку подачи реагента справа от барьера 3. Операцию повторяют несколько раз.

А. Поккельс обнаружила, что, если перемещать барьер 3 (рис. 4.6, а) к барьеру 2, σ может оставаться неизменной и равной значению для чистой воды до некоторого значения x_p (рис. 4.6, б). Затем при дальнейшем перемещении барьера и уменьшении x значение σ заметно снижается. Перемещение барьера в обратном направлении воспроизводит обнаруженную зависимость $\sigma(x)$. Эта зависимость позволила А. Поккельс определять относительную начальную чистоту исследуемой поверхности, развить весьма простой метод очистки поверхности жидкости и положить начало методу исследования пленок.

В наших опытах кривые $\sigma(x)$ рисует двухкоординатный самописец, подключенный к датчику положения 5 (см. рис. 4.5, в) и электронным весам. Их пересчитывают в более информативные кривые $\sigma(h)$ (рис. 4.7, а), где h — усредненная толщина пленки, которую получают делением объема реагента массой m на площадь S поверхности жидкости между барьерами при данном x .

Поясним смысл кривой $\sigma(h)$, построенной впервые И. Лэнгмюром. Если подать на сравнительно большую поверхность воды между барьерами немного водонерастворимого реагента, то σ может не измениться и соответствовать значению для чистой воды, хотя на ее поверхности имеется реагент, который плавает

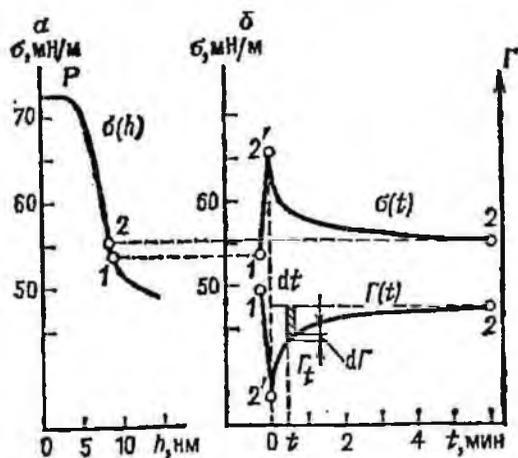


Рис. 4.7. Схематические построения, поясняющие вывод уравнения релаксационной кривой и определение ее параметров

в виде отдельных «островков» или пятен масляной пленки (рис. 4.6, а, в). При перемещении барьера Z влево площадь поверхности воды, свободной от «островков», уменьшается и в некоторой точке P (абсцисса x_n) «островки» сливаются в сплошную пленку толщиной h_0 (рис. 4.6, г). Эта важная точка, соответствующая излому на кривых $\sigma(x)$ и $\sigma(h)$, носит название точки Поккельс. Она позволяет оценить важную для каждой пленки толщину h_0 . Если продолжить сжатие пленки, то она возможно, утолщится (рис. 4.6, д), но более вероятно, что толщина h_0 сохранится, а на ее поверхности появятся утолщения в виде линз (рис. 4.6, е).

Точка Поккельс позволяет всякий раз создавать на поверхности воды практически вне зависимости от расхода масла пленку определенной, например условно удвоенной, толщины и растягивать ее до желаемой толщины (рис. 4.6, ж). При подаче на поверхность воды в кювете большего количества реагента точка P появится при большом значении x и наоборот.

Воспользуемся кривой $\sigma(h)$ и выведем соотношение, которое позволяет количественно исследовать неравновесные состояния, возникающие на вытягиваемых кольцевых участках поверхности пузырька у периметра контакта с отрываемыми от него прилипшими частицами.

Пусть комплекс частица — пузырек (см. рис. 4.5, б) испытывает разрывающее усилие и поверхность пузырька у периметра контакта с частицей слегка вытягивается. Вытягивается и участок A . Допустим, что это соответствует быстрому перемещению барьера Z вправо в положение Z' . На кривой $\sigma(h)$ (см. рис. 4.7, а) это будет соответствовать переходу из точки 1 в точку 2. На движущейся ленте самописца, связанного с электронными весами, запишется кривая $\sigma(t)$ (рис. 4.7, б), имеющая крутой участок 1—2' и затем плавный спад на участке 2'—2, соответствующий релаксации неравновесных состояний, созданных в пленке при быстром ее растяжении. Поверхностное натяжение в точке 2' равно динамическому значению σ_d , а время, в течение которого σ примет равновесное значение, соответствующее точке 2 на кривой $\sigma(h)$, — времени релаксации t .

Очевидно, что изменение σ на кривой $\sigma(t)$ обусловлено изменением адсорбции Γ на границе пленка — подложка (вода, рассол) и процесс релаксации неравновесных значений Γ состоит в выравнивании концентрации ПАВ на этой границе. Допустим, что прирост адсорбции ПАВ из пленки на границу пленка — подложка за время dt пропорционален разности адсорбции Γ_t в момент времени t и равновесного значения адсорбции Γ_p в точке 2 на кривой $\Gamma(t)$:

$$d\Gamma = B(\Gamma_p - \Gamma_t) dt, \quad (4.1)$$

где B — константа скорости процесса.

Разделяя переменные и интегрируя, получаем:

$$\Gamma_p - \Gamma_t = (\Gamma_p - \Gamma_d) \exp(-Bt). \quad (4.2)$$

Так как при $t = 0$ (в точке 2') $\sigma = \sigma_d$, то полагаем, что в этой точке и $\Gamma = \Gamma_d$.

Решим уравнение (4.2) относительно Γ_t :

$$\Gamma_t = \Gamma_p [1 - (\Gamma_p - \Gamma_d) \exp(-Bt)/\Gamma_p]. \quad (4.3)$$

Полученное уравнение описывает изменение адсорбции ПАВ из пленки на ограничивающие ее поверхности. Полагая, что в эффективно действующих аполярных реагентах концентрация ПАВ сравнительно невелика, и учитывая, что рассматриваемая система замкнута, поскольку содержание ПАВ в ней определено, допускаем, что адсорбция Γ обратно пропорциональна значению σ , пониженному по сравнению с σ для чистой воды (рассола), когда $\Gamma = 0$:

$$\Gamma = A/\sigma, \quad (4.4)$$

где A — константа, зависящая от содержания ПАВ в пленке. При отсутствии ПАВ $A = 0$.

С учетом равенства (4.4) преобразуем уравнение (4.3) следующим образом:

$$D = (\Gamma_p - \Gamma_d)/\Gamma_p = (\sigma_d - \sigma_p)/\sigma_d = \Delta\sigma/\sigma_d. \quad (4.5)$$

Константа D является относительной величиной $\Delta\sigma$, так как если растяжение пленки будет значительным и более быстрым, то увеличение σ_d сравнительно мало отразится на абсолютном значении D . Проведенные измерения подтвердили это.

С учетом уравнений (4.4) и (4.5) уравнение (4.3) примет следующий вид:

$$(\sigma_t - \sigma_p)/\sigma_t = D \exp(-Bt). \quad (4.6)$$

Логарифмирование данного уравнения приводит к уравнению прямой в полулогарифмических координатах и позволяет найти численные значения констант B и D :

$$\ln [(\sigma_t - \sigma_p)/\sigma_t] = -Bt + \ln D. \quad (4.7)$$

Анализ экспериментальных кривых $\sigma(t)$ по методу, приведенному в работе [17], показал, что в применяемых на практике флотационных реагентах имеется целый спектр различных ПАВ, обладающих различной скоростью миграции в вытянутой пленке. Поэтому в общем виде уравнение (4.6) должно быть заменено уравнением

$$(\sigma_t - \sigma_p)/\sigma_t = D_1 \exp(-B_1 t) + D_2 \exp(-B_2 t) + D_3 \exp(-B_3 t) + \dots \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) хорошо описывает экспериментальные кривые $\sigma(t)$ — кривые кинетики релаксации неравновесных

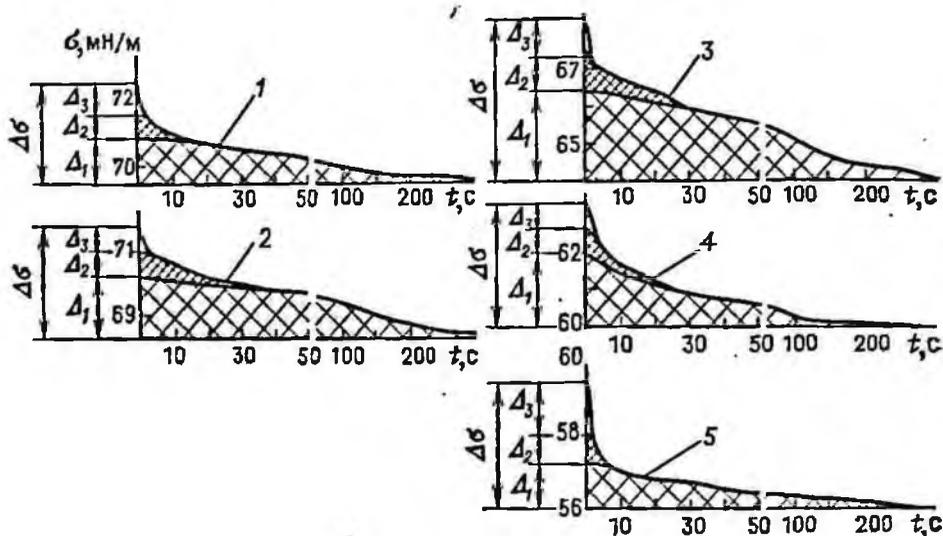


Рис. 4.8. Экспериментальные релаксационные кривые для пленки мазута при различном содержании ОПСБ в подложке (10—100 мг/л)

состояний, возникающих в пленках реагента на вытянутой или сжатой границе раздела жидкость — газ.

Используя уравнение (4.8), оценим влияние различных факторов на численные значения констант B и D , обсчитав кривые $\sigma(t)$, полученные для пленок мазута на поверхности растворов ОПСБ в диапазоне концентрации от 0 (чистая вода) до 1000 мг/л.

Решение этой задачи представляет интерес для теории и практики флотации, поскольку известно, что небольшие добавки пенообразователя активируют флотацию, а большие подавляют ее. Ранее уже отмечалось, что это обусловлено тем, что при малых расходах улучшаются флотационные свойства поверхности пузырьков, которые перекрывают некоторую гидрофилизацию поверхности частиц, неизбежную, согласно правилу уравнивания полярностей, при физической адсорбции молекул пенообразователя на гидрофобной или гидрофобизированной поверхности. При избытке пенообразователя гидрофилизация поверхности частиц будет значительной, релаксационные свойства поверхности пузырьков резко снижены, а флотация подавлена. Описанные ниже опыты устанавливают причины этого явления и поясняют существенные детали механизма действия пенообразователей, обнаруженные еще в 20-х годах, но игнорируемые в последующих публикациях.

Опишем условия проведения этих опытов с целью объективной оценки надежности получаемых результатов. На чистую поверхность воды в кювете наносят такое количество мазута, которое бы не вызвало понижения σ , равного 72,48 мН/м. Затем

медленно перемещая барьер, сокращают начальную площадь поверхности между барьерами от $S = 550 \cdot 10^2 \text{ мм}^2$ до площади достижения точки Поккельс, когда на поверхности воды создается сплошная пленка. При массе мазута 0,145 мг точка Поккельс наступает при $S = 346 \cdot 10^2 \text{ мм}^2$. Легко подсчитать, что толщина пленки $h_0 = 4,66 \text{ нм}$. Затем площадь пленки сокращают до $173 \cdot 10^2 \text{ мм}^2$, при этом толщина ее условно повышается в 2 раза. На самом деле, возможно, что она сохранилась той же, но на отдельных участках пленки появились линзы или часть реагента собралась в виде жидкостной каймы вдоль бортов кюветы и барьеров так, как это происходит у периметра трехфазного контакта пузырьков — гидрофобная подложка. Такая пленка с линзами и каймой воспроизводит реальные пленки, возникающие в пультле на поверхности флотационных пузырьков. Кроме того, при таком подходе можно каждый раз воспроизводить пленки хотя и условной, но той же толщины.

На рис. 4.8 показаны релаксационные кривые 1—5, записанные самописцем КСП-4 после растяжения пленки на 50 % ее площади, т. е. от 173 до 260 см², со скоростью 20 мм/с. Значения параметров кривой $\sigma(t)$, рассчитанных на ЭВМ СМ-3, приведены в табл. 4.1. В этой же таблице приведены значения

Таблица 4.1

Константы уравнения (4.8) и параметры, вычисленные по уравнениям (4.10) и (4.11) для пленок мазута на растворе ОПСБ

Параметр	Расход ОПСБ, мг/л (см. рис. 4.8)				
	0 (1)	10 (2)	20 (3)	50 (4)	100 (5)
σ_d , мН/м	72,48	71,49	68,37	63,27	59,49
σ_p , мН/м	69,68	68,37	63,93	59,33	56,04
$\Delta\sigma$, мН/м	2,80	3,12	4,44	3,94	3,45
B_1 , с ⁻¹	0,00962	0,00669	0,00791	0,0122	0,0233
B_2 , с ⁻¹	0,05720	0,06150	0,009100	0,09810	0,3110
B_3 , с ⁻¹	1,702	1,741	3,530	1,084	2,10
D_1	0,01895	0,02542	0,0364	0,0354	0,0220
D_2	0,00886	0,00951	0,0167	0,0181	0,0159
D_3	0,01717	0,01420	0,0125	0,0105	0,00687
t_1 , с	234	380	367	236	103
t_2 , с	38	37	31	30	9
t_3 , с	1,7	1,5	1,0	2,0	1,0
Δ_1 , мН/м	1,35	1,78	2,42	2,18	1,26
Δ_2 , мН/м	0,64	0,69	1,16	1,17	0,94
Δ_3 , мН/м	0,81	0,65	0,86	0,59	1,25
$\Delta_1/\Delta\sigma$	0,48	0,57	0,55	0,55	0,37
$a = t_1\Delta_1$	316	676	888	514	130
$a = t_1\Delta\sigma$	655	1186	1629	930	355
ΣD	0,04498	0,04913	0,0656	0,0640	0,0448
$\Delta\sigma/\sigma_d$	0,03863	0,04364	0,06494	0,06227	0,07100

времени релаксации, подсчитанные по уравнениям, являющимся производными уравнения (4.8):

$$t_1 = (6,22 + \ln D_1)/B_1; \quad (4.9)$$

$$t_{2,3,\dots} = (6,91 + \ln D_{2,3,\dots})/B_{2,3,\dots} \quad (4.10)$$

Решение уравнения (4.8) относительно σ_t приводит к соотношению

$$\sigma_t = \sigma_p / [1 - D_1 \exp(-B_1 t) - D_2 \exp(-B_2 t) - D_3 \exp(-B_3 t) - \dots], \quad (4.11)$$

позволяющему оценить значения σ_1 , σ_2 , σ_3 и т. д., которые могли бы быть на границе вода — воздух, если бы релаксация в пленке обеспечивалась только медленно мигрирующими ПАВ (учитывается только первая экспонента), медленными и более быстро мигрирующими ПАВ (учитываются первая и вторая экспоненты) и т. д. Для выделения вычисляемых кривых площади под ними на рис. 4.8 заштрихованы, причем между σ_1 и уровнем σ_p — крупной клеткой, между σ_2 и σ_1 — мелкой клеткой, а между σ_3 и σ_2 — площадь не заштрихована.

Разность между σ_t [или вычисленной по уравнению (4.11) σ_3] и σ_p при $t=0$ равна $\Delta\sigma$, которая является аддитивной величиной и формируется из частных значений Δ , т. е.

$$\Delta\sigma = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3, \quad (4.12)$$

где Δ_1 , Δ_2 и Δ_3 — соответственно разности $\sigma_1 - \sigma_p$, $\sigma_2 - \sigma_1$ и $\sigma_3 - \sigma_2$.

Для оценки влияния молекул ОПСБ на релаксационные характеристики пленки мазута в кювету подавали раствор этого вещества различной концентрации со стороны барьера, противоположной той, которая соприкасается с пленкой.

Сопоставляя полученные данные (см. табл. 4.1), можно прийти к выводу, что с ростом концентрации ОПСБ от 0 до 100 мг/л, т. е. в диапазоне обычного расхода ОПСБ, наблюдаются следующие изменения параметров: значения $\Delta\sigma$, Δ_1 , t_1 и D_1 четко проходят через максимум так же, как и флотационное действие ОПСБ; значения B_1 — через минимум, т. е. время релаксации является обратной функцией константы скорости миграции ПАВ в пленке.

Значения $\Delta\sigma$, Δ_1 , t_1 заштрихованные площади на рис. 4.8 и их простираание вдоль оси времени наглядно показывают, какую роль играет оптимальная по флотационному действию дозировка ПАВ на границе раздела между пленкой и водной фазой. Просматривается и механизм этого явления. Очевидна при этом положительная роль медленно мигрирующих ПАВ, действие которых описывается константами B_1 и D_1 , а также камуфлирующая роль быстро мигрирующих ПАВ, продолжительность действия которых быстро убывает, хотя они и формируют до 50 % и более $\Delta\sigma$.

Приведенные данные не оставляют сомнений в ошибочности вывода, что флотационная активность реагента симбатна скорости установления равновесия на границе жидкость — газ. Измерения показывают обратную зависимость, что неоднократно отмечалось на протяжении многих лет.

Приведенные данные позволяют ввести параметр a , который может в качестве числового коэффициента объективно оценивать флотационную активность реагентов и их сочетаний, действующих на границе жидкость — газ (пузырек) при пенной флотации и сепарации. В первом приближении этим параметром может быть произведение $\Delta\sigma$ и t_1 , или, правильнее, Δ_1 и t_1 , т. е.

$$a = K\Delta_1 t_1, \quad (4.13)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Данные табл. 4.1 показывают зависимость a от содержания ПАВ в пленке реагента на поверхности раздела жидкость — газ. Поскольку еще А. Ф. Таггартом и А. М. Годэном было показано, что $\Delta\sigma$ связана с крупностью флотируемых частиц, то, вероятно, для конкретного случая флотации частиц данной крупности и плотности произведение в уравнении (4.13) должно быть поделено на их значения. По-видимому, проверка этой зависимости на большем числе примеров внесет в нее соответствующие коррективы.

4.4. Исследование неравновесных состояний на поверхности пузырьков методом лазерной интерферометрии

Метод позволяет сравнительно просто оценить время t_p установления адсорбционного равновесия на вытягиваемых участках поверхности пузырьков, а также обнаружить многослойность пленок аполярного реагента, образующихся на ней, исследовать их структуру и свойства. Метод основан на наблюдении интерференционных картин, которые возникают у контура пузырька, покрытого слоем водонерастворимого реагента, при освещении его лучом лазера [1]. Поскольку явления обнаруживаются в результате интерференции световых волн, проходящих через пузырек, отраженных от его поверхности, распространяющихся по пленке, как по световоду, и вне пузырька, целесообразно рассмотреть оптические свойства пузырьков, учитывая, что ни в учебной, ни в специальной литературе нет описания этих свойств, специфических для границ раздела фаз с переменной кривизной.

Для простоты рассмотрим ход лучей в плоскости экваториального сечения пузырька с осевой симметрией, падающих на его поверхность параллельно оптической оси измерительной

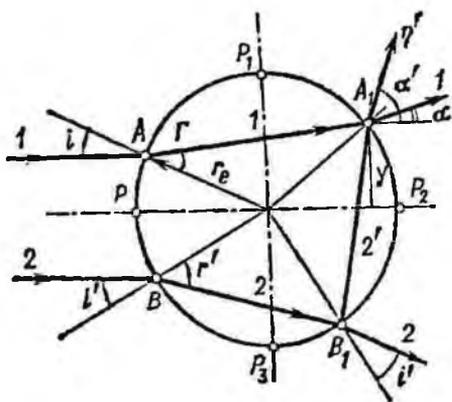


Рис. 4.9. Схема, поясняющая ход лучей в плоскости экваториального сечения пузырька с осевой симметрией

Таблица 4.2

Углы падения i и i' и соответствующие им углы рассеивания α и α' лучей, распространяющихся в плоскости экваториального сечения пузырька

$i, i',$ градус	$\alpha, \alpha',$ градус	Место выхода
<i>Проходящие лучи</i>		
0—43,7	0—46,1	P_1P_2
43,7—48,8	46,1—82,4	PP_1
<i>Отраженные лучи</i>		
0—25,8	180—90	PP_1
25,8—37,7	90—37,7	P_1P_2
37,7—43,7	37,7—0	P_2P_3
43,7—48,8	0—(-41,2) *	P_2P

* Знак «минус» указывает на изменение направления отсчета угла на противоположное.

системы (например, микроскопа). Каждый луч на поверхности пузырька, обращенной к источнику света (первой преломляющей поверхности), разделяется на два луча — отраженный и преломленный, причем в пузырек проходит только такой луч, угол падения которого не превышает угла рефракции i_p (в случае воздушного пузырька, созданного в чистой воде, и белого света $i_p = 48,75^\circ$). На поверхности, обращенной к объективу микроскопа (второй преломляющей поверхности), преломленный луч также раздваивается. Один из этих лучей, преломленный, выходит из пузырька. Другой, отраженный распространяясь внутри пузырька, попадает на его поверхность и снова испытывает отражение и преломление и т. д.

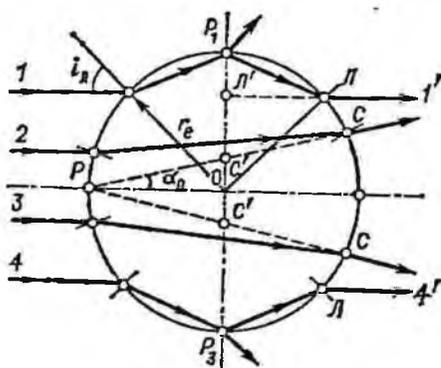
На рис. 4.9 показан ход лучей 1 и 2, имеющих углы падения i в точке A и i' в точке B и преломления r и r' , а также ход отраженного внутри пузырька в точке B_1 луча $2'$, который пересекается в точке A_1 с лучом 1. Углы α и α' , на которые отклоняются лучи 1 и $2'$ после преломления в этой точке от первоначального направления распространения до встречи с пузырьком, можно определить по формулам:

$$\alpha = 2(r - i); \quad (4.14)$$

$$\alpha' = 180 - (4r' - 2i'). \quad (4.15)$$

Расчетные значения интервалов углов рассеивания α и α' и соответствующие им интервалы углов падения i , а также места выхода лучей, распространяющихся в плоскости эквато-

Рис. 4.10. Схема образования центрального светлого пятна (лучи 2 и 3) и светлой линии, повторяющей контур (лучи 1 и 4) на изображении пузырька



риального сечения, приведены в табл. 4.2. Координаты точек выхода лучей определены по уравнению

$$y = r_e \sin(2r - i),$$

где r_e — радиус экваториального сечения.

Подтверждением того, что кроме проходящих лучей из пузырька выходят лучи, испытавшие отражение внутри него, является наличие на изображении пузырька сравнительно яркой светлой линии, повторяющей (воспроизводящей) контур пузырька. Образование этой линии легко понять, проследив ход лучей 1 и 4 на рис. 4. 10 с углом падения i_n . После первого преломления эти лучи попадают соответственно в точки P_1 и P_3 , лежащие на контуре пузырька в плоскости, нормальной направлению падения лучей, где снова раздваиваются. Отраженные лучи на поверхности пузырька в точках L снова частично преломляются и выходят из пузырька, не отклоняясь от направления первоначального распространения.

Правильность предложенной схемы образования линии воспроизведения контура подтверждается следующим опытом. Если к поверхности пузырька подвести иглу и слегка ее деформировать, то линия воспроизведения контура на изображении пузырька в этом месте исчезает, но снова восстанавливается, если иглу убрать.

Для луча 1, который не отклоняется от направления первоначального распространения (т. е. $\alpha' = 0$), легко определить угол падения i_n , пользуясь соотношением (4.15). В случае воздушного пузырька в чистой воде в лучах белого света $i_n = 43,7^\circ$. Правильность приведенного анализа хода лучей можно проверить экспериментально, измерив на изображении пузырька расстояние y_n от его центра O до середины линии воспроизведения контура (точки L') и расчетов его по формуле

$$y_n = r_e \sin i_n.$$

Ширина линии определяется максимальным (предельным) углом отклонения лучей от оптической оси системы, когда вышедшие из пузырька лучи еще попадают в микроскоп.

Кроме этой хорошо фиксирующейся светлой линии на изображении пузырька вблизи нее наблюдается большое количество узких слабых линий, которые, видимо, создаются лучами, вышедшими из пузырька после значительно большего числа отражений.

Часть проходящих лучей, попадая в объектив микроскопа и глаз наблюдателя, создает светлое пятно на изображении пузырька вокруг его геометрического центра O . На рис. 4.10 показан ход лучей 2 и 3, ограничивающих пучок попадающих в микроскоп лучей после их выхода из пузырька в точках C . Ширина пятна определяется отрезком $C'C'$. Если объектив микроскопа приближать к пузырьку, то размеры пятна уменьшаются и оно последовательно превращается в вертикальный овал, кружок и горизонтальный овал при освещении «сидячего» пузырька обычным светом лампы накаливания и в вертикальную линию, кружок и горизонтальную линию при освещении лучами лазера. В случае «плененного» пузырька очередность появления вертикальной и горизонтальной линии изменяется. В учебной литературе это явление описано для асимметричных линз, и в соответствии со специальной терминологией на пузырьках наблюдается проявление вертикальной и горизонтальной фокальных линий и кружка наименьшего рассеивания света, что характерно для оптических систем двойкой симметрии, обладающих астигматизмом.

Опытным путем установлено, что для пузырьков флотационных размеров (1,5—3 мм) четкая вертикальная фокальная линия наблюдается при перемещении тубуса микроскопа на расстояние Δl , равное радиусу экваториального сечения пузырька r_e , из положения, при котором наблюдается его четкий контур. В плоскости экваториального сечения это соответствует точке P на рис. 4.10.

Эти измерения позволяют, во-первых, в прямом эксперименте определить размер пузырька r_e ; во-вторых, оценить увеличение β измерительной системы (микроскопа) [18]; в-третьих, вычислить предельный угол α_0 отклонения от оптической оси лучей, попадающих в микроскоп (лучи 2 и 3 на рис. 4.10). В этом случае угол α_0 определяется из соотношения

$$\operatorname{tg} \alpha_0 = d / (2\Delta l),$$

где d — ширина центрального светлого пятна на изображении пузырька при фокусировке микроскопа на его контур. Для установившейся картины получены фотографии пузырьков с интерференцией $\alpha_0 \approx 7^\circ$, а с пятикратным — $\alpha_0 = 10^\circ$.

Если сравнить полученные значения углов α_0 с углами α и α' , приведенными в табл. 4.2, то можно сделать вывод, что на второй преломляющей поверхности нет такой точки, изображение которой можно было бы получить с помощью двух выходящих из нее лучей (лучи 1 и 2' в точке A_1 на рис. 4.9), так как хотя бы один из них не попадает в объектив микроскопа. Этот вывод важен с точки зрения выбора лучей, благодаря которым наблюдается интерференционная картина на изображении. Пырька у его контура.

Как известно, световая волна представляет собой распространение в пространстве колебаний взаимно перпендикулярных векторов напряженностей (\vec{E}) электрического и (\vec{H}) магнитного полей. На фотоприемнике (глаз, фотопленку, фотоэлемент) оказывает влияние только вектор \vec{E} , поэтому достаточно описать поведение только этого вектора. Если в некоторой точке пространства встречаются две волны с модулями векторов

$$E_1 = E_{01} \cos(\omega t + \alpha_1); \quad E_2 = E_{02} \cos(\omega t + \alpha_2)$$

(где E_{01} и E_{02} — амплитуды суммируемых колебаний; ω — частота; t — время распространения волн; α_1 и α_2 — начальные фазы колебаний) и ω и $(\alpha_1 - \alpha_2)$ постоянны во времени, а \vec{E}_1 и \vec{E}_2 ориентированы в пространстве по одной прямой, то в этой точке будет наблюдаться максимум или минимум амплитуды результирующего колебания. Условием интерференционного максимума является равенство разности хода лучей четному числу полуволн, а минимума — нечетному.

Наблюдение интерференционных картин в обычном свете затруднено некогерентностью естественных источников света, так как спонтанное испускание электромагнитных волн отдельными атомами длится примерно 10^{-8} с, а фаза нового цуга волн никак не связана с фазой предыдущего. Поэтому для наблюдения интерференции необходимо разделить луч на два (двухлучевая интерференция) или несколько (многолучевая интерференция) лучей, а затем их соединить. Если за время их распространения до взаимного пересечения появляется разность хода, удовлетворяющая условиям максимума и минимума, то происходит интерференция света. При использовании индуцированного излучения лазера, отдельные участки фронта световой волны которого когерентны вследствие постоянства разности колебаний и монохроматичности света, соблюдающейся в узких пределах длины волны ($\Delta\lambda = 0,1$ нм), интерференция наблюдается и при наложении пространственно разделенных лучей, если выполняются известные условия усиления и ослабления света.

Разность хода лучей Δ может изменяться, во-первых, из-за изменения фазы световой волны при отражении от более

плотной среды на противоположную, что соответствует дополнительной разности хода, равной половине длины волны $\lambda/2$; во-вторых, при распространении одного из лучей в более плотной среде (т. е. в среде с большим показателем преломления), чем среда, в которой распространяется другой луч. Исходя из этого можно предположить, что при наложении проходящего луча и луча, испытавшего отражение внутри пузырька от более плотной, чем газ, жидкой среды, вследствие чего они приобрели дополнительную разность хода, в точках пересечения будет происходить интерференция света. Однако из-за того, что изображения этих точек в проходящем свете невозможно получить, интерференционная картина наблюдаться не будет.

Тонкая пленка аполярного реагента на поверхности пузырька не изменит разность хода лучей. Но из-за того, что показатель преломления масляной фазы больше, чем воды или водного раствора поверхностно-активного вещества, наличие пленки увеличивает угол рассеивания этих лучей, т. е. пленка не может улучшать условия для интерференции проходящих лучей. Отсюда следует вывод, что интерференция света на пузырьке обеспечивается лучами, проходящими по пленке как по световоду при многократном отражении их на границе пленка — газ, где они испытывают полное внутреннее отражение, и рассеивании их на границе пленка — жидкость в обе среды, а также лучами, распространяющимися вне пузырька вблизи его контура.

Анализ особенностей интерференционной картины на изображении пузырька, покрытого слоем аполярного реагента, показывает, что она подобна интерференционным картинам, которые наблюдаются при облучении монохроматическим светом пленок, имеющих форму клина с постоянным и изменяющимся углом [19].

Установившаяся интерференционная картина нарушается при растяжении пленки и вновь восстанавливается через некоторое время t после возвращения системы к состоянию равновесия. Это время и есть время релаксации t_p . Возможность оценки этой динамической характеристики делает метод перспективным для исследования флотационного процесса, подбора и контроля качества флотационных реагентов [20].

Оптическая схема экспериментальной установки для осуществления исследований с помощью метода лазерной интерферометрии показана на рис. 4.11. Лучи лазера 1 типа ЛВ-5М с длиной волны, равной 589,3 нм, и лампы накаливания 7 взаимно перпендикулярны и лежат в одной плоскости. На пересечении обоих лучей в четырехугольной ячейке 4 с плоскопараллельными окнами из оптического стекла находится пузырек, выдуваемый из пипетки на конце стеклянного капилляра посредством специального устройства 8. Контур пузырька проектируются с помощью двух горизонтальных микроскопов

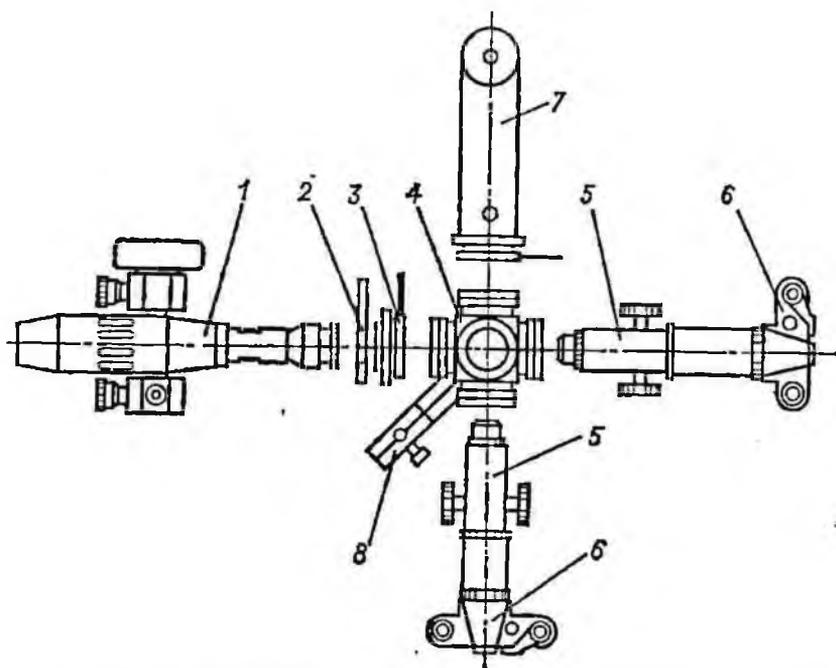


Рис. 4.11. Схема экспериментальной установки для одновременного фотографирования пузырька в лучах света от лампы накаливания и лазера

5 на фотопленки двух фотоаппаратов 6. Для регулирования интенсивности лазерного излучения используется поляризатор 3, а для экранирования луча — специальная заслонка 2.

Возможность одновременного наблюдения и фотографирования пузырька в лучах лазера и в видимом свете лампы накаливания позволяет сопоставлять, контролировать и взаимно дополнять результаты исследования свойств поверхности пузырьков в условиях адсорбции им аполярного реагента и механизма его действия, оценивать с помощью одной методики разность динамического и статического поверхностного натяжения с помощью другой оперативно определять время релаксации неравновесных состояний на поверхности пузырька в динамических условиях.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

5.1. Задачи и возможности термодинамических методов

Термодинамику широко применяют при изучении химических, геохимических, металлургических процессов, физики флотационного процесса и др. Однако для изучения реакций взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов,

т. е. там, где при применении термодинамического метода исследования можно получить наиболее ценную информацию о процессе флотации, его применяют незаслуженно редко.

Возможность термодинамических количественных расчетов при изучении механизма действия реагентов при флотации вытекает из выводов И. И. Жукова, В. В. Скорчеллетти, А. Н. Фрумкина, И. А. Каковского и детально обоснована в работах [21—24]. Именно использование термодинамики позволило получить и обосновать наиболее важные результаты по исследованию механизма действия реагентов и количественному описанию соотношения их концентрации в пульпе в оптимальных условиях коллективной и селективной флотации минералов. Необходимость перехода от качественных представлений к количественным закономерностям процессов флотации обусловлена необходимостью дальнейшего совершенствования и оптимизации их реагентных режимов средствами автоматизации.

Обычное возражение против применения термодинамики к флотации — медленность реакции в пульпе — не совсем правомерно. Основная задача термодинамических расчетов — количественное выражение соотношения концентрации реагентов, которое необходимо поддерживать в пульпе, чтобы обеспечить граничные условия невозможности или возможности протекания реакции и образования на поверхности данного минерала того или иного соединения. В этом случае нельзя говорить о неприменимости термодинамики и медленности реакций в пульпе.

В настоящее время имеется достаточная для проведения расчета взаимодействия между главными растворенными компонентами флотационной пульпы химическая информация. В то же время, по данным Р. М. Гаррелса, без большой погрешности можно полагать, что минерал, содержащий небольшую примесь другого компонента, ведет себя «идеально».

Плодотворность применения термодинамики для исследования действия реагентов при флотации подтверждается рядом зарубежных исследований [24, 25]. Неудачные попытки приложения термодинамики к флотации, как показано И. А. Каковским, обусловлены в основном затруднениями, связанными с недостаточно разработанной методикой расчетов и недостаточной точностью констант, используемых при расчетах, а также с использованием при расчетах уравнений, не соответствующих характеру протекающей реакции.

Знание уравнения реакции и ее константы равновесия является предпосылкой использования термодинамического метода для расчета количественных соотношений концентраций реагентов, необходимых для оптимального ведения процесса флотации. Однако возможен и обратный процесс, когда по экспериментально полученным зависимостям, например между

концентрацией реагентов и извлечением минерала, проверяются теоретически возможные варианты реакций и выбирается один из них, наиболее полно соответствующий экспериментальным данным [21]. При этом основным критерием является общая закономерность, так как значение константы равновесия установленной реакции может отличаться от соответствующего реакции в объеме раствора, если покрытие, образующееся на поверхности минерала, представляет собой поверхностное химическое соединение [21—23]. Однако значение константы равновесия может быть найдено на основании, например, данных соответствующих химических, электрохимических, радиохимических и других экспериментальных исследований [21]. При таком подходе термодинамика может быть использована для проверки существующих представлений и выявления наиболее достоверного механизма действия реагентов.

Термодинамика как метод исследования имеет ограничения. Так, в общем случае из полученных данных нельзя делать выводы о физике флотационного процесса, хотя применение термодинамики совместно с другими методами исследования позволяет глубже разобраться в сущности протекающего процесса и оценить при этом роль наблюдаемых химических превращений. Результаты термодинамических исследований действия реагентов, как правило, следует сопоставлять с экспериментальными данными. Необходимость контроля результатов термодинамических расчетов обусловлена тем, что только отрицательный ответ (невозможность протекания реакции) является бесспорным, убыль свободной энергии процесса — необходимое, но недостаточное условие для его протекания.

Термодинамический анализ флотационных систем представляет собой по сути дела их физико-химическое моделирование, конечная цель которого — получение количественной детерминированной модели процесса. В настоящее время с его помощью могут быть успешно решены следующие задачи и проблемы:

моделирование состояния реагентов в жидкой фазе флотационных пульп, что позволяет провести достоверный анализ механизма влияния различных форм собирателя и реагентов-модификаторов на флотируемость минералов, наметить наиболее перспективные пути эффективного использования реагентов при флотации;

моделирование состояния поверхности минералов, что позволяет достоверно проанализировать процессы их активации, дезактивации и взаимоактивации, а также механизм действия реагентов при флотации. Полученные к настоящему времени данные свидетельствуют об ошибочности многих существующих представлений о составе продуктов окисления и о зависимости их не только от рН, но и от окислительно-восстановительного потенциала пульпы;

моделирование механизма действия реагентов в процессах селективной флотации и разработка их детерминированной модели, которая может быть использована в качестве задания функциональным блокам систем автоматизации. При этом моделирование позволяет отбросить ошибочные гипотезы, оценить роль форм сорбции собирателей, влияние заряда и других электрофизических характеристик поверхности, а также окислительно-восстановительных реакций реагентов, получить количественные зависимости и наметить научно обоснованные направления дальнейшего совершенствования и оптимизации процессов селективной флотации.

5.2. Используемые уравнения и зависимости

Основой для рассмотрения равновесных отношений как между концентрацией реагентов ионной и молекулярной формы в растворе, так и при термодинамическом анализе возможных реакций на поверхности минералов служат: уравнение константы равновесия; зависимость между стандартной свободной энергией реакции и ее константой равновесия или стандартным электродным потенциалом; зависимость между измеренным потенциалом реакции, стандартным потенциалом и константой реакции.

Константа K равновесия характеризует зависимость между активностью (концентрацией) реагирующих веществ и продуктов реакции. Например, для реакции



где $[B]$, $[C]$, $[D]$, $[E]$ — активность компонентов. Активность твердых веществ и чистых жидкостей равна 1. Активность растворенного вещества численно равна его концентрации только в сильно разбавленном растворе, каким является обычно жидкая фаза флотационной пульпы.

Значение K может быть рассчитано, если известна стандартная свободная энергия ΔF_p^0 реакции, поскольку они связаны соотношением $\Delta F_p^0 = RT \ln K$, где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. При 25°C и общем давлении 10^5 Па $\Delta F_p^0 = -1,364 \lg K$.

Стандартная свободная энергия реакции представляет собой сумму свободных энергий $\Delta F_{\text{пр}}^0$ образования продуктов реакции в их стандартном состоянии за вычетом суммы свободной энергии $\Delta F_{\text{исх}}^0$ образования исходных реагирующих веществ в их стандартном состоянии:

$$\Delta F_p^0 = \sum \Delta F_{\text{пр}}^0 - \sum \Delta F_{\text{исх}}^0$$

Например, для реакции (5.1)

$$\Delta F_p^0 = d \Delta F_D^0 + e \Delta F_E^0 - b \Delta F_B^0 - c \Delta F_C^0.$$

Стандартная свободная энергия образования является свободной энергией реакции, приводящей к образованию 1 моля веществ в их стандартном состоянии из стабильных элементов при стандартных условиях. Значения стандартной свободной энергии образования различных веществ приведены в справочниках и монографиях [21, 26].

Принято считать, что стандартная свободная энергия образования водородного иона в водном растворе и стабильной модификации элемента в стандартном состоянии равна нулю. Для удобства в качестве стандартных или справочных условий приняты температура 25 °С и давление 10⁵ Па. В этих условиях для реакций без участия газообразных веществ стандартная свободная энергия образования (изохорно-изотермический потенциал) равна значениям ΔG^0 (изобарно-изотермический потенциал), приводимым в большинстве справочников.

Многие реакции, протекающие во флотационной пульпе, являются окислительно-восстановительными.

Между стандартной свободной энергией и напряжением E_p^0 реакции при активности всех веществ, равной единице, существует зависимость $\Delta F_p^0 = E_p^0 n F$, где n — число участвующих в реакции электронов; F — константа (число Фарадея), равная 96485 Кл/моль. Изменение стандартной свободной энергии реакции при этом полностью соответствует либо окислительному, либо восстановительному полуэлементу без учета энергии образования электрона, которая принимается равной нулю.

Если активность веществ не равна единице, то в общем случае $\Delta F_p = \Delta F_p^0 + RT \ln ([D]^d [E]^e) / ([B]^b [C]^c)$, а потенциал, измеренный с помощью стандартного водородного электрода, $E = E^0 + RT / (nF) \ln ([D]^d [E]^e) / ([B]^b [C]^c)$. При 25 °С $E = E^0 + 0,059/n \times \lg ([D]^d [E]^e) / ([B]^b [C]^c)$.

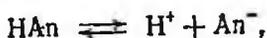
Для удобства расчетов реакции полуэлементов всегда пишут так, чтобы продукты окисления и освобожденные электроны помещались в правой части химического уравнения. При написании реакции всюду, где это возможно, учитываются вода и ионы водорода, активность которых легко определить, используя современные экспериментальные методы.

5.3. Расчет состояния анионных реагентов и катионных собирателей в растворе

Состояние в растворе одно-одновалентных реагентов. К одно-одновалентным реагентам относятся многие реагенты-модификаторы и собиратели (например, цианид калия, олеат натрия,

алкилсульфаты, алкилсульфонаты, ксантогенаты щелочных металлов, соли первичных аминов и др.). Это обычно соли сильных оснований и слабых кислот или, наоборот, слабых оснований и сильных кислот, которые в зависимости от pH подвергаются гидролизу или диссоциации.

Так, при загрузке в пульпу цианида калия, олеата натрия и других аналогичных солей сильных оснований и слабых одноосновных кислот справедливо равновесие



где HAn — слабодиссоциирующая синильная или олеиновая кислота; H^+ — ион водорода; An^- — ион цианида или олеата. Константа равновесия K_2 данного уравнения диссоциации

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{An}^-]/[\text{HAn}],$$

откуда

$$[\text{HAn}] = [\text{H}^+][\text{An}^-]/K_2. \quad (5.2)$$

Общая концентрация C_0 ионных и молекулярных компонентов реагента в растворе равна сумме их концентраций:

$$C_0 = [\text{HAn}] + [\text{An}^-] = [\text{H}^+][\text{An}^-]/K_2 + [\text{An}^-] = [\text{An}^-]([\text{H}^+] + K_2)/K_2.$$

Тогда

$$[\text{An}^-] = C_0 K_2 / ([\text{H}^+] + K_2); \quad (5.3)$$

$$[\text{HAn}] = [\text{H}^+][\text{An}^-]/K_2 = C_0 [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_2). \quad (5.4)$$

Изменение значений $[\text{An}^-]$ и $[\text{HAn}]$ неорганических реагентов-модификаторов при изменении pH раствора можно представить в виде диаграмм (рис. 5.1, а). Например, при $\text{pH} < 6$ цианид на 99,5 % будет представлен молекулами HCN и только на 0,5 % в виде свободных ионов CN^- . При pH 12, наоборот, 99,8 % цианида представлено ионами CN^- и только 0,2 % молекулами HCN.

При расчете состояния органических реагентов, например олеата натрия в растворе, уравнениями (5.3) и (5.4) можно пользоваться, если найденная по уравнению (5.4) концентрация молекул не превышает растворимости олеиновой кислоты в воде ($3,55 \cdot 10^{-6}$ моль/л) [27]. В противном случае концентрацию молекул олеиновой кислоты в растворе следует принять постоянной и равной растворимости олеиновой кислоты, поскольку избыток ее выделяется из раствора в виде отдельной фазы с образованием эмульсии. Концентрацию олеатных ионов в растворе в этом случае можно рассчитать по уравнению $[\text{An}^-] = K_2 [\text{HAn}] / [\text{H}^+]$, полученному из выражения (5.2), подставляя вместо $[\text{HAn}]$ растворимость олеиновой кислоты. Концентрация олеатных ионов при этом не зависит от расхода собирателя и определяется только pH пульпы. Количество олеино-

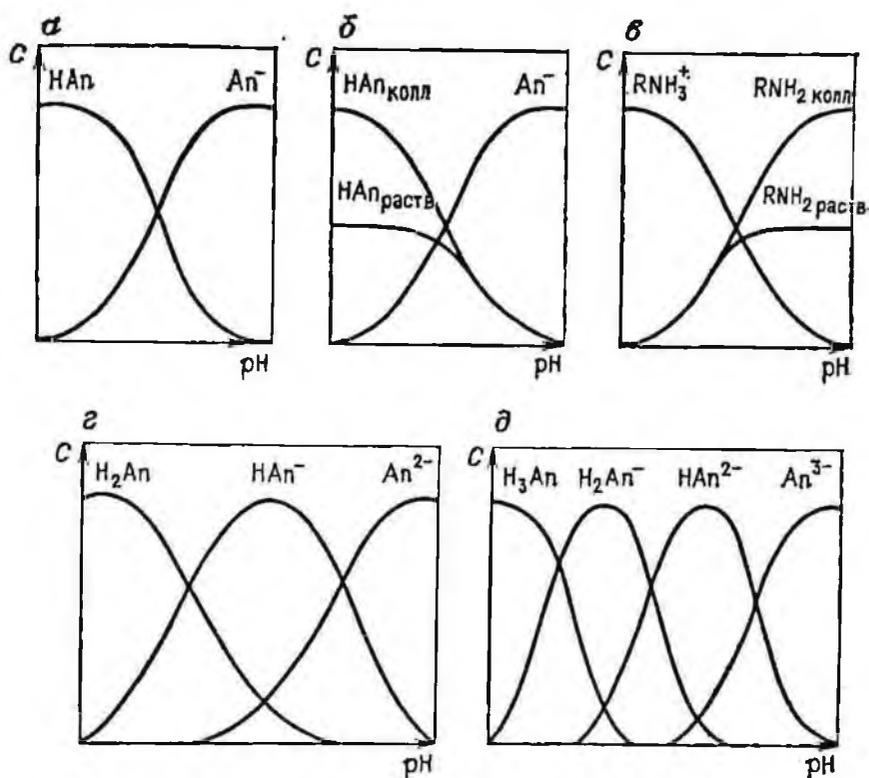


Рис. 5.1. Состояние одно-одновалентных неорганических (а) и органических (б, в), одно-двухвалентных (г) и одно-трехвалентных (д) реагентов в растворе

вой кислоты, находящейся в виде отдельной фазы в жидкой фазе пульпы, определяется по разности между общей концентрацией загружаемого собирателя (олеата натрия или олеиновой кислоты) и общей концентрацией в растворе ионов и молекул олеиновой кислоты. Характер изменения концентрации C ионных и молекулярных компонентов анионного собирателя в зависимости от pH раствора показан на рис. 5.1, б.

При загрузке в пульпу солей слабых оснований и сильных кислот, например солей первичных аминов, в растворе протекает реакция $RNH_3^+ \rightleftharpoons RNH_2 + H^+$, константа равновесия которой $K_3 = [RNH_2][H^+]/[RNH_3^+]$. Отсюда

$$[RNH_2] = K_3 [RNH_3^+]/[H^+] \quad \text{или} \quad [RNH_3^+] = [H^+][RNH_2]/K_3. \quad (5.5)$$

Учитывая, что общая концентрация C_0 ионных и молекулярных компонентов в растворе

$$\begin{aligned} C_0 &= [RNH_3^+] + [RNH_2] = [RNH_3^+] + K_3 [RNH_3^+]/[H^+] = \\ &= [RNH_3^+] ([H^+] + K_3)/[H^+], \end{aligned}$$

получаем:

$$[\text{RNH}_3^+] = C_0 [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_3); \quad (5.6)$$

$$[\text{RNH}_2] = K_3 [\text{RNH}_3^+] / [\text{H}^+] = K_3 C_0 / ([\text{H}^+] + K_3). \quad (5.7)$$

Эти уравнения для расчета концентрации ионов и молекул амина в растворе используются в случаях, когда предельная растворимость RNH_2 (равная, например, для лауриламина $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л [27]) не превышена. В противном случае для определения концентрации RNH_3^+ используется уравнение (5.5), в которое вместо $[\text{RNH}_2]$ подставляют предельную растворимость $[\text{RNH}_2]$ в воде. Количество RNH_2 , находящегося в виде коллоидной (отдельной) фазы, определяется как разность между стехиометрической концентрацией и суммарной концентрацией RNH_3^+ и растворенного RNH_2 в растворе. Характер изменения концентрации ионных и молекулярных компонентов катионного собирателя в зависимости от рН раствора показан на рис. 5.1, в.

Сравнение диаграмм, изображенных на рис. 5.1, б и в, показывает, что ионная форма анионного собирателя (например, олеата) преобладает в щелочной среде, а катионного (например, амина) — в кислой и слабощелочной.

Состояние в растворе одно-двухвалентных реагентов. К одно-двухвалентным реагентам относятся такие реагенты-модификаторы, как сода Na_2CO_3 , сернистый натрий Na_2S и другие аналогичные соли сильных оснований и слабых двухосновных кислот. Для определения их состояния в пульпе необходимо рассмотреть следующие равновесия и равенства:



$$K_4 = [\text{Aп}^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HAп}^-]; \quad [\text{HAп}^-] = [\text{H}^+] [\text{Aп}^{2-}] / K_4;$$



$$K_5 = [\text{HAп}^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{Aп}]; \quad [\text{H}_2\text{Aп}] = [\text{H}^+] [\text{HAп}^-] / K_5 = [\text{H}^+]^2 [\text{Aп}^{2-}] / (K_4 K_5).$$

Общая концентрация ионных и молекулярных компонентов реагента в растворе

$$C_0 = [\text{Aп}^{2-}] + [\text{HAп}^-] + [\text{H}_2\text{Aп}]. \quad (5.10)$$

Подставляя соответствующие выражения для $[\text{HAп}^-]$ и $[\text{H}_2\text{Aп}]$, получаем:

$$\begin{aligned} C_0 &= [\text{Aп}^{2-}] + [\text{H}^+] [\text{Aп}^{2-}] / K_4 + [\text{H}^+]^2 [\text{Aп}^{2-}] / (K_4 K_5) = \\ &= [\text{Aп}^{2-}] (K_4 K_5 + K_5 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) / (K_4 K_5). \end{aligned}$$

Отсюда:

$$[\text{An}^{2-}] = K_4 K_5 C_0 / (K_4 K_5 + K_5 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2); \quad (5.11)$$

$$[\text{HAn}^-] = K_5 [\text{H}^+] C_0 / (K_4 K_5 + K_5 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2); \quad (5.12)$$

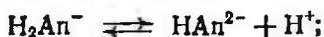
$$[\text{H}_2\text{An}] = [\text{H}^+]^2 C_0 / (K_4 K_5 + K_5 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2). \quad (5.13)$$

Зависимость значений $[\text{An}^{2-}]$, $[\text{HAn}^-]$ и $[\text{H}_2\text{An}]$ от рН пульпы показана на рис. 5.1, з.

Состояние в растворе одно-трехвалентных реагентов. К одно-трехвалентным реагентам относятся фосфаты, арсенаты и другие соли сильных оснований и слабых трехосновных кислот. Для получения расчетных формул концентрации различных ионов и молекул реагента в растворе необходимо рассмотреть следующие равновесия и равенства:

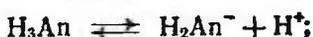


$$K_6 = [\text{An}^{3-}] [\text{H}^+] / [\text{HAn}^{2-}]; \quad [\text{HAn}^{2-}] = [\text{H}^+] [\text{An}^{3-}] / K_6;$$



$$K_7 = [\text{HAn}^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{An}^-];$$

$$[\text{H}_2\text{An}^-] = [\text{H}^+] [\text{HAn}^{2-}] / K_7 = [\text{H}^+]^2 [\text{An}^{3-}] / (K_6 K_7);$$



$$K_8 = [\text{H}_2\text{An}^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_3\text{An}];$$

$$[\text{H}_3\text{An}] = [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{An}^-] / K_8 = [\text{H}^+]^3 [\text{An}^{3-}] / (K_6 K_7 K_8).$$

Общая концентрация ионных и молекулярных компонентов реагента в растворе

$$\} C_0 = [\text{An}^{3-}] + [\text{HAn}^{2-}] + [\text{H}_2\text{An}^-] + [\text{H}_3\text{An}]. \quad (5.14)$$

Подставляя соответствующие выражения для $[\text{HAn}^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{An}^-]$ и $[\text{H}_3\text{An}]$, получаем:

$$C_0 = [\text{An}^{3-}] + [\text{H}^+] [\text{An}^{3-}] / K_6 + [\text{H}^+]^2 [\text{An}^{3-}] / (K_6 K_7) + [\text{H}^+]^3 [\text{An}^{3-}] / (K_6 K_7 K_8) = \\ = [\text{An}^{3-}] (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [\text{H}^+] + K_8 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3) / (K_6 K_7 K_8).$$

Отсюда:

$$[\text{An}^{3-}] = K_6 K_7 K_8 C_0 / (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [\text{H}^+] + K_8 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3); \quad (5.15)$$

$$[\text{HAn}^{2-}] = K_7 K_8 [\text{H}^+] C_0 / (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [\text{H}^+] + K_8 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3); \quad (5.16)$$

$$[\text{H}_2\text{An}^-] = K_8 [\text{H}^+]^2 C_0 / (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [\text{H}^+] + K_8 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3); \quad (5.17)$$

$$[\text{H}_3\text{An}] = [\text{H}^+]^3 C_0 / (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [\text{H}^+] + K_8 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3). \quad (5.18)$$

Зависимость $[\text{An}^{3-}]$, $[\text{HAn}^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{An}^-]$, $[\text{H}_3\text{An}]$ от рН пульпы показана на рис. 5.1, д.

5.4. Расчет состояния солей щелочноземельных металлов в растворе

Соли щелочноземельных металлов (кальция, магния, бария и др.) — основной компонент растворимых солей в пульпе — используются в качестве модификаторов флотации. Концентрация их ионных форм в жидкой фазе пульпы и оборотных водах подлежит тщательному контролю.

Основные ионные формы катионов щелочноземельных металлов — Me^{2+} и $MeOH^+$. Их концентрацию в растворе при различных значениях pH и суммарной концентрации

$$C_{Me} = [Me^{2+}] + [MeOH^+] \quad (5.19)$$

можно рассчитать на основании реакций и уравнений



$$K_9 = [Me^{2+}][OH^-]/[MeOH^+];$$



$$K_w = [H^+][OH^-]$$

по формулам:

$$[Me^{2+}] = C_{Me} K_9 [H^+] / (K_w + K_9 [H^+]);$$

$$[Me(OH)^+] = C_{Me} K_w / (K_w + K_9 [H^+]).$$

При нейтрализации щелочности, создаваемой, например, известью при селективной флотации медно-пиритных или полиметаллических руд, с помощью серной кислоты, а также при наличии в рудах гипса концентрация ионов Me^{2+} и $MeOH^+$ в пульпе находится в равновесии с осадком сульфата $MeSO_4$. Для расчета их значений необходимо учесть K_9 , K_w , константу $K_{10} = [Me^{2+}][SO_4^{2-}]$ уравнения $MeSO_4 \rightleftharpoons Me^{2+} + SO_4^{2-}$ и уравнение электронейтральности

$$2[Me^{2+}] + [Me(OH)^+] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [OH^-]. \quad (5.22)$$

Совместным их решением получим зависимость между концентрациями ионов Me^{2+} и H^+ :

$$[Me^{2+}]^2 + [Me^{2+}] / [2(K_w/K_9 [H^+] - K_w [H^+] + [H^+])] - K_{10} = 0,$$

из которой найдем значения $[Me^{2+}]$ при различных pH. Используя их в системе уравнений для K_9 , K_w , K_{10} и (5.22), получим концентрацию остальных ионных компонентов $[Me(OH)^+]$, $[OH^-]$, $[SO_4^{2-}]$.

Если для осаждения солей кальция и других щелочноземельных металлов используют соду, то концентрация их катионов определяется условиями равновесия с осадком карбоната ме-

талла MeCO_3 . Для расчета их значений при различных рН в этом случае необходимо учесть уравнения для K_4 , K_5 , K_9 , K_w , (5.10) и константу $K_{11} = [\text{Me}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ реакции



Решая полученную систему уравнений, находим:

$$[\text{Me}^{2+}] = K_{11} (K_4 K_5 + K_5 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) / (K_4 K_5 C_0);$$

$$[\text{Me}(\text{OH}^+)] = K_{11} K_w (K_4 K_5 + K_5 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) / (K_4 K_5 K_9 C_0 [\text{H}^+]),$$

где C_0 — суммарная концентрация ионных и молекулярных карбонатных компонентов CO_3^{2-} , HCO_3^- и H_2CO_3 , концентрацию каждого из которых можно рассчитать по уравнениям (5.11) — (5.13).

В присутствии фосфатов концентрация ионов щелочноземельных металлов определяется условиями их равновесия с осадком фосфата металла $[\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2]$. Для расчета из значений при различном рН необходимо учесть уравнения для K_6 — K_9 , K_w , (5.14) и константу $K_{12} = [\text{Me}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$ реакции $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Me}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$. Решая систему перечисленных уравнений, находим:

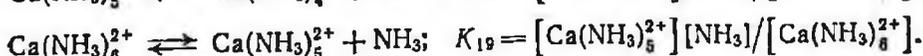
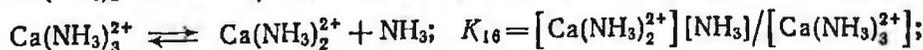
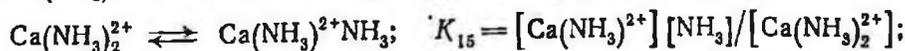
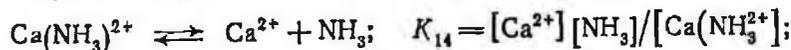
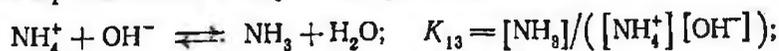
$$[\text{Me}^{2+}] = \sqrt[3]{K_{12} (K_6 K_7 K_8 + K_9 K_8 [\text{H}^+] + K_8 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3)^2 / (K_6^2 K_7^2 K_8^2 C_0^2)};$$

$$[\text{Me}(\text{OH}^+)] = K_w / (K_9 [\text{H}^+]) \times$$

$$\times \sqrt[3]{K_{12} (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [\text{H}^+] + K_8 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3)^2 / (K_6^2 K_7^2 K_8^2 C_0^2)},$$

где C_0 — суммарная концентрация ионных и молекулярных фосфатсодержащих компонентов PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- и H_3PO_4 , концентрацию каждого из которых можно рассчитать по уравнениям (5.15) — (5.18).

При достаточной загрузке в пульпу солей аммония (например, сульфата аммония) может происходить связывание ионов, например, кальция в комплексы с молекулами NH_3 в результате протекания следующих реакций:



Используя константы равновесия K_w , K_9 , $K_{13} - K_{19}$ и уравнения баланса по кальцию и азоту

$$C_{Ca} = [Ca^{2+}] + [Ca(OH)^+] + [Ca(NH_3)^{2+}] + [Ca(NH_3)_2^{2+}] + [Ca(NH_3)_3^{2+}] + [Ca(NH_3)_4^{2+}] + [Ca(NH_3)_5^{2+}] + [Ca(NH_3)_6^{2+}]; \quad (5.24)$$

$$C_N = [NH_4^+] + [NH_3] + [Ca(NH_3)^{2+}] + 2[Ca(NH_3)_2^{2+}] + 3[Ca(NH_3)_3^{2+}] + 4[Ca(NH_3)_4^{2+}] + 5[Ca(NH_3)_5^{2+}] + 6[Ca(NH_3)_6^{2+}]. \quad (5.25)$$

получаем систему уравнений, решая которую, находим зависимость между концентрациями молекул NH_3 и ионов H^+ :

$$\begin{aligned} & K_8[H^+](K_{13}K_w + [H^+])[NH_3]^7 + K_8[H^+][K_{13}K_w(6C_{Ca} - C_N + K_{19}) + K_{19}[H^+]] \times \\ & \times [NH_3]^6 + K_8K_{19}[H^+][K_{13}K_w(5C_{Ca} - C_N) + K_{18}[H^+]][NH_3]^5 + \\ & + K_8K_{18}K_{19}[H^+][K_{13}K_w(4C_{Ca} - C_N + K_{17}) + K_{17}[H^+]][NH_3]^4 + \\ & + K_8K_{17}K_{18}K_{19}[H^+][K_{13}K_w(3C_{Ca} - C_N + K_{16}) + K_{16}[H^+]][NH_3]^3 + \\ & + K_8K_{16}K_{17}K_{18}K_{19}[H^+][K_{13}K_w(2C_{Ca} - C_N + K_{15}) + K_{15}[H^+]][NH_3]^2 + \\ & + K_{15}K_{16}K_{17}K_{18}K_{19}[K_8K_{13}K_w[H^+](C_{Ca} - C_N + K_{14}) + \\ & + K_{14}(K_8[H^+]^2 + K_w[H^+] + K_{13}K_w^2)][NH_3] - \\ & - C_NK_{13}K_{14}K_{15}K_{16}K_{17}K_{18}K_{19}K_w(K_8[H^+] + K_w) = 0. \end{aligned}$$

Решив это уравнение, найдем значения $[NH_3]$ при различных рН. Используя их затем в системе уравнений для K_w , K_9 , $K_{13} - K_{19}$, (5.24), (5.25), найдем концентрацию остальных ионных компонентов $[Ca^{2+}]$, $[Ca(OH)^+]$, $[Ca(NH_3)^{2+}]$, $[Ca(NH_3)_2^{2+}]$, $[Ca(NH_3)_3^{2+}]$, $[Ca(NH_3)_4^{2+}]$, $[Ca(NH_3)_5^{2+}]$, $[Ca(NH_3)_6^{2+}]$, $[NH_4^+]$ и $[OH^-]$ при любых значениях рН и концентрации кальций- или азотсодержащих соединений в растворе.

5.5. Расчет состояния в растворе солей тяжелых цветных металлов, железа и алюминия

Соли тяжелых цветных металлов (свинец, медь, цинк), железа и алюминия широко используются в качестве реагентов-модификаторов флотации. Например, медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ применяют для активации флотации сульфидов цинка, железа, арсенопирита и антимонита; азотнокислый или уксуснокислый свинец $Pb(NO_3)_2$ — для активаций сульфидов меди, депрессированных цианидом. Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ подавляет флотацию сульфидов, свободного золота, барита, вольфрамиты; цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — флотацию сульфидов цинка, а в сочетании с цианидом — также сульфидов железа и меди. Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ в сочетании с сульфитом натрия подавляет флотацию сфалерита, а в соче-

тании с жидким стеклом — кальцита. Хлорное железо FeCl_3 подавляет барит, но активирует флотацию кварца [28].

Для обоснования причин и механизма активирующего и депрессирующего действия названных солей при флотации необходимо учитывать влияние рН пульпы на их состояние в растворе.

Установлено [21, 26, 28], что при загрузке солей свинца в пульпу в обычных условиях флотации продуктами его осаждения являются в щелочной среде карбонат свинца PbCO_3 (рН 6,7—9) или гидратокарбонат свинца $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (рН 9—12), а в кислой среде сульфат свинца PbSO_4 , если для регулирования рН используется серная кислота, или хлорид свинца PbCl_2 , если используется соляная кислота. При загрузке в пульпу солей меди в обычных условиях флотации могут образоваться гидратокарбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (рН < 9) или гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (рН > 9). Продуктами осаждения при загрузке в пульпу солей трехвалентного железа и алюминия являются их гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_3$. Состав осадков при загрузке солей железа зависит не только от рН, но и от потенциала E пульпы.

Концентрацию ионных компонентов в растворе в области существования труднорастворимых хлоридов MeCl_2 (например, PbCl_2) можно рассчитать, решив систему уравнений из констант равновесия K_9 , K_w , констант $K_{20} = [\text{Me}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$; $K_{21} = [\text{Me}^{2+}][\text{Cl}^-]/[\text{MeCl}^+]$ соответствующих реакций $\text{MeCl}_2 \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; $[\text{MeCl}^+] \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + \text{Cl}^-$ и суммарной концентрации хлорсодержащих ионов $C_{\text{Cl}} = [\text{MeCl}^+] + [\text{Cl}^-]$. В результате решения получим:

$$[\text{Me}^{2+}] = \sqrt{K_{21}^2 (2K_{20} - K_{21}C_{\text{Cl}}^2)^2 - 4K_{20}^2 K_{21}^2 + K_{21} (K_{21}C_{\text{Cl}}^2 - 2K_{20})} / (2K_{20});$$

$$[\text{Me}(\text{OH})^+] = K_w \left[\sqrt{K_{21}^2 (2K_{20} - K_{21}C_{\text{Cl}}^2)^2 - 4K_{20}^2 K_{21}^2} + K_{21} (K_{21}C_{\text{Cl}}^2 - 2K_{20}) \right] / (2K_9 K_{20} [\text{H}^+]);$$

$$[\text{MeCl}^+] =$$

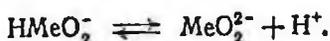
$$= \sqrt{0,5 \sqrt{K_{21}^2 (2K_{20} - K_{21}C_{\text{Cl}}^2)^2 - 4K_{20}^2 K_{21}^2} + K_{21} (K_{21}C_{\text{Cl}}^2 - 2K_{20})} / K_{21}.$$

Для расчета концентрации металлсодержащих ионов в растворе в области существования сульфата металла MeSO_4 (например, сульфат свинца PbSO_4) необходимо учесть K_9 , K_{10} , K_w , константу $K_{22} = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-]$ реакции $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ и уравнение суммарной концентрации сульфатных и гидросульфатных ионов $C_{\text{SO}_4} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$. Решая полученную систему уравнений, находим:

$$[\text{Me}^{2+}] = K_{10} (K_{22} + [\text{H}^+]) / (K_{22} C_{\text{SO}_4});$$

$$[\text{Me}(\text{OH})^+] = K_{10} K_w (K_{22} + [\text{H}^+]) / (K_9 K_{22} C_{\text{SO}_4} [\text{H}^+]).$$

Ионный состав раствора в области существования $\text{Me}(\text{OH})_2$ находят, используя K_9 и константы $K_{23} = [\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]^2$; $K_{24} = [\text{HMeO}_2^-][\text{H}^+]$; $K_{25} = [\text{MeO}_2^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HMeO}_2^-]$ соответствующих реакций



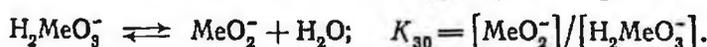
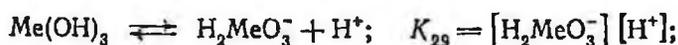
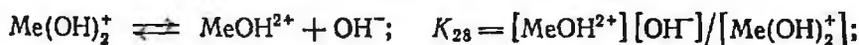
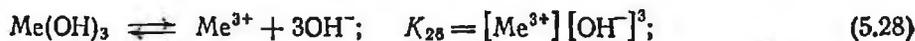
Рассматривая совокупность выражений для констант равновесий K_w , K_9 , $K_{23} - K_{25}$ как систему уравнений и решая ее относительно $[\text{H}^+]$, находим:

$$[\text{Me}^{2+}] = K_{23} [\text{H}^+]^2 / K_w^2; \quad [\text{Me}(\text{OH})^+] = K_{23} [\text{H}^+] / (K_9 K_w);$$

$$[\text{HMeO}_2^-] = K_{24} / [\text{H}^+]; \quad [\text{MeO}_2^{2-}] = K_{24} K_{25} / [\text{H}^+]^2;$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+].$$

При расчете ионного состава раствора в области существования $\text{Me}(\text{OH})_3$ (например, при использовании солей трехвалентного железа или алюминия) необходимо учитывать протекание следующих реакций:



Рассматривая совокупность выражений для констант K_w , $K_{26} - K_{30}$ как систему уравнений и решая ее относительно $[\text{H}^+]$, находим:

$$[\text{Me}^{3+}] = K_{26} [\text{H}^+]^3 / K_w^3; \quad [\text{MeOH}^{2+}] = K_{26} [\text{H}^+]^2 / (K_{27} K_w^2);$$

$$[\text{Me}(\text{OH})_2^+] = K_{26} [\text{H}^+] (K_{27} K_{28} K_w); \quad [\text{H}_2\text{MeO}_3^-] = K_{28} / [\text{H}^+];$$

$$[\text{MeO}_2^-] = K_{29} K_{30} / [\text{H}^+]; \quad [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+].$$

Для расчета ионно-молекулярного состава раствора в области существования MeCO_3 используются помимо K_w , K_9 , K_{11} , K_{24} , K_{25} также уравнения для K_4 , K_5 , (5.10), в которых под H_2A_0 , HA_0^- и A_0^{2-} понимаются соответственно H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} , а под C_0 — суммарная концентрация карбонатных компонентов в растворе.

Решая полученную систему уравнений относительно H^+ , находим:

$$[Me^{2+}] = K_{11} (K_4 K_5 + K_5 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4 K_5 C_0);$$

$$[Me(OH)^+] = K_{11} K_w (K_4 K_5 + K_5 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4 K_5 K_9 C_0 [H^+]);$$

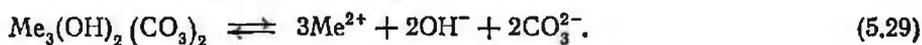
$$[HMeO_2^-] = K_{24} / [H^+]; \quad [MeO_2^{2-}] = K_{24} K_{25} / [H^+]^2;$$

$$[OH^-] = K_w / [H^+].$$

Значения CO_3^{2-} , HCO_3^- и H_2CO_3 в растворе рассчитывают по уравнениям (5.11) — (5.13).

По разности между количеством загруженного в пульпу реагента и суммарной концентрацией его растворенных компонентов можно определить количество реагента, выпадающего в виде $Me(OH)_2$, $Me(OH)_3$ или $MeCO_3$.

При расчете концентрации металлсодержащих ионов в области существования гидратокарбоната $Me_3(OH)_2(CO_3)_2$ используются уравнения для K_w , K_9 , K_{24} , K_{25} , (5.11) — (5.13) и константа $K_{31} = [Me^{2+}]^3 [OH^-]^2 [CO_3^{2-}]^2$ реакции



В результате решения полученной системы уравнений, находим:

$$[Me^{2+}] = \sqrt[3]{K_{31} [H^+]^2 (K_4 K_5 + K_5 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4^2 K_5^2 K_w^2 C_0^2)};$$

$$[Me(OH)^+] =$$

$$= K_w \sqrt{K_{31} [H^+]^2 (K_4 K_5 + K_5 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4^2 K_5^2 K_w^2 C_0^2)} / (K_9 [H^+]);$$

$$[HMeO_2^-] = K_{24} / [H^+]; \quad [MeO_2^{2-}] = K_{24} K_{25} / [H^+]^2.$$

При расчете концентрации металлсодержащих ионов в области существования гидратокарбоната $Me_2(OH)_2CO_3$ помимо K_4 , K_5 , K_9 , K_{24} , K_{25} , K_w , уравнения (5.10) используется константа $K_{32} = [Me^{2+}]^2 [OH^-]^2 [CO_3^{2-}]$ реакции $Me_2(OH)_2CO_3 \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2Me^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2-}$. Решая полученную систему уравнений, находим

$$[Me^{2+}] = [H^+] \sqrt{K_{32} (K_4 K_5 + K_5 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4 K_5 C_0)} / K_w;$$

$$[Me(OH)^+] = \sqrt{K_{32} (K_4 K_5 + K_5 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4 K_5 C_0)} / K_9;$$

$$[HMeO_2^-] = K_{24} / [H^+]; \quad [MeO_2^{2-}] = K_{24} K_{25} / [H^+]^2.$$

В присутствии сульфидных ионов катионы тяжелых металлов образуют труднорастворимые осадки их сульфидов MeS в результате протекания реакции $MeS \rightleftharpoons Me^{2+} + S^{2-}$; $K_{33} = [Me^{2+}] [S^{2-}]$.

В результате совместного решения уравнений для K_w , K_4 , K_5 , K_9 , K_{24} , K_{25} , K_{33} , (5.10) получим расчетные формулы концентрации ионов интересующего металла (свинец, медь, цинк, железо) при различных рН и суммарной концентрации C_0 сульфидных компонентов S^{2-} , HS^- , H_2S в растворе:

$$\begin{aligned} [Me^{2+}] &= K_{33} (K_4 K_5 + K_6 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4 K_5 C_0); \\ [Me(OH)^+] &= K_{33} K_w (K_4 K_5 + K_6 [H^+] + [H^+]^2) / (K_4 K_5 K_9 C_0); \\ [HMeO_2^-] &= K_{24} / [H^+]; \quad [MeO_2^{2-}] = K_{24} K_{25} / [H^+]^2. \end{aligned}$$

Значения $[S^{2-}]$, $[HS^-]$, $[H_2S]$ в растворе при этом могут быть рассчитаны по уравнениям (5.11) — (5.13).

В присутствии фосфатных (и арсенатных) ионов катионы некоторых металлов (например, свинца) образуют труднорастворимые фосфаты $Me_3(PO_4)_2$ по реакции $Me_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Me^{2+} + 2PO_4^{2-}$; $K_{34} = [Me^{2+}]^3 [PO_4^{2-}]^2$.

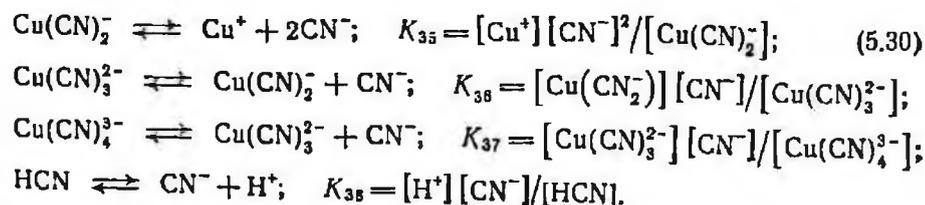
В результате совместного решения уравнений для K_w , K_6 — K_9 , K_{24} , K_{25} , K_{34} , (5.14) получим расчетные формулы концентрации ионов металла при различных значениях рН и суммарной концентрации C_0 фосфорсодержащих компонентов PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 в растворе:

$$\begin{aligned} [Me^{2+}] &= \sqrt[3]{K_{34} (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [H^+] + K_8 [H^+]^2 + [H^+]^3) / (K_6^2 K_7^2 K_8^2 C_0^2)}; \\ [Me(OH)^+] &= \\ &= K_w \sqrt[3]{K_{34} (K_6 K_7 K_8 + K_7 K_8 [H^+] + K_8 [H^+]^2 + [H^+]^3) / (K_6^2 K_7^2 K_8^2 C_0^2)} / (K_9 [H^+]); \\ [HMeO_2^-] &= K_{24} / [H^+]; \quad [MeO_2^{2-}] = K_{24} K_{25} / [H^+]^2. \end{aligned}$$

Значения $[PO_4^{3-}]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[H_2PO_4^-]$, $[H_3PO_4]$ в растворе при этом могут быть рассчитаны по уравнениям (5.15) — (5.18).

Присутствие цианидных ионов в растворе приводит к образованию сначала осадков простых цианидов, например меди $CuCN$ и цинка $Zn(CN)_2$, а затем при избытке цианида к растворению их с образованием комплексных металлцианистых ионов $Me(CN)_m^{n-}$.

В последнем случае, например при совместном присутствии в пульпе цианида и меди, необходимо учесть реакции и уравнения:



Используя выражения для констант равновесия $K_{35} - K_{38}$ и уравнения баланса по меди и цианиду

$$C_{Cu} = [Cu^+] + [Cu(CN)_2^-] + [Cu(CN)_3^{2-}] + [Cu(CN)_4^{3-}]; \quad (5.31)$$

$$C_{CN} = [HCN] + [CN^-] + 2[Cu(CN)_2^-] + 3[Cu(CN)_3^{2-}] + 4[Cu(CN)_4^{3-}], \quad (5.32)$$

получаем систему уравнений, решая которую находим зависимость между концентрацией цианидных и водородных ионов:

$$\begin{aligned} & (K_{38} + [H^+]) [CN^-]^5 + (4K_{38}C_{Cu} + K_{37}K_{38} + K_{37}[H^+] - K_{38}C_{CN}) [CN^-]^4 + \\ & + (3K_{37}K_{38}C_{Cu} + K_{36}K_{37}K_{38} + K_{36}K_{37}[H^+] - K_{37}K_{38}C_{CN}) [CN^-]^3 + \\ & + (2K_{36}K_{37}K_{38}C_{Cu} - K_{36}K_{37}K_{38}C_{CN}) [CN^-]^2 + \\ & + (K_{35}K_{36}K_{37}K_{38} + K_{35}K_{38}K_{37}) [CN^-] - K_{35}K_{36}K_{37}K_{38}C_{CN} = 0. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Решив последнее уравнение, найдем значения $[CN^-]$ при различных значениях рН. Используя их затем в полученной системе уравнений для $K_{35} - K_{38}$, (5.31), (5.32), найдем концентрацию остальных ионных и молекулярных компонентов $[HCN]$, $[Cu(CN)_2^-]$, $[Cu(CN)_3^{2-}]$, $[Cu(CN)_4^{3-}]$ при любых интересующих значениях рН или концентрации медь- или цианидсодержащих соединений в растворе.

При расчете концентрации медьсодержащих ионов Cu^+ , $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Cu(CN)_4^{3-}$ в присутствии $CuCN$ в пульпе необходимо учесть уравнения для $K_{35} - K_{38}$, (5.32) и константу $K_{39} = [Cu^+][CN^-]$ реакции $CuCN \rightleftharpoons Cu^+ + CN^-$. Решая полученную систему уравнений, находим зависимость между $[CN^-]$ и $[H^+]$:

$$\begin{aligned} & 4K_{38}K_{38}[CN^-]^3 + 3K_{37}K_{38}K_{39}[CN^-]^2 + K_{36}K_{37}(K_{38}[H^+] + K_{35}K_{38} + 2K_{38}K_{39}) \times \\ & \times [CN^-] - K_{35}K_{36}K_{37}K_{38}C_{CN} = 0. \end{aligned}$$

Решив последнее уравнение, найдем значения $[CN^-]$ при различных рН. Используя их затем в полученной системе уравнений, найдем $[Cu^+]$, $[Cu(CN)_2^-]$, $[Cu(CN)_3^{2-}]$, $[Cu(CN)_4^{3-}]$, $[HCN]$ при любых рН и данной суммарной концентрации цианидсодержащих ионов в растворе. Если при этом окажется, что суммарная концентрация C_{Cu} медьсодержащих ионов, рассчитанная по уравнению (5.31), значительно меньше аналитической концентрации меди в жидкой фазе пульпы, то это означает наличие условий, вызывающих растворение $CuCN$ под действием избытка цианида. Расчет концентрации различных медьсодержащих ионов в этом случае необходимо проводить с учетом уравнений для $K_{35} - K_{38}$, (5.31), (5.32), совместным решением которых было получено уравнение (5.33), позволяющее рассчи-

тать $[\text{CN}^-]$ при различных рН в условиях растворения CuCN и образования медноцианистых комплексных ионов $\text{Cu}(\text{CN})_m^{n-}$.

При образовании осадка цианида цинка $\text{Zn}(\text{CN})_2$, концентрацию цинк- и цианидсодержащих компонентов в пульпе рассчитывают с учетом уравнений для $K_w, K_9, K_{24}, K_{25}, K_{38}$, констант $K_{40} = [\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^2$; $K_{41} = [\text{CN}^-]/[\text{Zn}(\text{CN})_3^-]$; $K_{42} = [\text{Zn}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-]$ соответствующих реакций $\text{Zn}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{CN}^-$; $\text{Zn}(\text{CN})_3^- \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{CN}^-$; $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_3^- + \text{CN}^-$ и уравнения баланса по цианиду

$$C_{\text{CN}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] + 3[\text{Zn}(\text{CN})_3^-] + 4[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]. \quad (5.34)$$

Решив полученную систему уравнений, получим зависимость между $[\text{CN}^-]$ и $[\text{H}^+]$:

$$[\text{CN}^-] = \left[\sqrt{K_{42}^2 (K_{41} [\text{H}^+] + K_{38} K_{41} + 3K_{38})^2 + 16C_{\text{CN}} K_{38}^2 K_{41} K_{42}} - K_{42} (K_{41} [\text{H}^+] + K_{38} K_{41} + 3K_{38}) \right] / (8K_{38}).$$

Используя рассчитанные значения $[\text{CN}^-]$, найдем концентрацию остальных растворенных компонентов при различных рН и $[\text{CN}^-]$:

$$[\text{Zn}^{2+}] = K_{40}/[\text{CN}^-]^2; \quad [\text{Zn}(\text{OH})^+] = K_{40}K_w/(K_9 [\text{H}^+][\text{CN}^-]^2);$$

$$[\text{HZnO}_2^-] = K_{24}/[\text{H}^+]; \quad [\text{ZnO}_2^{2-}] = K_{24}K_{25}/[\text{H}^+]^2;$$

$$[\text{Zn}(\text{CN})_3^-] = [\text{CN}^-]/K_{41}; \quad [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = [\text{CN}^-]^2/(K_{41}K_{42});$$

$$[\text{HCN}] = [\text{H}^+][\text{CN}^-]/K_{38}.$$

При полном растворении цианида цинка (избыточная концентрация цианидных ионов) фактическая (аналитическая) концентрация цинка в пульпе станет больше суммарной концентрации цинксодержащих ионов, рассчитанных по полученным формулам. В этом случае концентрацию различных цинксодержащих ионов необходимо рассчитывать с учетом уравнений для $K_w, K_9, K_{24}, K_{25}, K_{38}, K_{42}$, (5.34), константы $K_{43} = [\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^3/[\text{Zn}(\text{CN})_3^-]$ реакции $\text{Zn}(\text{CN})_3^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{CN}^-$ и уравнения баланса по цинку $C_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{HZnO}_2^-] + [\text{ZnO}_2^{2-}] + [\text{Zn}(\text{CN})_3^-] + [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]$. Решив полученную систему уравнений, найдем зависимость между $[\text{CN}^-]$ и $[\text{H}^+]$:

$$K_9 [\text{H}^+]^2 ([\text{H}^+] + K_{38}) [\text{CN}^-]^5 +$$

$$+ K_9 [K_{42} [\text{H}^+]^3 + K_{38} (K_{42} + 4C_{\text{Zn}} - C_{\text{CN}}) [\text{H}^+]^2 - 4K_{38} K_{24} (K_{25} + 1)] [\text{CN}^-]^4 +$$

$$+ K_9 K_{38} K_{42} [(3C_{\text{Zn}} - C_{\text{CN}}) [\text{H}^+]^2 - 3K_{24} (K_{25} + 1)] [\text{CN}^-]^3 +$$

$$+ K_{42} K_{49} [\text{H}^+] ([\text{H}^+] + K_{38}) (K_9 [\text{H}^+] + K_w) [\text{CN}^-] -$$

$$- K_{38} K_{42} K_{43} C_{\text{CN}} [\text{H}^+] (K_9 [\text{H}^+] + K_w) = 0.$$

Используя рассчитанные значения $[\text{CN}^-]$, найдем концентрацию остальных растворенных компонентов при различных pH , C_{CN} и C_{Zn} :

$$\begin{aligned}
 [\text{Zn}^{2+}] &= K_{42} K_{43} [K_{38} C_{\text{CN}} - ([\text{H}^+] + K_{38}) [\text{CN}^-]] / [K_{38} (3K_{42} + 4[\text{CN}^-]) [\text{CN}^-]^3]; \\
 [\text{Zn}(\text{OH})^+] &= K_{42} K_{43} K_w \times \\
 &\times [K_{38} C_{\text{CN}} - ([\text{H}^+] + K_{38}) [\text{CN}^-]] / [K_9 K_{38} [\text{H}^+] (3K_{42} + 4[\text{CN}^-]) [\text{CN}^-]^3]; \\
 [\text{HZnO}_2^-] &= K_{24} / [\text{H}^+]; \quad [\text{ZnO}_2^{2-}] = K_{24} K_{25} / [\text{H}^+]^2; \quad [\text{HCN}] = [\text{H}^+] [\text{CN}^-] / K_{38}; \\
 \text{Zn}(\text{CN})_3^- &= K_{42} [K_{38} C_{\text{CN}} - ([\text{H}^+] + K_{38}) [\text{CN}^-]] / [K_{38} (3K_{42} + 4[\text{CN}^-])]; \\
 \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} &= [\text{CN}^-] [K_{38} C_{\text{CN}} - ([\text{H}^+] + K_{38}) [\text{CN}^-]] / [K_{38} (3K_{42} + 4[\text{CN}^-])].
 \end{aligned}$$

5.6. Расчет состояния в растворе реагентов, обладающих окислительно-восстановительными свойствами

К реагентам, обладающим окислительно-восстановительными свойствами, относятся сульфгидрильные собиратели, сульфидные и сульфоксидные соединения серы, соли железа, хрома, марганца и некоторые другие модификаторы флотации. При их загрузке в пульпу реакции гидролиза, диссоциации и осаждения сопровождаются реакциями окисления и восстановления соединений. При расчете состояния таких реагентов в растворе необходимо сначала определить границы устойчивости возможных соединений в координатах окислительно-восстановительный потенциал E — pH , а затем рассчитать концентрацию растворенных компонентов для каждой области их существования.

Применительно, например, к солям железа, возможными продуктами осаждения которых при загрузке в пульпу являются гидроксид трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гидроксид двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и карбонат двухвалентного железа FeCO_3 [21, 23, 26], это можно сделать следующим образом. Условия межфазного перехода $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$ описываются на основании реакции $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$ уравнением ее потенциала

$$E_1 = E_1^0 - 0,059 \text{pH},$$

а условия межфазного перехода $\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$ — на основании реакции $\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + e$ уравнением потенциала

$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}] - 3 \cdot 0,059 \text{pH}.$$

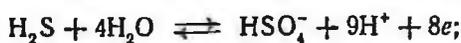
Значение pH межфазного перехода $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{FeCO}_3$ можно определить, исходя из условия $E_1 = E_2$ по уравнению $\text{pH} = E_2^0 - E_1^0 / (2 \cdot 0,059) + \lg [\text{CO}_3^{2-}] / 2$.

Ионный состав раствора в области существования $\text{Me}(\text{OH})_2$, $\text{Me}(\text{OH})_3$ и MeCO_3 может быть рассчитан по рассмотренным ранее формулам и уравнениям.

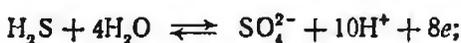
Соотношение между концентрациями двух- и трехвалентных ионов металла в любой области значений E -потенциала и pH пульпы определяется на основании реакции $\text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{Me}^{3+} + e$ уравнением $E_3 = E_3^0 + 0,059 \lg [\text{Me}^{3+}]/[\text{Me}^{2+}]$.

Из сульфидных и сульфоксидных соединений серы к термодинамически устойчивым в обычных условиях относят только H_2S , HS^- , S^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} и S^0 [21].

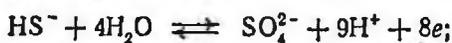
Границы и поля их устойчивости в координатах E — pH можно рассчитать по реакциям и уравнениям:



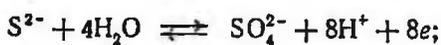
$$E_4 = E_4^0 - 0,066\text{pH} + 0,0074 \lg ([\text{HSO}_4^-]/[\text{H}_2\text{S}]);$$



$$E_5 = E_5^0 - 0,074\text{pH} + 0,0074 \lg ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]);$$



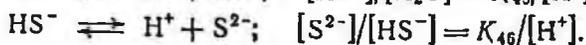
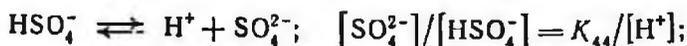
$$E_6 = E_6^0 - 0,066\text{pH} + 0,0074 \lg ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-]);$$



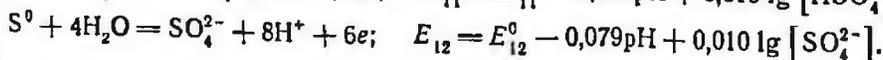
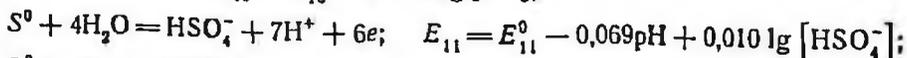
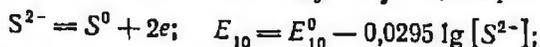
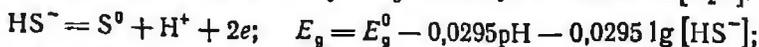
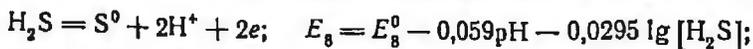
$$E_7 = E_7^0 - 0,059\text{pH} + 0,0074 \lg ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{S}^{2-}]).$$

При равенстве активностей двух серосодержащих компонентов, например при $[\text{S}^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, последний член в уравнениях для $E_4 - E_7$ равен нулю; поэтому границы между полями соответствующих ионов определяются только как функции E и pH.

Границы между полями HSO_4^- и SO_4^{2-} , H_2S и HS^- , HS^- и S^{2-} определяют на основании реакций и уравнений:

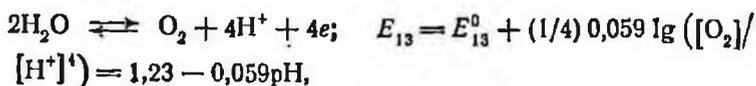


Возможность выделения элементарной серы S^0 при этом можно оценить на основании следующих реакций и уравнений:

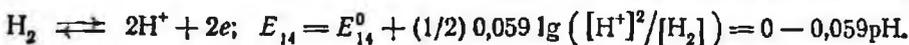


Зная значения E , pH и общей концентрации серосодержащих соединений в растворе, по уравнениям для $E_4 - E_{12}$ можно определить ионный состав в области устойчивости любого компонента.

Все реакции во флотационных системах протекают в пределах электрохимической устойчивости воды, верхний предел которой характеризуется ее разложением с выделением кислорода:



а нижний предел — разложением воды с выделением водорода:



5.7. Моделирование состояния поверхности минералов

Моделирование состояния поверхности минералов при различном ионном составе жидкой фазы пульпы необходимо для достоверного анализа механизма взаимодействия реагентов и поверхности минералов, выявления причин и закономерностей взаимного влияния минералов на их окисление, активацию и сорбцию собирателя в процессах измельчения и флотации. Конечная цель моделирования — определение состава поверхности, а также концентрации ионных или молекулярных компонентов, обеспечивающих образование или существование определенных соединений на поверхности, и иногда потенциала поверхности.

Ионный состав раствора, равновесного сульфату MeSO_4 , например щелочноземельного металла, при регулировании pH едким натром найдем, используя уравнения для K_w , K_9 , K_{10} , K_{22} , баланса $[\text{Na}] = [\text{OH}^-] + [\text{Me}(\text{OH})^+]$ и электронейтральности $[\text{Na}^+] + 2[\text{Me}^{2+}] + [\text{Me}(\text{OH})^+] + [\text{H}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{OH}^-]$. Совместным решением получим зависимость между $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{H}^+]$:

$$K_9 [\text{H}^+] (2K_{22} + [\text{H}^+]) [\text{SO}_4^{2-}]^2 - K_9 K_{22} [\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] - 2K_{10} K_{22} (K_9 [\text{H}^+] + K_w) = 0. \quad (5.35)$$

При регулировании pH серной кислотой зависимость между $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{H}^+]$, полученная на основании уравнений для K_w , K_9 , K_{10} , K_{22} и электронейтральности

$$2[\text{Me}^{2+}] + [\text{Me}(\text{OH})^+] + [\text{H}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{OH}^-],$$

имеет вид

$$K_9 [\text{H}^+] (2K_{22} + [\text{H}^+]) [\text{SO}_4^{2-}]^2 - K_9 K_{22} ([\text{H}^+]^2 - K_w) [\text{SO}_4^{2-}] - K_{10} K_{22} (2K_9 [\text{H}^+] + K_w) = 0. \quad (5.36)$$

Используя рассчитанные по уравнениям (5.30) и (5.36) значения $[\text{SO}_4^{2-}]$, найдем концентрацию остальных растворенных компонентов при различных рН:

$$[\text{Me}^{2+}] = K_{10}/[\text{SO}_4^{2-}]; \quad [\text{Me}(\text{OH})^+] = K_{10}K_w/K_9 [\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}];$$

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}]/K_{22}; \quad [\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+].$$

Термодинамический потенциал поверхности сульфатного минерала рассчитывают по уравнению $E_{15} = E_{15}^0 - 0,059/(2 \lg [\text{SO}_4^{2-}])$, полученному на основании реакции $\text{Me} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MeSO}_4 + 2e$.

Для расчета ионного состава раствора при различных рН в присутствии карбонатных минералов MeCO_3 щелочноземельных металлов необходимо учесть уравнения для K_w , K_4 , K_5 , K_9 , K_{11} и баланса $[\text{Me}^{2+}] + [\text{Me}(\text{OH})^+] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] - C_0$, где C_0 — суммарная концентрация углеродсодержащих компонентов в растворе вследствие растворения углекислоты воздуха или загрузки реагентов (например, соды).

Решая полученную систему уравнений, находим:

$$K_9 [\text{H}^+] ([\text{H}^+]^2 + K_6 [\text{H}^+] + K_4 K_5) [\text{CO}_3^{2-}]^2 - K_4 K_5 K_9 C_0 [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] - K_4 K_5 K_{11} (K_9 [\text{H}^+] + K_w) = 0.$$

Используя рассчитанные по данному уравнению значения $[\text{CO}_3^{2-}]$ в системе перечисленных выше уравнений, найдем значения концентрации остальных компонентов раствора:

$$[\text{Me}^{2+}] = K_{11} [\text{CO}_3^{2-}]; \quad [\text{Me}(\text{OH})^+] = K_{11} K_w / (K_9 [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]);$$

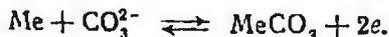
$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / K_4; \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] / (K_4 K_5);$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+].$$

Потенциал поверхности карбонатного минерала (например, кальцита) можно рассчитать по уравнению

$$E_{16} = E_{16}^0 - 0,059/(2 \lg [\text{CO}_3^{2-}])$$

на основании реакции



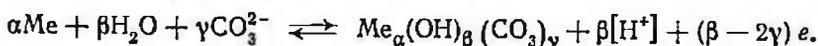
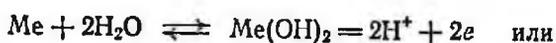
Методика расчета ионного состава раствора в присутствии природных или образующихся на поверхности сульфатов MeSO_4 , карбонатов MeCO_3 , гидратокarbonатов $\text{Me}_\alpha(\text{OH})_\beta(\text{CO}_3)_\gamma$, гидроксидов двухвалентных $\text{Me}(\text{OH})_2$ и трехвалентных $\text{Me}(\text{OH})_3$ тяжелых цветных металлов, железа и алюминия принципиально

не отличается от рассмотренной ранее на примере их солей. При этом значения потенциалов поверхности сульфатов и карбонатов металлов описываются уравнениями для E_{15} и E_{16} , а гидроксидов и гидратокарбонатов — уравнениями

$$E_{17} = E_{17}^0 - 0,059\text{pH};$$

$$E_{18} = E_{18}^0 - \beta/(\beta - 2\gamma) 0,059\text{pH} - \gamma/(\beta - 2\gamma) 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}]$$

на основании реакций



Для расчета граничных условий межфазных переходов на поверхности рассматриваются в единой системе все реакции и уравнения, присущие обоим конкурирующим соединениям, а также уравнения баланса или электронейтральности. Например, для расчета pH перехода $\text{MeSO}_4 \rightleftharpoons \text{MeCO}_3$ при выбранной исходной концентрации карбонатных компонентов в пульпе C_0 необходимо учесть уравнения для K_w , K_4 , K_5 , $K_9 - K_{11}$, K_{22} и (5.10).

Сульфидные минералы отличаются от сульфатов, силикатов и карбонатов зависимостью состояния их поверхности не только от pH, но и от окислительно-восстановительного потенциала раствора, который зависит от концентрации растворенного кислорода и соотношения окисленных и восстановленных форм реагентов в пульпе [21—28]. Как показали экспериментальные исследования, E -потенциал жидкой фазы пульпы как в лабораторных, так и в промышленных условиях имеет такие значения, что свежееобнаженная поверхность сульфидных минералов в неизменном виде существовать не может. Она термодинамически неустойчива и под действием растворенного кислорода воздуха окисляется с образованием различных продуктов [21, 22].

В зависимости от значений pH и E -потенциала окисление, например, пирита происходит с образованием на поверхности гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или карбоната FeCO_3 железа и серосодержащих соединений, из которых к термодинамически устойчивым в обычных условиях относят только H_2S , HS^- , S^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} и S^0 .

Определив границы и поля устойчивости серосодержащих компонентов по приведенным выше уравнениям как функцию E и pH, можно оценить возможность окисления поверхности пирита до гидроксидов двух- и трехвалентного железа в каждом из этих полей.

В поле H_2S :



$$E_{19} = -0,45 - 0,059pH - 0,059 \lg [H_2S];$$

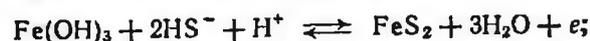


$$E_{20} = -1,17 - 0,059pH - 0,118 \lg [H_2S].$$

В поле HS^- :

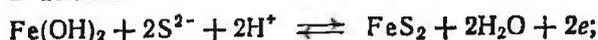


$$E_{21} = -0,865 - 0,059 \lg [HS^-];$$

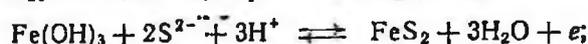


$$E_{22} = -1,99 + 0,059pH - 0,118 \lg [HS^-].$$

В поле S^{2-} :

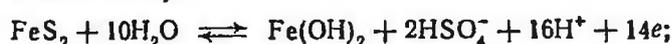


$$E_{23} = -1,69 - 0,059pH - 0,059 \lg [S^{2-}];$$



$$E_{24} = -3,65 - 0,177pH - 0,118 \lg [S^{2-}].$$

В поле HSO_4^- :



$$E_{25} = 0,395 - 0,067pH + 0,0084 \lg [HSO_4^-];$$

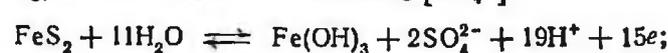


$$E_{26} = 0,386 - 0,067pH + 0,0079 \lg [HSO_4^-];$$

В поле SO_4^{2-} :

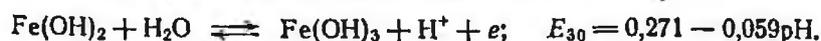
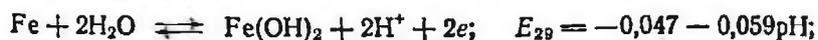


$$E_{27} = 0,412 - 0,076pH + 0,0084 \lg [SO_4^{2-}];$$



$$E_{28} = 0,402 - 0,075pH + 0,0079 \lg [SO_4^{2-}].$$

Равновесные отношения между гидроксидами трехвалентного $Fe(OH)_3$, двухвалентного $Fe(OH)_2$ железа и железом Fe в свою очередь определяются реакциями и уравнениями:



По приведенным уравнениям нетрудно изобразить в координатах $E - pH$ (исключив метастабильные реакции) границы и поля возможного существования всех интересующих соединений для любой концентрации серы в растворе. Устойчивость того или иного соединения для каждого конкретного случая можно

определить, сопоставляя активность ионных компонентов железа, находящихся в равновесии с взаимовытесняющими соединениями. Если активность ионных компонентов железа в равновесии с данным твердым веществом окажется меньше, чем активность тех же ионов в равновесии с любым другим твердым веществом, то на диаграмме $E - \text{pH}$ область этого минимума и представит собой поле устойчивости первого твердого тела.

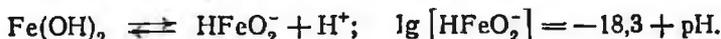
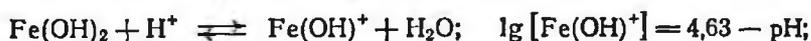
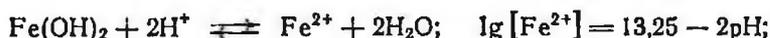
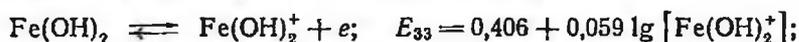
Реакции и уравнения, отражающие соотношения активности железосодержащих ионов в равновесии с гидроксидом двухвалентного железа, следующие:



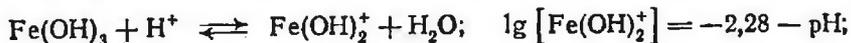
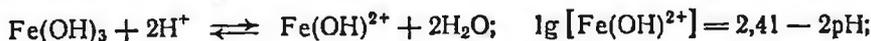
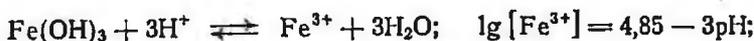
$$E_{31} = -0,015 + 0,118\text{pH} + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}];$$



$$E_{32} = 0,129 + 0,059\text{pH} + 0,059 \lg [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}];$$



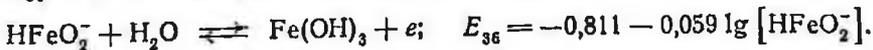
Аналогичные реакции и уравнения можно написать и для гидроксида трехвалентного железа



$$E_{34} = 1,05 - 0,177\text{pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}];$$

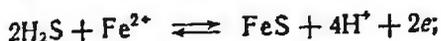


$$E_{35} = 0,546 - 0,118\text{pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}(\text{OH})^+];$$



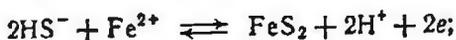
Результаты расчетов активности ионных компонентов железа в растворе по приведенным уравнениям показывают, что основным ионом железа, находящимся в равновесии с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (в поле возможного существования пирита) является Fe^{2+} . Поэтому, чтобы определить границы полей пирита с гидроксидами двух- и трехвалентного железа, из всех железосодержащих компонентов, равновесных по отношению к пириту, достаточно определить активность ионов Fe^{2+} по следующим реакциям и уравнениям.

В поле H_2S :



$$E_{37} = 0,057 - 0,118pH - 0,059 \lg [H_2S] - 0,0295 \lg [Fe^{2+}].$$

В поле иона HS^- :



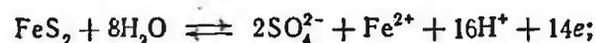
$$E_{38} = -0,47 - 0,059pH - 0,059 \lg [HS^-] - 0,0295 \lg [Fe^{2+}].$$

В поле иона HSO_4^- :



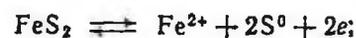
$$E_{39} = 0,339 - 0,059pH + 0,0084 \lg [HSO_4^-] + 0,0042 \lg [Fe^{2+}].$$

В поле иона SO_4^{2-} :



$$E_{40} = 0,354 - 0,067pH + 0,0084 \lg [SO_4^{2-}] + 0,0042 \lg [Fe^{2+}].$$

В поле элементарной серы S^0 :



$$E_{41} = 0,34 + 0,0295 \lg [Fe^{2+}].$$

Задавая произвольные значения активности $[Fe^{2+}]$ и используя уравнения для $\lg [Fe^+]$ в поле $Fe(OH)_2$ и уравнения для E_{34} , $E_{37} - E_{41}$, можно очертить на диаграмме $E - pH$ поля устойчивости пирита, гидроксидов двух- и трехвалентного железа для любых значений $[Fe^{2+}]$ и активности общей серы в растворе. Если в растворе помимо серосодержащих компонентов присутствуют и растворенные карбонаты, то аналогичным путем можно рассмотреть возможность образования и область существования карбоната железа.

Равновесная карбонату железа активность $[Fe^{2+}]$ при этом определяется соотношением

$$\lg ([Fe^{2+}] [CO_3^{2-}]) = \lg K_{FeCO_3} = -10,67, \quad \text{или}$$

$$\lg [Fe^{2+}] = -10,67 - \lg [CO_3^{2-}].$$

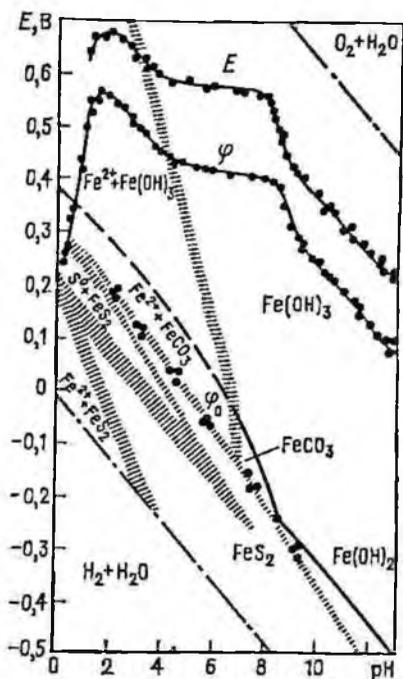
Подставляя в него выражение для $[CO_3^{2-}]$ из уравнения (5.11), получаем:

$$\begin{aligned} \lg [Fe^{2+}] &= -10,67 - \lg (10^{-16,7} C_0) / (10^{-16,7} + 10^{-6,4} [H^+] + [H^+]^2) = \\ &= +6,03 - \lg C_0 + \lg (10^{-16,7} + 10^{-6,4} [H^+] + [H^+]^2). \end{aligned}$$

На основании последнего уравнения рассчитывают активность $[Fe^{2+}]$ и по диаграмме $E - pH$ определяют поле устойчивости карбоната железа $FeCO_3$.

Рис. 5.2. Влияние pH и окислительно-восстановительного потенциала E на состояние поверхности пирита в растворе при суммарной концентрации углекислоты в растворе 10^{-5} моль/л:

Φ_0 —потенциал свежееобнаженной поверхности пирита; Φ —электродный потенциал пирита после 10-минутного пребывания свежееобнаженной поверхности в растворе

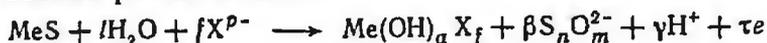


В качестве примера приведена диаграмма (рис. 5.2), построенная по результатам расчетов соотношения устойчивости гидроксидов, карбонатов и сульфидов железа в воде при 25°C и общем давлении 10^5 Па в присутствии растворенных серы (10^{-2} моль/л) и карбоната (10^{-2} моль/л). За границу между твердыми веществами и ионами принята активность ионов железа в растворе — 10^{-6} моль/л.

Результаты расчетов и измерений E -потенциала суспензий различных сульфидных минералов и промышленных пульп показали, что его значения (при pH 7—10) находятся в области существования PbCO_3 или $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ для сульфида свинца; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для сульфидов железа; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ для сульфидов цинка; $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ для не содержащих железа сульфидов меди и этих же окисленных соединений меди в смеси с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для железосодержащих сульфидов меди; $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — для молибденита; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ для хизлевудита и смеси $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для пентландита. Характер конечных продуктов окисления не меняется, если сера минерала окисляется не до SO_4^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, а до других сульфоксидных ионов.

В обычных условиях перечисленные соединения являются конечными продуктами окисления сульфидов. В этом случае потенциал начала окисления свежееобнаженной поверхности минералов является потенциалом межфазного перехода сульфидов в конечные продукты окисления и его можно рассчитать на

основании реакции типа



по уравнению

$$E_{42} = E^0 - (\gamma/\tau) 0,059 \text{pH} + (\beta/\tau) 0,059 \lg [\text{S}_n \text{O}_m^{2-}] - (f/\tau) 0,059 \lg [\text{X}^{p-}].$$

Значения потенциала поверхности сульфидных минералов, рассчитанные по уравнению для E_{42} и определенные экспериментально по кривым спада потенциала после предварительной катодной поляризации, практически совпадают [21, 26], подтверждая достоверность образования на поверхности перечисленных окисленных соединений.

Вполне очевидно, что процесс окисления свежееобнаженной, например при измельчении, поверхности сульфидных минералов до конечных продуктов включает образование на поверхности промежуточных продуктов (типа сульфидо-карбонатов, сульфидо-гидратов и др.). Можно полагать, что образующаяся окисная пленка в этом случае состоит из тонкого (порядка мономолекулярного) плотно прилегающего слоя промежуточного продукта окисления и наружного пористого слоя конечного продукта окисления [28].

Растворимость поверхностного (промежуточного) соединения промежуточная между растворимостью самого минерала и объемной фазы конечного продукта окисления. Необходимую при анализе механизма действия реагентов равновесную концентрацию ионов по отношению к промежуточному продукту окисления можно рассчитать без всяких допущений из условия равновесия сульфид — окисленное соединение.

Например, закономерность изменения концентрации ионов Fe^{2+} , равновесных промежуточному продукту при окислении пирита до гидроксида трехвалентного железа может быть определена из выражений для потенциалов E_{40} и E_{34} , одинаково справедливых в этих условиях реакций.

Поскольку в рассматриваемых условиях $E_{40} = E_{34}$, то приравняв выражения для них, получим уравнение, характеризующее $[\text{Fe}^{2+}]$ в условиях перехода $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$ при различных значениях pH и $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ моль/л,

$$\lg [\text{Fe}^{2+}] = +11,40 - 26/15 \text{pH}. \quad (5.37)$$

Аналогично (на основании выражений для E_{35}) $E_{43} = 0,526 + 1/6 \cdot 0,059 \lg [\text{FeOH}^+] - 7/6 \cdot 0,059 \text{pH} + 1/6 \cdot 0,059 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ реакции $\text{FeS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 7\text{H}^+ + 6e$. При $E_{35} = E_{43}$ получим уравнение

$$\lg [\text{FeOH}^+] = 0,29 - 5/7 \text{pH} - 1/7 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (5.38)$$

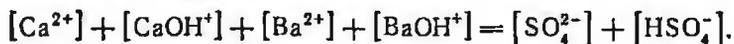
характеризующее $[\text{FeOH}^+]$ в условиях перехода $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ при различных pH пульпы.

Возможность расчета концентрации любых интересующих ионов, равновесных поверхностным соединениям окисляющихся в условиях измельчения и флотации сульфидов, позволяет провести достоверный анализ механизма активации и действия реагентов на минеральной поверхности.

5.8. Оценка взаимного влияния минералов

Взаимное влияние минералов выражается в изменении ионного состава пульпы, состава поверхностных соединений на минералах, их активации и взаимоактивации, скорости окисления сульфидных минералов.

При одновременном присутствии нескольких сульфатных минералов, например сульфатов кальция и бария, для расчета ионного состава пульпы необходимо учесть диссоциацию CaSO_4 и BaSO_4 (по уравнению для K_{10}), гидролиз катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} (по уравнению для K_9) и аниона SO_4^{2-} (по уравнению для K_{22}) и уравнение баланса



Результаты проведенных расчетов показывают, что при одновременном присутствии в пульпе сульфатов кальция и бария концентрация ионов Ba^{2+} уменьшается, а SO_4^{2-} увеличивается более чем на два порядка, по сравнению с их концентрацией в присутствии в растворе одного барита.

При одновременном присутствии в пульпе нескольких карбонатных минералов, например кальцита CaCO_3 и витерита BaCO_3 , для расчета ионного состава раствора необходимо учесть диссоциацию каждого минерала (по уравнению для K_{11}) и воды (по уравнению для K_w), гидролиз катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} (по уравнению для K_9), карбонатных ионов (по уравнениям для K_7 , K_8) и уравнение баланса с учетом концентрации C_0 растворенной углекислоты воздуха $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+] + C_0 = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

Сопоставление результатов расчета ионного состава пульпы в присутствии сульфатных и карбонатных минералов показывает (рис. 5.3), что при одновременном их присутствии поверхность CaSO_4 должна карбонизироваться с образованием поверхностной пленки CaCO_3 . Об этом свидетельствует значительное превышение (кривая 1) концентрации ионов Ca^{2+} в присутствии сульфатных минералов по сравнению с необходимой для образования CaCO_3 в присутствии карбонатных минералов. Поверхность BaCO_3 в этих условиях, наоборот, должна сульфатизироваться с образованием поверхностной пленки BaSO_4 , поскольку концентрация ионов Ba^{2+} в присутствии карбонатных минералов значительно больше (кривая 2), чем не-

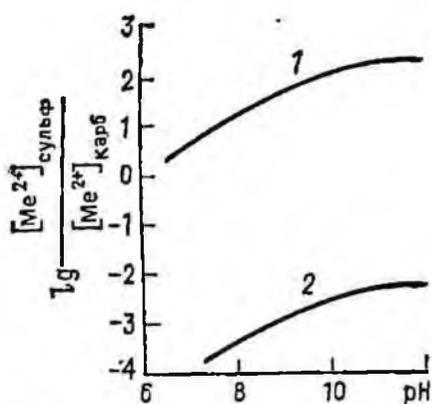


Рис. 5.3. Влияние pH на соотношение концентраций ионов Ca^{2+} (1) и Ba^{2+} в присутствии сульфатных и карбонатных минералов

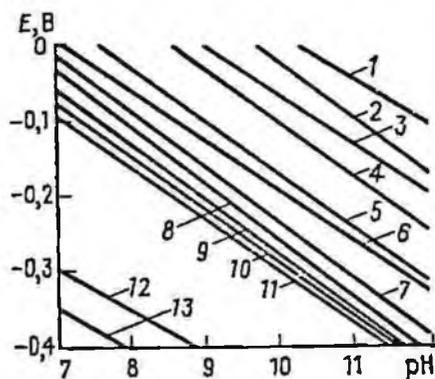


Рис. 5.4. Влияние pH на потенциал E начала окисления меди (1), халькозина (2), борнита (3), ковеллина (4), халькопирита (5), галенита (6), сфалерита (7), марказита и пирита (8), миллерита (9), пентландита и хизлевудита (10), пирротина (11), никеля (12) и железа (13) при окислении минералов серы до иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

обходимо для образования BaSO_4 в присутствии сульфатных минералов. С увеличением pH условия карбонизации поверхности CaSO_4 улучшаются, а условия сульфатизации поверхности BaCO_3 несколько ухудшаются.

Скорость окисления сульфидов, находящихся в контакте, зависит от разности их потенциалов [26]. Сульфид с более отрицательным потенциалом окисляется быстрее, чем в отсутствие контактирующего сульфида, и, наоборот, сульфид с более положительным потенциалом окисляется медленнее. На основании экспериментально подтвержденных расчетов потенциала свежееобнаженной поверхности сульфидов (рис. 5.4) по уравнению для E_{42} сульфидные минералы по начальной скорости их окисления можно расположить в следующий ряд: пирротин $>$ $>$ пентландит и хизлевудит $>$ миллерит $>$ марказит и пиррит $>$ сфалерит $>$ галенит $>$ халькопирит $>$ ковеллин $>$ борнит $>$ халькозин. Глубина окисления поверхности и конечная скорость процесса определяются структурой образующихся пленок.

5.9. Моделирование процессов активации и дезактивации минералов

Активация и дезактивация минералов имеют особенно важное значение при флотации силикатов оксигидрильными собирателями и сульфидов цинка и железа — сульфгидрильными собирателями [27, 28].

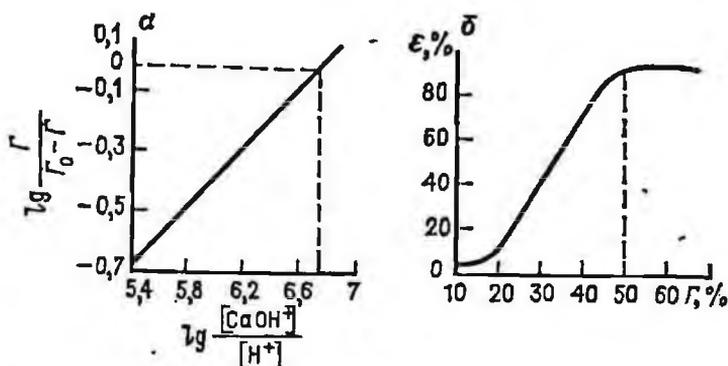


Рис. 5.5. Зависимость между значениями $\lg \Gamma/(\Gamma_0 - \Gamma)$ и $\lg ([\text{CaOH}^+]/[\text{H}^+])$ при активации кварца солями кальция (а), между плотностью сорбции Γ (в долях условного монослоя) кальция и извлечением ε кварца при флотации олеатом натрия (б)

Активация и дезактивация силикатных минералов. Моделирование механизма активации силикатных минералов, например кварца, ионами щелочноземельных металлов и последующей гидрофобизации его собирателем можно осуществить следующим образом [23, 28].

Учитывая, что поверхность кварца $[\text{SiO}_2]_m$ в воде покрыта силанольными группами $\equiv \text{Si}-\text{OH}$, схематически ее можно изобразить в виде $[\text{SiO}_2]_m \equiv \text{Si}-\text{OH}$. В присутствии катионов металлов в пульпе водород силанольной группы замещается продуктом частичного гидролиза катиона металла MeOH^+ по реакции



константа равновесия которой

$$K = \frac{[\text{SiO}_2]_m \equiv \text{SiO}-\text{Me}-\text{OH}][\text{H}^+]}{([\text{SiO}_2]_m \equiv \text{SiO}-\text{H}][\text{MeOH}^+]}$$

Если учесть, что в процессе активации концентрация активированных центров $[\text{SiO}_2]_m \equiv \text{SiO}-\text{Me}-\text{OH}$ на поверхности кварца численно равна плотности адсорбции Γ катионов металла, а концентрация неактивированных центров $[\text{SiO}_2]_m \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ при этом равна разности между предельной плотностью сорбции Γ_0 активирующих катионов, равной обычно условному монослою, и измеренной Γ , то выражение константы равновесия реакции (5.39) примет вид $K = \Gamma/(\Gamma_0 - \Gamma)[\text{H}^+]/[\text{MeOH}^+]$. В логарифмическом виде $\lg [\Gamma/(\Gamma_0 - \Gamma)] = \lg K + \lg ([\text{MeOH}^+]/[\text{H}^+])$ полученная зависимость между значениями $\lg [\Gamma/(\Gamma_0 - \Gamma)]$ и $\lg ([\text{MeOH}^+]/[\text{H}^+])$ представляет собой уравнение прямой линии, что для случая активации кварца катионами кальция подтверждается результатами обработки экспериментальных данных (рис. 5.5, а), приведенных, например, в работе [27].

Хемосорбированный на кварце катион удерживается одной валентной связью с поверхностью, другая валентная связь удерживает гидроксильный ион OH^- , который легко замещается на анион An^- собирателя:



В результате такого замещения поверхность кварца покрывается хемосорбированным собирателем, поверх которого могут закрепляться путем физической сорбции молекулы собирателя. Образование такого сорбционного слоя собирателя обеспечивает эффективную флотацию кварца.

Необходимая для полной флотации кварца олеатом натрия ($8,68 \cdot 10^{-5}$ моль/л) плотность сорбции кальция на его поверхности составляет 50 % условного монослоя (рис. 5.5, б), что соответствует $\lg [\text{CaOH}^+]/[\text{H}^+] = 6,76$. Следовательно, необходимую для активации и полной флотации кварца концентрацию ионов CaOH^+ при всех рН раствора можно рассчитать по уравнению

$$\lg [\text{CaOH}^+]_{\text{необх}} = 6,76 - \text{pH}. \quad (5.40)$$

Аналогичен механизм действия оксигидрильных собирателей при флотации не только силикатных минералов (кварца, полевого шпата, берилла и др.), активированных другими катионами, например трехвалентного железа или алюминия, но и при флотации касситерита [27, 28].

Используя полученную ранее решением системы уравнений для K_w , K_9 и (5.19) расчетную формулу $[\text{MeOH}^+]$, найдем путем подстановки ее в уравнение (5.40) зависимость между суммарной концентрацией C_{Ca} кальцийсодержащих ионов Ca^{2+} , CaOH^+ и концентрацией водородных ионов:

$$\lg \left\{ C_{\text{Ca}} K_w / (K_w + K_{22} [\text{H}^+]) \right\} = 6,76 - \text{pH}, \quad \text{или}$$

$$C_{\text{Ca}} = 6,76 + \lg \left\{ (K_w + K_{22} [\text{H}^+]) / K_w \right\} - \text{pH}.$$

Результаты расчетов по данному уравнению подтверждают вывод Д. Шумана и Б. Прокаша о возможности полной активации и флотации кварца солями кальция только в щелочной среде [23, 27].

Для предотвращения активации силикатных минералов катионами щелочноземельных металлов используют соду и фосфатные соединения, смягчающие воду за счет осаждения солей жесткости, или соли аммония, связывающие их в труднодиссоциируемые комплексные ионы в растворе.

На основании зависимости, показанной на рис. 5.5, б, можно полагать, что предотвращение флотации кварца обеспечивается в условиях, когда сорбция солей кальция на его поверхности

не превышает 20 % условного монослоя. Это при $\lg[\Gamma/(\Gamma_0 - \Gamma)] = \lg\{0,2/(1 - 0,2)\} = -0,60$ соответствует $\lg([\text{CaOH}^+]/[\text{H}^+]) = 5,56$ (см. рис. 5.5, а), или

$$\lg[\text{CaOH}^+] = 5,56 - \text{pH}. \quad (5.41)$$

Если для осаждения солей кальция используют соду, то концентрация кальцийсодержащих ионов определяется условиями их равновесия с осадком карбоната кальция. Воспользовавшись полученной ранее решением системы уравнений для $K_w, K_4, K_5, K_9, K_{11}$ и (5.10) расчетной формулой для определения $[\text{CaOH}^+]$, в рассматриваемых условиях найдем, подставив полученное выражение в уравнение (5.41), зависимость между суммарной концентрацией C_0 карбонатных компонентов $\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{CO}_3$ и концентрацией водородных ионов в пульпе:

$$\begin{aligned} \lg\{K_{11}K_w(K_4K_5 + K_5[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)/(K_4K_5C_0[\text{H}^+])\} &= 5,56 - \text{pH}, \text{ или} \\ \lg C_0^c &= \lg(K_{11}K_w/K_9) - 5,56 + (K_4K_5 + K_5[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)/(K_4K_5) + 2\text{pH}, \end{aligned} \quad (5.42)$$

При использовании фосфатов концентрация кальцийсодержащих ионов определяется условиями их равновесия с осадком фосфата кальция. Воспользовавшись, как и в предыдущем случае, полученной ранее решением системы уравнений для $K_w, K_6 - K_9, K_{12}$ и (5.14) расчетной формулой для $[\text{CaOH}^+]$, найдем, подставив ее в уравнение (5.41), зависимость между суммарной концентрацией C_0 фосфатсодержащих компонентов $\text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_3\text{PO}_4$ и концентрацией водородных ионов в пульпе:

$$\begin{aligned} \lg[K_w/(K_9[\text{H}^+]) \times \\ \times \sqrt[3]{K_{12}(K_6K_7K_8 + K_7K_8[\text{H}^+] + K_8[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3)/(K_6^2K_7^2K_8^2C_0^2)}] &= 5,56 - \text{pH}, \\ \text{или} \\ \lg C_0^p &= 0,5 \lg K_{12} + 1,5 \lg(K_w/K_9) - 8,35 + \\ + \lg[(K_6K_7K_8 + K_7K_8[\text{H}^+] + K_8[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3)/(K_6K_7K_8)] &+ 3\text{pH}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Результаты проведенных по уравнениям (5.42) и (5.43) расчетов показывают, что при использовании рассматриваемых реагентов для предотвращения флотации кварца в присутствии солей кальция фосфат гораздо более эффективен, чем сода. Его расход при всех рН пульпы обусловлен практически только стехиометрическим значением, необходимым для связывания ионов кальция в труднорастворимый осадок $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, что и подтверждается на практике [27, 28].

Активация и дезактивация сульфидных минералов. При флотации сульфидных минералов наиболее широко используемым

реагентом для активации сульфидов цинка и железа является медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При загрузке его в пульпу образуется гидратокарбонат ($\text{pH} < 9$) или гидроксид ($\text{pH} > 9$) двухвалентной меди [21, 23].

Образование активирующего соединения на поверхности, например, сфалерита в присутствии медного купороса обусловлено замещением цинка на изоморфный ион меди:



Реакция прекращается после образования на поверхности сфалерита монослоя CuS [27]. Условие активации сфалерита ионами меди описывается на основании данной реакции уравнением

$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}} = -11 + \lg [\text{Zn}^{2+}].$$

Так как в нейтральной и щелочной средах $[\text{Zn}^{2+}]$ контролируется произведением растворимости гидроксида цинка [21, 23]



и описывается уравнением

$$\lg [\text{Zn}^{2+}] = -11,7 - 2\text{pH},$$

то после соответствующей подстановки получим:

$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}} = +0,7 - 2\text{pH}.$$

Имеющаяся концентрация $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}}$ ионов меди при загрузке медного купороса в пульпу, в свою очередь, контролируется произведением растворимости $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ при $\text{pH} < 9$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 9$, а именно: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$, $\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}} = -2,78 - \text{pH} - 0,5 \lg [\text{CO}_3^{2-}]$, или с учетом выражения (5.11) для $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}} = -2,78 - \text{pH} - 0,5 \lg [(C_0 K_4 K_5) / (K_4 K_5 + K_5 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)]; \quad (5.45)$$



$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}} = +9,2 - \text{pH}. \quad (5.46)$$

Возможность активации сфалерита определяется соотношением $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}}$. Результаты расчетов показывают [21], что при всех pH значение $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}}$ больше $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}}$ и это неминуемо должно приводить к активации сфалерита ионами меди.

Загрузка медного купороса в пульпу может вызвать активацию и других сульфидных минералов. Условие активации, например, пирита — одного из наиболее распространенных сульфидов железа — описывается на основании реакции $\text{FeS}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{S}^0 + \text{Fe}^{2+}$ уравнением $\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}} = -6,77 + \lg [\text{Fe}^{2+}]$, или с учетом выражения (5.37) для $\lg [\text{Fe}^{2+}]$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}} = -6,77 + 11,4 - 26/15 \cdot \text{pH} = 4,63 - 26/15 \cdot \text{pH}. \quad (5.47)$$

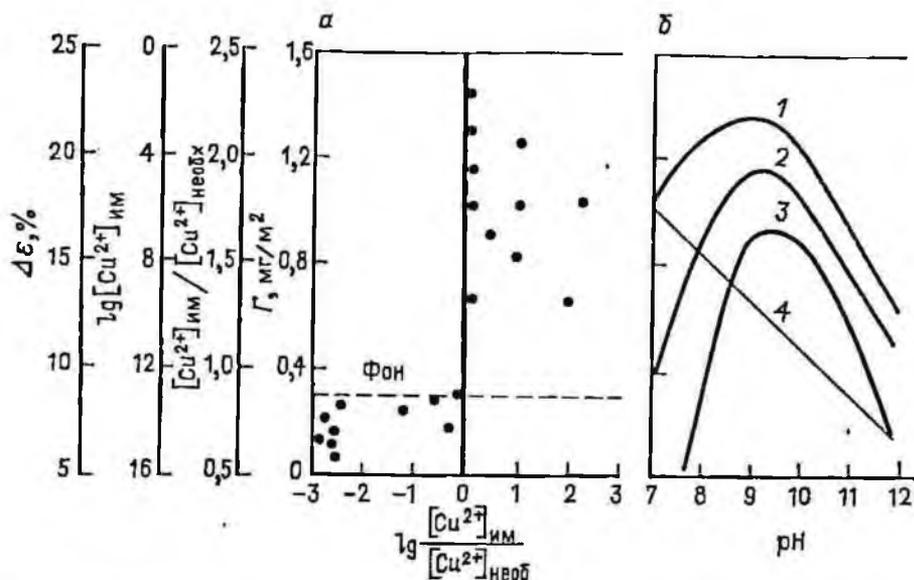


Рис. 5.6. Влияние соотношения $[Cu^{2+}]_{им}$ и $[Cu^{2+}]_{необх}$ на плотность сорбции Γ меди (а) и значений pH (б) на их соотношение (1), концентрацию имеющихся в растворе ионов меди (4), плотность их сорбции на поверхности (2) и на изменение флотуемости (3) пирита

Достоверность полученного уравнения подтверждается результатами экспериментальных исследований (рис. 5.6, а). Независимо от характера обработки суспензии пирита при продувке ее воздухом, кислородом или азотом, во всех случаях при равенстве имеющейся в растворе и необходимой для активации пирита концентрации меди наблюдается резкая граница сорбции — десорбции меди из аммиачных растворов на его поверхности.

Оценка возможности активации пирита с использованием уравнений (5.45) и (5.46) для расчета значений $[Cu^{2+}]_{им}$ и уравнения (5.47) для расчета значений $[Cu^{2+}]_{необх}$ (рис. 5.6, б, кривая 1) позволяет обосновать наблюдаемые на практике сорбцию ионов меди (рис. 5.6, б, кривая 2) и изменение флотуемости пирита (кривая 3) при загрузке медного купороса, поскольку их изменение при различных pH подчиняется общей закономерности (кривые 1, 2, 3).

Вытеснение ионами меди цинка и железа объясняется тем, что сульфид меди CuS менее растворим, чем сульфиды цинка и железа.

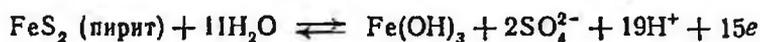
Для дезактивации активированных сульфидов и предотвращения их активации солями меди обычно используют цианид или сернистый натрий. Очевидно, что, если соотношение концентрации ионов свободного цианида и меди в жидкой фазе пульпы менее 1:1, то медь представлена осадком как $CuCN$,

так и гидратокарбоната ($\text{pH} < 9$) или гидроксида ($\text{pH} > 9$) меди. Термодинамическая вероятность активации сульфидов цинка и железа в этом случае не отличается от рассмотренной выше при наличии в пульпе только гидратокарбоната или гидроксида меди (см. рис. 5.6, б, кривая 1).

При соотношении свободного цианида и меди 1:1 концентрацию ионов одновалентной меди в растворе можно найти на основании реакции $\text{CuCN} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{CN}^-$ по уравнению

$$\lg [\text{Cu}^+] = -20 - \lg [\text{CN}^-]. \quad (5.48)$$

Чтобы найти зависимость между концентрацией одно- и двухвалентной меди у поверхности окисляющихся сульфидов цинка и железа, необходимо рассмотреть реакции



и соответствующие им уравнения

$$E_{43} = 0,153 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}] - 0,059 \lg [\text{Cu}^+];$$

$$E_{44} = 0,526 - 5/4 \cdot 0,059\text{pH} + 1/8 \cdot 0,059 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}];$$

$$E_{45} = 0,408 - 19/15 \cdot 0,059\text{pH} + 2/15 \cdot 0,059 \lg [\text{SO}_4^{2-}].$$

В условиях равновесия потенциал E_{43} , с одной стороны, и потенциалы E_{44} , E_{45} , с другой стороны, равны. Приравнивая на основании этого правую часть уравнения для E_{43} к правой части каждого из уравнений для E_{44} , E_{45} и принимая, на основании данных практики [22, 23], что концентрация сульфоксидных ионов в пульпе составляет около 10^{-3} моль/л, получаем необходимую зависимость между концентрацией одно- и двухвалентной меди на поверхности сфалерита и пирита при различных pH :

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = +6,15 + \lg [\text{Cu}^+] - 5/4\text{pH}; \quad (5.49)$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = +3,92 + \lg [\text{Cu}^+] - 19/15\text{pH}. \quad (5.50)$$

Если концентрация одновалентной меди определяется произведением растворимости цианида одновалентной меди, то, подставив $\lg [\text{Cu}^+]$ из уравнения (5.48) в уравнения (5.49) и (5.50), найдем имеющуюся у поверхности сфалерита и пирита концентрацию двухвалентной меди:

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -13,85 - \lg [\text{CN}^-] - 5/4\text{pH}; \quad (5.51)$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -16,08 - \lg [\text{CN}^-] - 19/15\text{pH}. \quad (5.52)$$

Необходимая для активации концентрация меди определяется для сфалерита — уравнением (5.44), для пирита — уравнением (5.47). Тогда условием активации сфалерита и пирита в

присутствии цианида меди является равенство левых и правых частей уравнений (5.51) и (5.44), (5.52) и (5.47), на основании чего получим выражения для критической концентрации $[\text{CN}^-]_{\text{кр}}$ цианидных ионов, превышение которой приводит к предотвращению активации сфалерита и пирита:

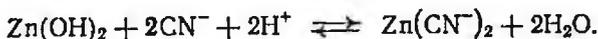
$$\begin{aligned} \lg [\text{CN}^-]_{\text{кр}} &= -14,55 + 3,4\text{pH}; \\ \lg [\text{CN}^-]_{\text{кр}} &= -20,71 + 7,15\text{pH}. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Концентрация цианидных ионов, имеющих в растворе, определяется растворимостью CuCN и составляет около 10^{-10} моль/л, что намного превышает критическую их концентрацию при активации пирита. Следовательно, активация его в рассматриваемых условиях невозможна. В то же время имеющаяся концентрация цианидных ионов (10^{-10} моль/л) при $\text{pH} > 6$ всегда меньше критической и активация сульфидов цинка в присутствии CuCN должна иметь место.

Можно показать, что даже при критической концентрации цианидных ионов продукт окисления цинковой обманки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на поверхности сфалерита не переходит в $\text{Zn}(\text{CN})_2$. Это следует из сопоставления правых частей уравнения (5.53) и уравнения

$$\lg [\text{CN}^-] = -13,3 + \text{pH}, \quad (5.54)$$

полученного на основании реакции



Критическая концентрация ионов CN^- [уравнение (5.53)] при всех pH меньше необходимой для перехода гидроксида в цианид цинка [уравнение (5.54)].

При соотношении свободного цианида и меди 2:1 концентрация одновалентной меди в растворе может быть определена по уравнению, полученному на основании реакции (5.30):

$$\lg [\text{Cu}^+] = -21,65 + \lg [\text{Cu}(\text{CN})_2] - 2 \lg [\text{CN}^-].$$

В свою очередь, имеющуюся концентрацию ионов двухвалентной меди в растворе можно рассчитать по уравнению, полученному после подстановки $\lg [\text{Cu}^+]$ из последнего уравнения в уравнение (5.49):

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -15,5 + \lg [\text{Cu}(\text{CN})_2] - 2 \lg [\text{CN}^-] - 5/4\text{pH}.$$

Подставив $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ в уравнение (5.44), получим уравнение, характеризующее условие активации сульфидов цинка в присутствии комплексных ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$,

$$\lg \left(\frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} \right) = +16,2 - 3/4\text{pH}. \quad (5.55)$$

Аналогичные уравнения, описывающие граничные условия активации — дезактивации пирита в присутствии ионов меди,

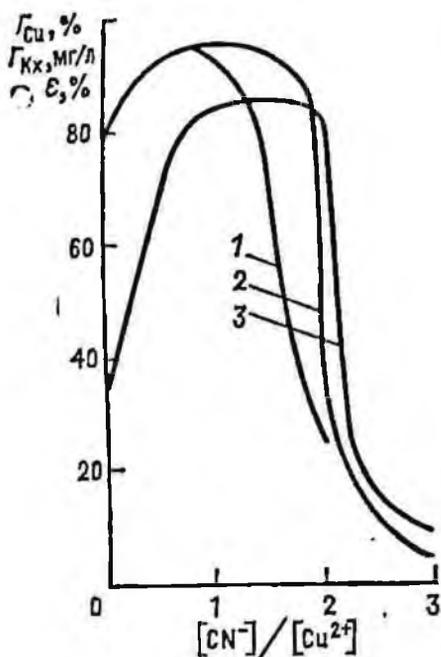


Рис. 5.7. Влияние соотношения концентрации ионов цианида и меди на поглощение Γ_{Cu} , Γ_{Zn} из раствора поверхностью сфалерита ионов меди (1), этилового ксантогената (2) и флотуемость ϵ минерала (3)

получим, подставив в уравнение (5.47) значение $\lg [Cu^{2+}]$:

$$\lg ([Cu(CN)_2^-] / [CN^-]^2) = 22,13 - 29/6pH. \quad (5.56)$$

Результаты исследований показывают (рис. 5.7), что превышение соотношения цианида к меди, равного 2:1, и нарушение тем самым условия, описываемого уравнением (5.55), предотвращает активацию и флотацию сфалерита. Следовательно, уравнение (5.55) может быть принято в качестве задания функциональному блоку автоматического регулирования условий, предотвращающих активацию сульфидов цинка в соответствующих циклах селективной флотации руд.

Минимально необходимую $[S^{2-}]$, предотвращающую активацию сфалерита и пирита ионами Cu^{2+} , можно рассчитать, используя в уравнении $\lg [S^{2-}] = -36,1 - \lg [Cu^{2+}]$, полученном на основании реакции $CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$, вместо $\lg [Cu^{2+}]$ правые части уравнений (5.44) и (5.47):

$$\lg [S^{2-}] = -36,8 + 2pH; \quad \lg [S^{2-}] = -40,73 + 26/15pH.$$

Первое из них используется в качестве задания функциональному блоку системы автоматического контроля и регулирования в промышленных условиях расхода сернистого натрия с целью предотвращения активации сульфидов цинка солями меди в цикле измельчения полиметаллических руд.

5.10. Моделирование действия собирателей

При моделировании действия собирателя при флотации обычно оценивается возможность образования его соединений с различными ионами, входящими в состав флотуемого минерала.

Концентрация собирателя ионной или молекулярной формы при этом рассчитывается по уравнениям (5.3), (5.4), (5.6), (5.7), а концентрация того или иного неорганического иона, равновесного минералу,— по соответствующим уравнениям,

рассмотренным выше для сульфатных, карбонатных, гидратокарбонатных и сульфидных минералов с учетом их взаимного влияния и присутствия других реагентов.

Например, при оценке возможности взаимодействия ионов Kx^- с поверхностью галенита в условиях его окисления необходимо учитывать, что в обычных условиях (при $25^\circ C$) концентрация растворенного кислорода O_2 в воде составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а суммарная концентрация углеродсодержащих компонентов $C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-5}$ моль/л [21], конечными продуктами окисления галенита при этом являются $PbCO_3$ (при рН 7—9,5) или $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ (при рН 9—12).

Можно полагать, что из-за резкого уменьшения концентрации сульфидных ионов в условиях окисления и стремления системы к сохранению произведения растворимости PbS концентрация ионов Pb^{2+} в растворе повышается до тех пор, пока не окажется достаточной для образования соответствующих окисленных соединений свинца (при имеющейся в растворе концентрации ионов CO_3^{2-} и OH^-). После этого концентрация ионов Pb^{2+} контролируется произведением растворимости образовавшегося карбоната или гидратокарбоната свинца. Следовательно, исходя из условий равновесия продукт окисления \rightleftharpoons ксантогенат свинца, можно определить необходимую концентрацию Kx^- , обеспечивающую образование ксантогената свинца при взаимодействии Kx^- как непосредственно с сульфидной поверхностью окисляющегося галенита, так и с уже имеющимся на его поверхности продуктом окисления.

Для равновесия $PbCO_3 \rightleftharpoons PbKx_2$ (рН 7—9,5) минимальная необходимая концентрация ионов Kx^- может быть рассчитана по уравнению

$$K_9 K_{11} [H^+]^3 ([H^+]^2 + K_5 [H^+] + K_4 K_5) [Kx^-]^4 - CK_4 K_5 K_9 K_{56} [H^+]^3 [Kx^-]^2 - K_4 K_5 K_{56}^2 (K_9 [H^+]^3 + K_w [H^+]^2 + K_w K_{55} [H^+] + K_{24} K_{55} K_w) = 0, \quad (5.57)$$

полученному путем решения системы уравнений, составленной из выражений констант реакций (5.8), (5.9), (5.20), (5.23), (5.27), констант $K_{55} = [H^+] [Pb(OH)_{2aq}] / [PbOH^+]$; $K_{56} = [Pb^{2+}] [Kx^-]^2$ соответствующих реакций



и уравнения баланса $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C + [Pb^{2+}] + [Pb(OH)^+] + [Pb(OH)_{2aq}] + [HPbO_2^-]$, а концентрация ионов Kx^- , соответствующая равновесию $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 \rightleftharpoons PbKx_2 \times$

× (рН 9—12) — по уравнению

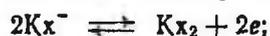
$$\begin{aligned}
 & 9K_9^2 K_{31} [H^+]^9 ([H^+]^2 + K_5 [H^+] + K_4 K_6)^2 [Kx^-]^{10} - \\
 & - 9C^2 K_5^2 K_9^2 K_{55}^3 K_w^2 [H^+]^6 [Kx^-]^4 - \\
 & - 12C K_4^2 K_5^2 K_9 K_{55}^4 K_w^2 [H^+]^3 (K_9 [H^+]^3 + K_w [H^+]^2 + K_{55} K_w [H^+] + \\
 & + K_{24} K_{55} K_w [Kx^-]^2 - \\
 & - 4K_4^2 K_5^2 K_{55}^5 K_w^2 (K_9 [H^+]^3 + K_w [H^+]^2 + K_{55} K_w [H^+] + K_{24} K_{55} K_w)^2 = 0,
 \end{aligned}
 \tag{5.60}$$

полученному также путем решения системы уравнений, составленной из выражений констант реакций: (5.29) (при $K_{31} = 2,1 \cdot 10^{-45}$), (5.8), (5.9), (5.20), (5.21), (5.27), (5.58), (5.59) и уравнения баланса $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C + 2/3 \times [Pb^{2+}] + [Pb(OH)^+] + [Pb(OH)_{2aq}] + [HPbO_2^-]$.

Значения концентрации этилового ксантогената, рассчитанные по уравнениям (5.60) и (5.57), близки к наблюдаемым на практике и составляют, моль/л: $1,4 \cdot 10^{-6}$ при рН 7; $4,5 \cdot 10^{-6}$ при рН 8; $1,4 \cdot 10^{-5}$ при рН 9; $9,5 \cdot 10^{-5}$ при рН 10; $3,2 \cdot 10^{-4}$ при рН 11; $1,5 \cdot 10^{-3}$ при рН 12.

Оценить возможность окисления ионов Kx^- до Kx_2 и восстановления Kx_2 до ионов Kx^- на поверхности окисляющегося галенита можно следующим образом.

На основании реакций



$$E_{Kx} = E_{Kx}^0 - 0,0295 \lg [Kx_2] + 0,059 \lg [Kx^-];$$



окисление Kx^- до Kx_2 протекает по реакции



Так как по этой реакции $[HO_2^-] = [OH^-]$, то $K_{39} = [Kx_2] \times [OH^-]^2 / ([Kx^-]^2 [O_2])$, откуда $[Kx_2] = K_{39} [O_2] [Kx^-]^2 / [OH^-]^2$, т. е. концентрация Kx_2 определяется соотношением концентрации Kx^- , O_2 и OH^- в растворе. При концентрации растворенного кислорода в воде $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и значениях концентрации Kx^- , рассчитанных по уравнениям (5.57) и (5.60), равновесная концентрация этилового Kx_2 составляет в моль/л: $6,6 \cdot 10^{-5}$ при рН 7; $6,8 \cdot 10^{-6}$ при рН 8; $6,6 \cdot 10^{-7}$ при рН 9; $3 \cdot 10^{-7}$ при рН 10; $3,6 \cdot 10^{-8}$ при рН 11 и $7,6 \cdot 10^{-8}$ при рН 12.

Таким образом, этиловый Kx^- может окисляться до Kx_2 в условиях окисления галенита. Еще легче должны окисляться ксантогенаты с более длинной углеводородной цепью [21, 23].

Окисление Kx^- до Kx_2 кислородом следует рассматривать как поверхностную реакцию, так как в отсутствие минеральной

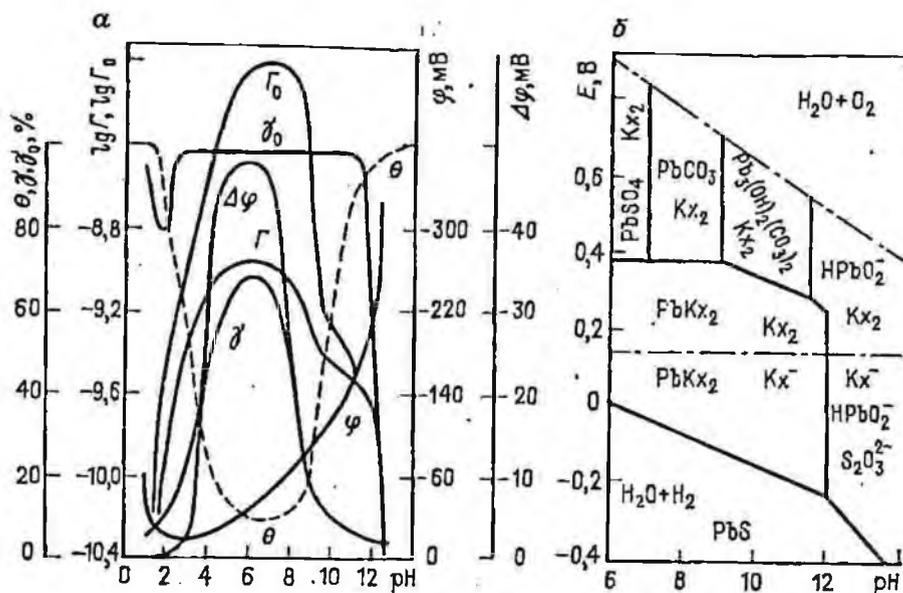


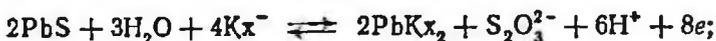
Рис. 5.8. Влияние рН на электродный потенциал φ галенита в отсутствие собирателя и его изменение $\Delta\varphi$ при постоянной исходной концентрации сорбителя (10 мг/л), на сорбцию Γ_0, Γ бутилового ксантогената и флотуруемость γ_0, γ галенита соответственно до и после удаления с его поверхности физически сорбированных молекул диксантогената (а) и на термодинамическую стабильность системы галенит—ксантогенат—вода при концентрации бутилового ксантогената 10^{-4} моль/л (б)

фазы даже при продолжительной аэрации растворов ксантогената существенного снижения концентрации Kx^- не наблюдается [21]. О значительной доле диксантогената в сорбционном слое ксантогената на поверхности галенита в нейтральной среде и уменьшении ее при увеличении рН раствора свидетельствуют зависимости, приведенные на рис. 5.8, а. Существование определенного соотношения между концентрацией Kx^- и Kx_2 в растворе в присутствии минеральной фазы подтверждается тем, что обработка окисленного с поверхности галенита раствором Kx_2 приводит, по сути дела, к тем же результатам, что и обработка данного минерала раствором Kx^- (см. рис. 5.8, а). В обоих случаях, как это и следует из приведенных выше результатов термодинамических расчетов, на поверхности галенита образуется смешанное покрытие собирателя, состоящее из «ксантогената» свинца и физически сорбированного диксантогената.

Присутствие диксантогената в сорбционном покрытии оказывает весьма существенное влияние на флотуруемость сульфидных минералов. Например, при одной и той же плотности общей сорбции ксантогената, равной 0,65 % условного монослоя, галенит флотуруется полностью, если около 20 % сорбированного собирателя представлено диксантогенидом (кривые

Γ_0 , γ_0 и θ при рН 11,) и на 10—13 %, если диксантогената в сорбционном покрытии нет (кривые Γ , γ при рН 10). Аналогичные результаты получены для пирита и халькопирита [21, 23]. Наиболее эффективная флотация сульфидных минералов обеспечивается при одновременном присутствии в сорбционном слое на минеральной поверхности как химически закрепившегося ксантогената, так и физически сорбированных молекул диксантогената.

Используя реакции и уравнения:



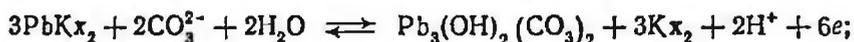
$$E = +0,17 - 3/4 \cdot 0,059\text{pH} - 1/2 \cdot 0,059 \lg [\text{Kx}^-] + 1/8 \cdot 0,059 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}];$$



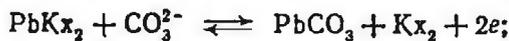
$$\lg [\text{HPbO}_2^-] + 3 \lg [\text{Kx}^-] - 3 \lg [\text{OH}^-] = -2,2;$$



$$E = +1,428 - 3/2 \cdot 0,059\text{pH} + 1/2 \cdot 0,059 \lg [\text{HPbO}_2^-] + 1/2 \cdot 0,059 \lg [\text{Kx}_2];$$



$$E = +0,413 - 1/3 \cdot 0,059\text{pH} - 1/3 \cdot 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}] + 1/2 \cdot 0,059 \lg [\text{Kx}_2];$$



$$E = +0,238 - 1/2 \cdot 0,059 \lg [\text{CO}_3^{2-}] + 1/2 \cdot 0,059 \lg [\text{Kx}_2],$$

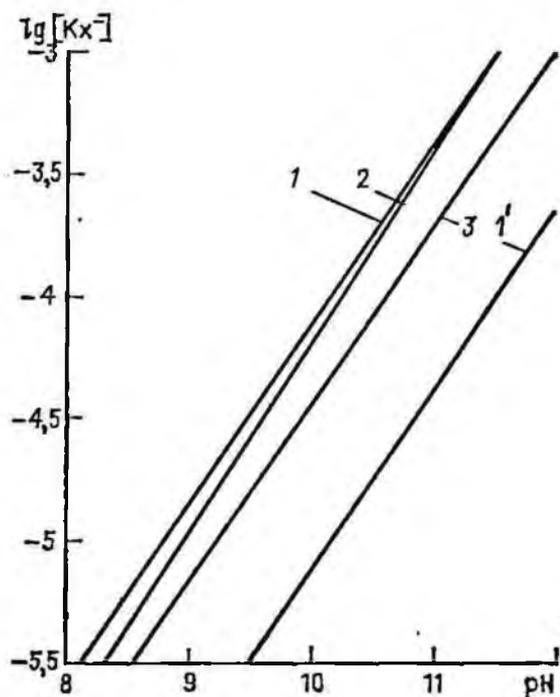
можно рассчитать диаграмму термодинамической стабильности системы галенит — ксантогенат — вода в координатах потенциал — рН (рис. 5.8, б). Достоверность ее подтверждается результатами экспериментальных исследований [26]. Область одновременного существования PbKx_2 и Kx_2 в координатах E — рН соответствует области эффективной флотации галенита в присутствии выбранного ксантогената и его концентрации в пульпе.

5.11. Моделирование оптимальных условий флотации минералов

Моделирование оптимального соотношения концентрации реагентов в пульпе при флотации каждого конкретного минерала осуществляется путем термодинамического анализа возможных реакций в приэлектродной зоне минералов и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными.

Например, результаты исследований флотации пирита, марказита и пирротина разных месторождений показали, что каждому значению рН соответствует определенная концентрация ксантогената, при которой обеспечивается полное или максимальное извлечение данного минерала, и, следовательно, каж-

Рис. 5.9. Влияние рН на необходимую для полной флотации пирита (1, 1'), пирротина (2) и марказита (3), концентрацию $[Kx^-]$ (моль/л) этилового (1—3) и бутилового (1') ксантогенатов



дой концентрации ксантогената соответствует вполне определенное («критическое») значение рН (рис. 5.9), превышение которого вызывает резкое уменьшение флотуемости минерала.

Полученные результаты показывают также, что необходимая для максимального извлечения того или иного сульфида железа концентрация ксантогената в значительной мере определяется длиной его аполярной цепи и мало зависит от того, с какого месторождения отобран минерал. Например, пирит трех месторождений или пирротин двух различных месторождений требуют одинаковой концентрации собирателя для максимального извлечения. Однако это вовсе не исключает различия во флотационном поведении одного и того же минерала разных месторождений, если концентрация ионов Kx^- в растворе или жидкой фазе пульпы меньше необходимой. Последнее обусловлено, как установлено радиохимическими измерениями, различием в плотности общей сорбции ксантогената и неодинаковым соотношением химической и физической форм его закрепления на поверхности разных образцов минерала. В свою очередь, из результатов электрохимических исследований следует, что указанные различия определяются, в основном, разной степенью окисления исследованных образцов минерала.

При теоретическом обосновании полученных результатов и моделировании оптимальных условий флотации сульфидов железа необходимо учитывать, что они окисляются с образованием гидроксида трехвалентного железа, а в определенных условиях возможно образование также карбоната и гидроксида двухвалентного железа (см. рис. 5.2).

Предположение, что значения минимальной необходимой $[Kx^-]$ при флотации определяются условиями равновесия

$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{FeKx}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{FeKx}_2$ или $\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{FeKx}_2$,
 однако, не подтверждается. Получаемые на основании реакции (5.28) и реакции $\text{FeKx}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{Kx}^-$, $K_{60} = [\text{Fe}^{3+}][\text{Kx}^-]^3$ уравнение $[\text{Kx}^-] = (K_{60}/K_{26})^{1/3}[\text{OH}^-]$; на основании реакции (5.26) и реакции $\text{FeKx}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{Kx}^-$, $K_{61} = [\text{Fe}^{2+}][\text{Kx}^-]^2$ уравнение $[\text{Kx}^-] = (K_{61}/K_{23})^{1/2}[\text{OH}^-]$ и на основании последней реакции, уравнения (5.10) и реакций (5.8), (5.9), (5.23) уравнение $[\text{Kx}^-] = (K_{61}/K_{11}[\text{CO}_3^{2-}])^{1/2} = (K_{61}/K_{11} \cdot \text{CK}_4\text{K}_5) / (K_4K_5 + K_5[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)^{1/2}$ справедливы для указанных равновесий. Однако расчетные значения $[\text{Kx}^-]$ на несколько порядков больше необходимых для флотации (см. рис. 5.9) и свидетельствуют о том, что при обычном для практики флотации расходе собирателя нормальные ксантогенаты двух- и трехвалентного железа образоваться на поверхности сульфидов железа не могут.

Экспериментальную зависимость $\lg[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ (см. рис. 5.9) нельзя также объяснить, если предположить, что на поверхности исследуемых минералов образуются более прочные и трудно растворимые, чем нормальный ксантогенат, основные ксантогенаты трехвалентного железа типа $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Kx}$ или $\text{Fe}(\text{OH})\text{Kx}_2$, находящиеся в равновесии с $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Например, для реакции $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\lg[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = \lg K_{62} - \text{pH}$. Умножив обе части этого выражения на $[\text{Kx}^-]$, получим $\lg[\text{Kx}^-] = \lg K_{63} - \lg K_{62} + \text{pH}$, где K_{63} — произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Kx}$. Аналогично, на основании реакции $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, для которой $\lg[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = \lg K_{64} - 2\text{pH}$, можно получить $\lg[\text{Kx}^-] = \lg K_{65} - \lg K_{64} + 2\text{pH}$, где K_{65} — произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})\text{Kx}_2$.

Полученные зависимости $\lg[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$, во-первых, существенно отличаются от экспериментальных углом наклона их к оси абсцисс. Во-вторых, при справедливости предположения об образовании основных ксантогенатов трехвалентного железа лимонит так же, как и пирит, должен сорбировать ксантогенат, чего не наблюдается на практике (по данным А. К. Поднек). Кроме того, пирит, марказит и пирротин, окисляющиеся с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$, должны требовать для максимального извлечения при флотации (при одном и том же pH) одинаковой $[\text{Kx}^-]$, что также не соответствует действительности.

Экспериментальные зависимости $\lg[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ для пирита, марказита и пирротина можно объяснить, если предположить, что необходимая $[\text{Kx}^-]$ определяется $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ в приэлектродном слое в условиях перехода FeS_2 и FeS в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Поскольку в присутствии собирателя окисление серы минерала может протекать иначе [21], то в качестве возможных продуктов ее окисления рассмотрим элементарную серу S^0 , сульфитные SO_3^{2-} , тиосульфатные $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и сульфатные SO_4^{2-} .

ионы. Если, например, пирит окисляется с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, то в этом случае зависимость $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ от pH описывается уравнением (5.38). После прибавления к обеим его частям $\lg[\text{Kx}^-]$ и преобразования получаем уравнение

$$\lg[\text{Kx}^-] = -0,29 + \lg([\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-]) + 5/7\text{pH} + 1/7 \lg[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (5.61)$$

характеризующее зависимость $\lg[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ для пирита при окислении его до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Аналогично могут быть получены расчетные уравнения необходимой $[\text{Kx}^-]$ для различных вариантов окисления рассматриваемых сульфидов железа.

Анализ и сопоставление зависимостей $\lg[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$, полученных для различных вариантов окисления серы минерала, с экспериментальными показывает (см. рис. 5.9), что последние весьма точно описываются только уравнениями с окислением серы до ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при $[\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-] = K_0 = \text{const}$. Наклон зависимостей $\lg[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ при окислении серы до SO_3^{2-} меньше, при окислении до SO_4^{2-} несколько больше, а при окислении до S^0 значительно больше экспериментальных. Поэтому можно считать, что в присутствии ксантогената основным продуктом окисления серы сульфидов железа в рассматриваемых условиях являются ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. При средней их концентрации в приэлектродном слое 10^{-3} моль/л и использовании в качестве собирателя этилового ксантогената значение $K_0 = [\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-]$ составляет: $3,5 \cdot 10^{-11}$ для пирита; $2,2 \cdot 10^{-11}$ для марказита; $1,4 \cdot 10^{-10}$ для α -пирротина; $1,3 \cdot 10^{-10}$ для β -пирротина. Значения K_0 при использовании бутилового ксантогената в 10 раз меньше, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями о влиянии длины аполярной цепи собирателя на его активность [21]. Разные значения K_0 для разных сульфидов железа свидетельствуют о том, что постоянство произведения $[\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-]$ не является следствием образования на минеральной поверхности или в приэлектродном слое основного ксантогената железа $\text{Fe}(\text{OH})\text{Kx}$.

Расчетные значения $[\text{Kx}^-]$ и экспериментальные данные являются справедливыми только тогда, когда концентрация ионов кальция в пульпе еще недостаточна для образования кальцийсодержащих соединений на поверхности сульфидных минералов железа. В противном случае, например при флотации в известковой среде, необходимо учитывать «цементацию» поверхности сульфидов железа кальцийсодержащими соединениями, которую можно рассматривать [21] как следствие химического взаимодействия продуктов окисления серы минерала на поверхности с $\text{Ca}(\text{OH})^+$ ионами для точек, занятых сульфоксидными

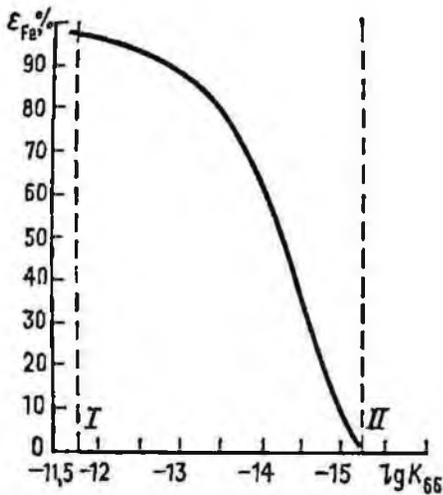
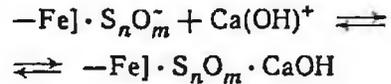
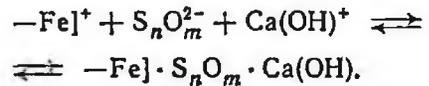


Рис. 5.10. Результаты экспериментальной проверки уравнения (5.62) на Алмалыкской и Зырянской обогатительных фабриках: I—полная флотация; II—полная депрессия флотации.

анионами, по реакции



и для точек, занятых катионами железа, по реакции



Возможность «цементации» сульфидной поверхности кальцийсодержащими соединениями в присутствии ионов Kx^- в пульпе определяется на основании реакции



соотношением концентрации ионов Kx^- , сульфоксидных и $\text{Ca}(\text{OH})^+$.

Используя те же предпосылки, что и при выводе уравнения (5.61), на основании последней реакции найдем соотношение между концентрацией ионов Kx^- , H^+ и $\text{Ca}(\text{OH})^+$ в пульпе, которое определяет граничные условия флотации пирита или марказита:

$$\lg K_{66} = \lg [\text{Kx}] - 5/6 \text{pH} + 1/6 \lg [\text{Ca}(\text{OH})^+]. \quad (5.62)$$

Результаты экспериментальной проверки уравнения (5.62) в лабораторных и промышленных условиях на Зырянской обогатительной фабрике (рис. 5.10) подтвердили его справедливость [21, 22]. При полной депрессии сульфидов железа, представленных преимущественно пиритом, в обоих случаях $\lg K_{66} = -15,2$, а при полной их флотации $\lg K_{66} = -11,8$.

При наличии сульфидных ионов в пульпе возможно взаимодействие FeOH^+ и S^{2-} на поверхности железосодержащих минералов с образованием FeS по реакции $\text{FeOH}^+ + \text{S}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$;

$$\lg K_{67} = \lg [1/([\text{FeOH}^+][\text{S}^{2-}][\text{H}^+])] = 27,5.$$

После добавления к обеим частям уравнения для K_{67} $\lg [\text{Kx}^-]$ найдем общую для всех сульфидов железа зависимость $[\text{Kx}^-] = f([\text{S}^{2-}], [\text{H}^+])$:

$$\lg [\text{Kx}^-] = +2,75 + \lg ([\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-]) + \lg [\text{S}^{2-}] - \text{pH}.$$

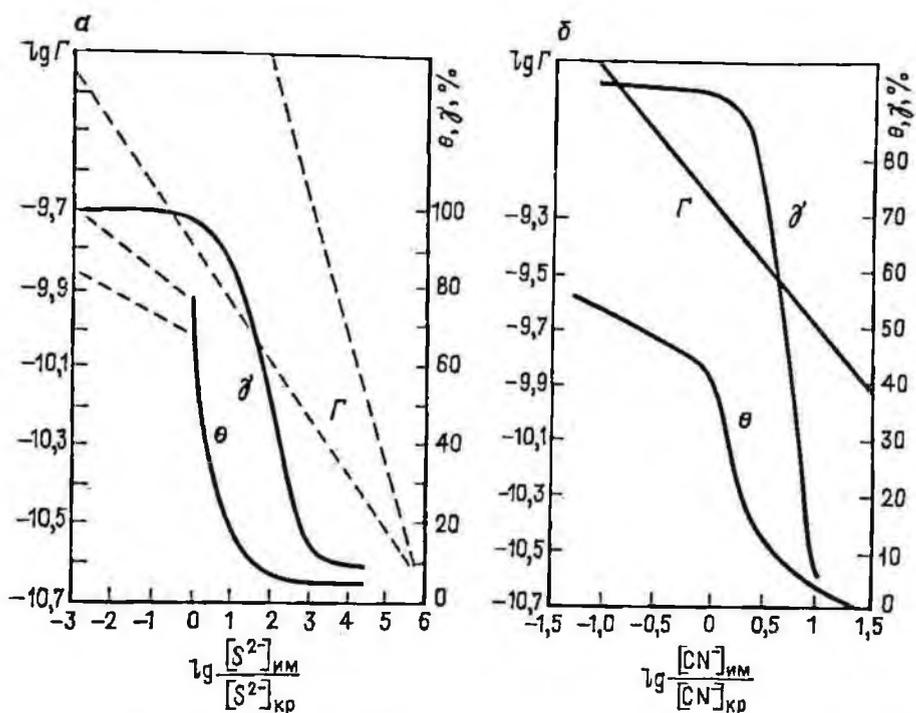


Рис. 5.11. Влияние соотношения имеющейся $[S^{2-}]_{им}$, $[CN^-]_{им}$ в растворе и критической $[S^{2-}]_{кр}$, $[CN^-]_{кр}$ концентраций сульфидных (а) и цианидных (б) ионов на плотность сорбции химически закрепившегося собирателя (Γ , моль/см²) и физически сорбированного диксантогенита (θ), а также на флотуруемость (γ) пиритов разных месторождений при различной ($5,33 \cdot 10^{-6}$ — $5,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л) концентрации бутилового ксантогената в растворе.

Подставив в последнее уравнение вместо $\lg([Fe(OH)^+][Kx^-])$ его значения, установленные ранее при определении зависимостей $[Kx^-] = f(pH)$, можно получить необходимые расчетные уравнения для каждого сульфида железа. Например, если в качестве собирателя используют бутиловый ксантогенат, то расчетные уравнения соответственно для пирита, марказита и пирротина следующие:

$$\lg[But Kx^-] = 16,05 + \lg[S^{2-}] - pH;$$

$$\lg[But Kx^-] = 15,85 + \lg[S^{2-}] - pH;$$

$$\lg[But Kx^-] = 16,85 + \lg[S^{2-}] - pH.$$

Полученные зависимости между концентрацией ионов Kx^- , H^+ и S^{2-} справедливы при любых вариантах окисления S^{2-} в приэлектродном слое сульфидов железа или объеме раствора до S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} или SO_4^{2-} . При одинаковых значениях pH и Kx^- в пульпе наиболее устойчив к подавляющему действию S^{2-} марказит, а наименее устойчив пирротин. Пирит занимает

промежуточное положение, что хорошо согласуется с практическими наблюдениями других исследователей.

Полная депрессия флотации сульфидов железа в присутствии сульфидных ионов достигается, когда $[Kx^-]$ в пульпе на 3 порядка меньше, а предотвращение сорбции собирателя на их поверхности, когда $[Kx^-]$ примерно на 6 порядков меньше необходимой для полной флотации рассматриваемых минералов (рис. 5.11, а). Полной флотации минералов соответствует интенсивное возрастание содержания диксантогенита в сорбционном слое, а полная депрессия их флотации характеризуется полным отсутствием диксантогенита на поверхности. Плотность сорбции химически закрепившегося собирателя не определяет закономерностей флотации минералов.

Необходимые количественные зависимости между концентрацией определяющих селективность процесса ионных компонентов в присутствии цианидных ионов в пульпе можно получить, используя те же теоретические предпосылки и численные значения $[Me(OH)^+] [Kx^-] = K_0$, что и при определении количественных зависимостей $[Kx^-] = f(pH)$ и $[S^{2-}] = f([Kx^-], [H^+])$.

Введение в пульпу ионов CN^- должно приводить к образованию цианидных комплексов железа и изменению $[FeOH^+]$ в приэлектродном слое сульфидов железа, например, по реакции $Fe(CN)_6^{4-} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+ + 6CN^-$; $lg K_{68} = lg ([FeOH^+] \times [H^+] [CN^-]^6 / [Fe(CN)_6^{4-}]) = -44,5$. Решая совместно последнее уравнение и уравнение (5.38), находим расчетное соотношение концентрации ионов $Fe(CN)_6^{4-}$, CN^- , H^+ и Kx^- при флотации пирита:

$$\begin{aligned} &lg ([Fe(CN)_6^{4-}] / [CN^-]^6) + 2 lg [Kx^-] + 2/7 pH = \\ &= 44,21 + 2 lg ([FeOH^+] [Kx^-]) + 1,7 lg [S_2O_3^{2-}], \end{aligned}$$

достоверность которого подтверждается экспериментально (рис. 5.11, б). Аналогичные зависимости могут быть получены и для других сульфидных минералов [21].

6. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ РЕАГЕНТОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

6.1. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) широко применяется в физике твердого тела, неорганической и органической химии, при изучении полупроводников. Работы последних лет

показали значительные возможности этого метода при исследовании минералов и процессов флотации. Как следует из названия метода, в нем используется парамагнетизм системы. Если система состоит из электронов и магнитный момент создан ими, то парамагнетизм называется электронным.

Магнетизм является преимущественно квантовомеханическим свойством, так как чисто классическая система в состоянии теплового равновесия не может обладать магнитным моментом даже при наличии внешнего магнитного поля.

Происхождение магнитного момента свободного атома связано с тремя главными условиями:

наличие спина, которым обладают все электроны;

наличие у всех электронов орбитального момента количества движения (углового момента), связанного с их движением вокруг ядра;

изменение орбитального момента при наложении внешнего магнитного поля.

Первые два обстоятельства приводят к образованию парамагнитной составляющей намагниченности, а третье — к диамагнитной составляющей. У атома с заполненными электронными оболочками спиновый и орбитальный моменты равны нулю; неравенство их нулю обычно связано с незаполненными электронными оболочками. Если определить намагниченность как магнитный момент единицы объема, то под магнитной восприимчивостью следует понимать отношение намагниченности к макроскопической напряженности магнитного поля, наводящего магнитный момент. Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью называются диамагнитными. Вещества с положительной магнитной восприимчивостью называются парамагнитными.

Электронный парамагнетизм (положительный вклад в магнитную восприимчивость) проявляют следующие классы физических объектов:

а) атомы, молекулы и дефекты решетки, у которых число электронов нечетное. Это связано с тем, что в этих случаях полный спин системы не может быть равен нулю. Примерами таких систем служат свободные атомы натрия, газообразный оксид азота NO, органические свободные радикалы, такие как трифенилметил $C(C_6H_5)_3$; F-центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов;

б) свободные атомы и ионы с незаполненной внутренней электронной оболочкой; переходные элементы; ионы, изоэлектронные с переходными элементами; редкоземельные металлы и актиниды. Примерами могут служить Mn^{2+} , Gd^{3+} , Cu^{2+} , VO^{2+} , Mo^{5+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ;

в) некоторые соединения с четным числом электронов, включая молекулы кислорода и органические бирадикалы.

Магнитный момент $\vec{\mu}$ атома или иона в свободном пространстве

$$\vec{\mu} = j\hbar\vec{J}, \quad (6.1)$$

где $\hbar\vec{J}$ — полный момент количества движения, равный сумме орбитального $\hbar\vec{L}$ и спинового $\hbar\vec{S}$ моментов количества движения; j — отношение магнитного момента к механическому (т. е. к моменту количества движения), поэтому величину j называют магнетомеханическим отношением (или гиромеханическим отношением), g — g -фактор; β — магнетон Бора.

Для систем электронов значение g определяется из соотношения

$$g\beta = -j\hbar. \quad (6.2)$$

Величину g называют g -фактором или фактором спектроскопического расщепления. Он представляет собой отношение магнитного момента системы, выраженного в магнетонах Бора β , к моменту количества движения системы, выраженному в единицах \hbar . Для электронного спина $g_e = 2,0023$; обычно допускают, что $g = 2,00$. Для свободного атома, обладающего орбитальным моментом количества движения, для g -фактора справедлива формула Ланде

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Магнетон Бора

$$\beta = eh/(2m).$$

Энергетические уровни системы в магнитном поле индукции B описываются соотношением

$$E = m_j g \beta B, \quad (6.3)$$

где m_j — азимутальное квантовое число, принимающее значение $J, J-1, \dots, -J$.

Для свободного спина (орбитальный момент отсутствует) $m_j = \pm 1/2$ и $g = 2$, поэтому

$$E = \pm \beta B. \quad (6.4)$$

Схема расщепления имеет следующий вид:

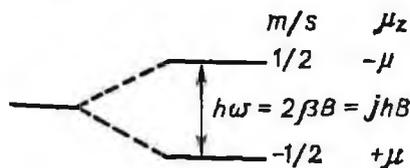


Схема расщепления энергетических уровней для одного электрона с учетом лишь спинового момента количества движения. Магнитное поле B приложено в направлении, совпадающем с положительной осью z .

Для электрона направление магнитного момента $\vec{\mu}$ противоположно направлению спина \vec{S} , поэтому $\vec{\mu} = -g\beta\vec{S}$. В низкоэнергетическом состоянии магнитный момент параллелен магнитному полю.

В магнитном поле электрон, у которого $S = 1/2$, может находиться в одном из двух энергетических состояний, соответствующих $m_s = \pm 1/2$. Если разность энергий этих двух состояний приравнять к $\hbar\omega_0$, то получим соотношение

$$\hbar\omega_0 = j\hbar B, \quad (6.5)$$

являющееся основным условием магнитного резонансного поглощения.

Экспериментальное наблюдение явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) заключается в регистрации энергии, необходимой для переворачивания электронного спина в присутствии магнитного поля. Можно заставить электрон изменить направление спина, если наложить электромагнитное поле подходящей частоты; для магнитного поля 0,3 Тл излучение с волновым числом $0,3 \text{ см}^{-1}$ (длина волны 3 см, частота 9 ГГц) лежит в микроволновой области спектра. Установка для наблюдения ЭПР состоит из магнита, обеспечивающего однородное поле порядка 0,3 Тл, источника трехсантиметровых волн (клизотрона) и детектора, регистрирующего поглощение падающего излучения.

Эксперимент позволяет получить следующую информацию.

Положение спектра. Магнитное поле, действующее на спин, может отличаться от приложенного внешнего поля, поскольку последнее индуцирует локальные поля. Условие (6.5) учитывает возможность того, что индукция локального поля полностью не совпадает с B . Измерение положения спектра позволяет определить g -фактор, а так как он зависит от электронного строения парамагнитных частиц, о нем можно сделать конкретные выводы.

Для точного определения g -фактора исследуемого парамагнитного образца очень часто используются эталонные вещества, например, дифенилпикрилгидразин (ДФПГ):

$$g = \frac{\hbar\omega}{\beta B} = \frac{6 \cdot 715,791}{0,335186 - \Delta B m},$$

где ΔB — расстояние от середины спектра ЭПР исследуемого вещества до сигнала ДФПГ, мм; m — масштаб, Тл/мм; 0,335186 — значение магнитной индукции поля для эталонного вещества ДФПГ, Тл.

Для точного определения g -фактора исследуемые спектры регистрируют не менее 5 раз и затем определяют стандартное отклонение S_g среднего результата:

$$S_g = \frac{\sqrt{(g_i - \bar{g})^2}}{n(n-1)},$$

где g_i — g -фактор единичного измерения; \bar{g} — среднее арифметическое значение g -фактора из выборочной совокупности измерений; n — число измерений. Затем устанавливают доверительный интервал δ для среднего результата:

$$\delta = S_g t_{\alpha, K} = 0,95 S_g,$$

где $t_{\alpha, K}$ — коэффициент Стьюдента.

В общем случае g -фактор зависит от ориентации молекулы, содержащей неспаренный электрон, относительно магнитного поля (вклада орбитального движения, отклонения симметрии электронного облака иона от сферической). В растворе вследствие свободного движения молекул g -фактор усредняется по всем ориентациям и является изотропным.

Для свободного электрона g -фактор $g_e = 2,0023$. В кристаллическом окружении значение g -фактора зависит от ориентации кристалла и является анизотропным.

Сверхтонкое взаимодействие. Магнитное ядро создает локальное магнитное поле, которое в зависимости от относительной ориентации ядерного спина и приложенного поля может увеличивать или уменьшать локальное поле, действующее на электронный спин.

Характеристики спектра ЭПР — число линий, их положение в магнитном поле, расстояние между ними, ширина, форма, интенсивность — определяются взаимодействием неспаренного электрона с электронами парамагнитного иона, с внутренним электрическим полем кристалла, с ядром парамагнитного иона, если оно обладает отличным от нуля спином.

Сверхтонкая структура спектра (СТС) возникает в результате взаимодействия спина свободного электрона с магнитными полями ядер в молекуле. Сигнал ЭПР расщепляется на компоненты, число которых зависит от спина ядра I :

$$N = 2I + 1.$$

Интенсивность компонент, возникающих при взаимодействии электрона с несколькими ядерными спинами, может быть подсчитана по таблице Паскаля.

Наличие сверхтонкой структуры служит удобным диагностическим признаком такого взаимодействия. Обнаруживается она у тех ионов, в соединениях которых имеются изотопы с отличным от нуля спином и значительным (обычно больше 10 %) естественным их содержанием (например, у Mn^{55} $I = 5/2$, т. е.

6 линий СТС; у Cu^{63} и Cu^{65} $I = 3/2$, т. е. 4 линии СТС; у Ag^{107} и Ag^{109} $I = 1/2$ — 2 линии СТС).

Форма спектральной линии. Форма линий зависит от характера движения радикалов, так как она определяется процессами релаксации. Различают два типа релаксации: спин-решеточную и спин-спиновую. Первая возникает из-за движения молекул радикала, приводящего к флюктуациям магнитного поля, которое действует на неспаренный электрон. Если частотный спектр этих флюктуаций имеет моду с частотой, равной частоте перехода, то из-за резонансного взаимодействия фононов может возникнуть переход. Время жизни верхнего состояния уменьшается и, в соответствии с принципом неопределенности, энергетический уровень этого состояния расширяется. Чем больше время спин-решеточной релаксации, тем уже линия.

Другой тип релаксации представляет собой спин-спиновый процесс. В жидком, но вязком растворе каждый радикал находится в специфическом магнитном окружении и имеет определенную ориентацию, поэтому все локальные поля немного отличаются. Соответственно, радикалы резонируют при несколько различных приложенных полях и спектр представляет собой совокупность расширенных линий. При увеличении подвижности молекул анизотропные взаимодействия усредняются и линии сужаются. Эффект расширения характеризуется временем спин-спиновой релаксации: чем больше это время, тем уже линия.

Спиновый гамильтониан, понятие о расчете спектров парамагнитных ионов. Взаимодействия электрона описываются спиновым гамильтонианом (спин-гамильтониан), учитывающим в общем случае энергию электронной конфигурации внутреннего электронного поля кристалла, спин-орбитальную энергию, спин-спиновое взаимодействие и энергию взаимодействия ядер с внутрикристаллическим полем.

В самом общем виде, например для комплексов меди, аксиальной симметрии гамильтониан, учитывающий зеемановское расщепление, сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядром меди в параллельной (перпендикулярной) ориентации, имеет следующий вид:

$$H = \beta (g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)) + A S_z I_z + B (I_x S_x),$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} — компоненты g -тензора, соответствующие ориентации главной электрической оси комплекса параллельно (перпендикулярно) постоянному магнитному полю напряженностью H_0 ; S_i — проекция спина; A и B — константы, определяющие расстояние между соседними компонентами сверхтонкой структуры для параллельной (перпендикулярной) ориентации электрической оси комплекса.

Четыре компоненты в спектре, расположенные со стороны низкой напряженности магнитного поля, обусловлены

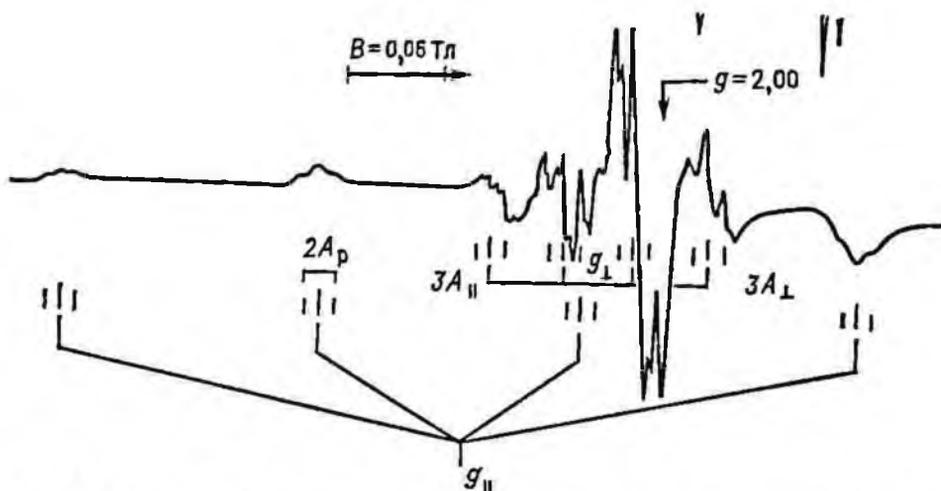


Рис. 6.1. Спектр ЭПР диэтилдитнофосфата меди с соответствующим отношением полос

сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядром меди, имеющим спин $3/2$.

Линии, принадлежащие g_{\perp} и g_{\parallel} , имеют слабо выраженные СТС, по которым вычислены константы сверхтонкого взаимодействия A_{\perp} и A_{\parallel} (рис. 6.1). Из расщепления линии при g_{\parallel} (см. рис. 6.1), обусловленного сверхтонким взаимодействием с протоном, можно рассчитать константу A_p сверхтонкого взаимодействия.

Детальное изложение экспериментальных и методических аспектов измерений методом ЭПР можно найти в ряде книг [29].

Для обнаружения резонансного поглощения в системе, содержащей неспаренные электроны, применяют спектрометры ЭПР. Одна из главных частей спектрометра ЭПР — резонатор, в который помещают образец. Микроволновая энергия вводится в резонатор и выводится из него через небольшое отверстие — отверстие связи. Поглощаемая энергия детектируется в виде сигнала, который и представляет собой спектр ЭПР.

Вычисление параметров спин-гамильтониана и является результатом обработки спектров ЭПР.

Магнитная индукция поля при работе с цилиндрическим резонатором может изменяться в пределах от 0 до 0,5 Тл. Чувствительность составляет 10^{-11} грамм-моля по дифенилпикрилгидразину, разрешающая способность — около $2 \cdot 10^{-5}$ Тл. Для калибровки развертки магнитного поля используют оксид магния с изоморфной примесью ионов Mn^{2+} . Образец дает 6 линий с g -фактором, близким к 2,0023 и расстоянием между линиями около $8,7 \cdot 10^{-3}$ Тл.

Измерение интенсивности спектров ЭПР. Во многих аналитических приложениях необходимо знать количество парамагнитных веществ, дающих наблюдаемый сигнал ЭПР. Часто бывает необходимо установить относительную интенсивность различных линий спектра. Для определения числа парамагнитных центров в качестве стандарта используют вещества с определенной концентрацией и с абсолютным количеством спинов.

Количественное определение вещества с помощью ЭПР сводится к установлению интенсивности резонансных линий и сравнению их с калибровочным графиком. Площадь под кривой поглощения сравнивают с площадью под эталонным сигналом (с известным числом парамагнитных центров). Интегральная интенсивность, или просто интенсивность, спектра ЭПР пропорциональна числу парамагнитных частиц, если не изменяются форма линии, ее ширина и характеристики спектрометра (добротность резонатора, положение образца в резонаторе) остаются постоянными в течение всего опыта.

Если эталонный и исследуемый образцы дают сигналы с одинаковыми значениями g -фактора и условия регистрации спектра одинаковы, то число N парамагнитных частиц

$$N = N_{\text{эт}} (I_1/I_{\text{эт}}) (S_{\text{обр}}/S_{\text{эт}}),$$

где $N_{\text{эт}}$ — число парамагнитных частиц в эталонном образце; I_1 , $I_{\text{эт}}$ — интенсивность кривой поглощения соответственно образца и эталона; $S_{\text{обр}}$, $S_{\text{эт}}$ — площадь под кривой поглощения соответственно образца и эталона.

Исследуемые с помощью ЭПР проблемы. Две основные области применения ЭПР в технологической минералогии определяются существованием в природных кристаллах двух типов парамагнитных центров: примесей парамагнитных ионов и электронно-дырочных центров. Примеси парамагнитных ионов — это ионы с незаполненными д- и f-оболочками.

Электронно-дырочные центры широко распространены в природных минералах. Практически во всех кристаллах с помощью облучения могут быть получены электронно-дырочные центры. Они представляют собой стабилизированные в диамагнитной матрице свободные радикалы, дефекты, захватившие электрон или дырку.

По значению g -фактора можно прежде всего различить электронные и дырочные центры: в первых g -фактор близок к значению для свободного электрона (2,0023) или меньше его; во вторых он больше.

Изучено влияние различных физико-химических воздействий (измельчение, ультрафиолетовое и гамма-облучение) на изменение концентрации электронных и дырочных центров в минера-

лах. Электронные центры способствуют гидрофобизации минералов катионными реагентами, а дырочные — анионными.

Установить природу парамагнитного центра в минерале довольно сложно, для этого требуются определенные навыки и знания, хотя подготовка минералов к исследованию проста — поместить образец в резонатор прибора.

В монографии А. С. Марфунина (1975 г.) систематизированы электронно-дырочные центры в минералах, даны их характеристики.

Изучение строения соединений парамагнитных ионов с собирателями методом ЭПР имеет важное значение для направленного синтеза флотационных реагентов. Это связано с возможностью синтеза флотационных реагентов. Это связано с возможностью определения данным методом степени ковалентности (ионности) связей металл — лиганд по делокализации спиновой плотности с комплексообразователя на атомы ближайшего окружения.

При изучении процессов комплексообразования флотационных реагентов с катионами переходных металлов в растворах и на поверхности минералов устанавливают основные параметры спектров ЭПР комплексов, продуктов десорбции с поверхности минералов, предварительно обработанных реагентами.

Полученные комплексы растворяют в органических неполярных растворителях (толуол, хлороформ) и регистрируют спектр ЭПР при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В стеклах или магниторазбавленных твердых образцах вследствие ориентации парамагнитных частиц в различных направлениях по отношению к внешнему магнитному полю в зависимости от типа симметрии молекулы комплекса g -фактор может принимать три главных значения — g_x, g_y, g_z (ромбическая симметрия или ниже) — или два — g_{\perp}, g_{\parallel} (аксиальная симметрия), если магнитные свойства комплекса вдоль молекулярных осей x и y неотличимы, т. е. $g_x = g_y$.

Экспериментальные значения g -факторов определяют после нахождения напряженности магнитного поля, на которую приходится центр данной ориентации спектра.

Полученные данные используют для оценки ионности-ковалентности, распределения электронной плотности, делокализации электрона в комплексе, валентности, координации, а также для детальной характеристики химической связи [30].

Разработка синтеза спин-меченых аналогов флотационных реагентов и способа введения их в исследуемые системы позволила использовать стабильные радикалы в качестве спиновых меток для изучения взаимодействия реагентов с поверхностью минералов. Спин-меченые реагенты служат своеобразными молекулярными датчиками, чутко регистрирующими малейшие изменения в физическом и химическом состоянии исследуемых

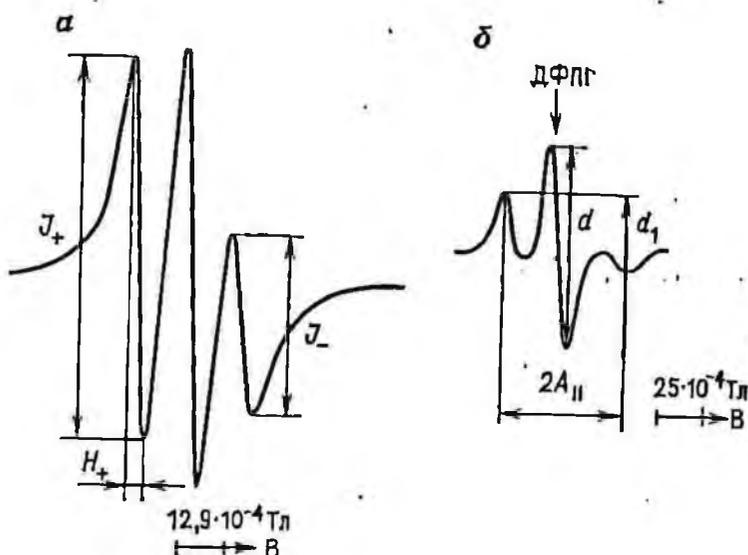


Рис. 6.2. Спектры ЭПР спин-меченого барита при комнатной температуре (а) и температуре жидкого азота (б)

систем. Радикалы успешно применяют при изучении процессов сорбции и формы закрепления реагентов, для оценки расстояния между радикалами в сорбционном слое и подвижности спиновой метки, расположенной в местах активных центров минералов.

Сорбцию спин-меченого собирателя определяют по интенсивности спектров ЭПР метки, сорбированной на поверхности несльфидных минералов, или по изменению амплитуды спектров ЭПР продуктов, десорбированных с поверхности сульфидных (несульфидных) минералов органическими растворителями, предварительно обработанных иминоксилксантогенатом или спинмеченой жирной кислотой.

Навеску (0,2—0,5 г) минералов обрабатывают растворами различной концентрации спин-меченых флотационных реагентов (10—200 мг/л), перемешивания при $T:Ж = 1:20$ в течение 5—10 мин. Затем жидкую фазу отделяют от твердой фильтрованием через бумажный фильтр (красная лента). Осадок высушивают на воздухе и переносят в ампулу (диаметр 6 мм), которую помещают в резонатор радиоспектрометра, и регистрируют спектр ЭПР. Полученный спектр сравнивают с калибровочным графиком и определяют количество спин-меченого реагента на поверхности минерала. Для построения калибровочного графика используют несколько навесок минерала (не менее 5 по 0,2 г) с точно введенным путем пропитки количеством радикала.

Аналогичным образом определяют количество радикала в продуктах десорбции.

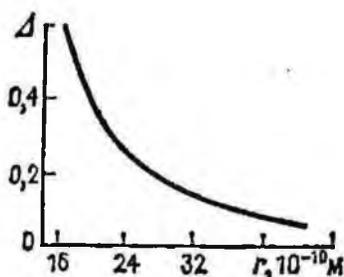


Рис. 6.3. Зависимость параметра Δ от среднего расстояния \bar{r} между парамагнитными центрами нитроксильных радикалов в замороженных при 77 К матрицах

Форму сорбированных реагентов определяют известными методами, удаляя их различными селективными растворителями (дистиллированная вода 25 мл; хлороформ — 4 раза по 3 мл; тетраэтилтиурамдисульфид в хлороформе). Установлению формы закрепления реагента способствует различие спектров ЭПР иминоксилксантогената (триплет) и иминоксилдиксантогенида (квинтет).

Время τ корреляции и частоту ν вращения спиновых меток на поверхности минералов рассчитывают в соответствии со спектрами ЭПР по формулам [31, 32]:

$$\tau = 6,65 \cdot 10^{-10} \Delta H (\sqrt{J_+/J_-} - 1); \quad \nu = 1/\tau,$$

где ΔH — ширина низкопольной компоненты спектра; J_+ , J_- — амплитуда соответственно низко- и высокопольной компонент спектра.

На частоту вращения сорбированных реагентов влияют концентрация реагентов, природа взаимодействия реагентов с поверхностью минералов, температура и т. д.

Частота вращения метки иминоксилдиксантогенида, сорбированного на поверхности халькопирита и молибденита, заторможена ($\nu = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) по сравнению с частотой вращения его в бутиловом диксантогениде ($\nu = 2,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$) и диксантогениде, сорбированном на поверхности пирита и кварца ($\nu = 2,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$). Постоянство частоты вращения иминоксильного радикала в диксантогениде связано с отсутствием химической связи диксантогенида с решеткой указанных минералов.

Расстояние между радикалами рассчитывают следующим образом. При температуре жидкого азота ($T = 77 \text{ К}$) регистрируют спектр ЭПР исследуемого радикала в толуоле (концентрация до 10^{-3} моль/л) и устанавливают константу A_{\parallel} сверхтонкого взаимодействия (рис. 6.2).

Затем определяют значение эмпирического параметра — отношение суммарной интенсивности d_1 крайних компонент спектра к интенсивности d центральной компоненты:

$$(d_1/d)_0 = 1,76 - 0,036A_{\parallel}.$$

По экспериментальному спектру ЭПР минерала, предварительно обработанного спин-меченым реагентом, снятому также

при $T = 77$ К, определяют значение эмпирического параметра d_1/d . Затем определяют разность Δ полученных параметров:

$$\Delta = d_1/d - (d_1/d)_0.$$

По графику (рис. 6.3) определяют расстояние между парамагнитными центрами радикалов, которое изменяется в пределах $(16 \div 40) \cdot 10^{-10}$ м в зависимости от расхода спин-меченого реагента.

6.2. Рентгеноэлектронная спектроскопия

Рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС), или электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), — метод исследования строения вещества, основанный на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения, позволяющий определять энергию электронных уровней по изменению кинетической энергии фотоэлектронов.

А. Эйнштейн вывел уравнение для фотоэффекта

$$h\nu = E_{св} + E_{кин},$$

где $h\nu$ — энергия кванта; $E_{св}$ — энергия связи или ионизации валентного или внутреннего электрона в веществе; $E_{кин}$ — кинетическая энергия электрона после фотоионизации.

Зная $h\nu$ и $E_{кин}$, легко рассчитать $E_{св}$, которая является чувствительной характеристикой химической связи в соединении. Каждый химический элемент имеет свой специфический набор значений $E_{св}$ для внутренних электронов, по которым можно судить об элементном составе образца.

Погрешность определения $E_{св}$ для твердых тел составляет 0,1 эВ, ширина полос рентгеноэлектронного спектра 1—2 эВ. Кинетическую энергию внутреннего или валентного электрона измеряют в специальных рентгеновских фотоэлектронных спектрометрах.

Более детальные сведения о рентгеноэлектронной спектроскопии приведены в работе [33].

Методом РЭС можно изучать атомы всех элементов, кроме водорода и гелия, в любом агрегатном состоянии.

Эксперименты обычно проводят с твердыми веществами, которые помещают в камеру спектрометра с помощью двусторонней липкой ленты. Минимальная масса элемента в образце, которую можно исследовать, составляют около 10^{-5} г.

Предел обнаружения элемента достигает 10^{-7} и даже 10^{-9} г. Обычно масса образца 10—100 мг.

Основное требование к образцу используемого вещества — оно не должно разлагаться в вакууме 10^{-2} — 10^{-7} Па и под воздействием рентгеновского излучения.

В качестве источника излучения в РЭС обычно используют

рентгеновскую трубку с магниевым ($h\nu = 1254$ эВ) или алюминиевым ($h\nu = 1486$ эВ) анодом. Анализатор служит для определения кинетической энергии электронов и их фокусировки. Процедура снятия спектров заключается в следующем. На образец накладывают замедляющее электростатическое поле, препятствующее выходу электронов из образца. Анализатор электростатического типа представляет собой сферический конденсатор, причем напряжение между обкладками конденсатора выбирается таким, что пройти между ними и попасть в детектор могут только фотоэлектроны, имеющие заданное значение $E_{кин}$.

Образец, анализатор и детектор помещаются в высоковакуумную камеру, чтобы избежать взаимодействия фотоэлектронов с молекулами газа. В детектор попадают только фотоэлектроны, возникшие в самом поверхностном слое толщиной $(2 \div 4) \cdot 10^{-9}$ м образца, поскольку они не успевают отдать кинетическую энергию другим электронам и атомам в образце.

Таким образом, рентгеноэлектронные спектры получаются от атомов поверхностного слоя. Это обстоятельство очень важно, так как состав поверхности вследствие различных факторов может отличаться (особенно для сульфидных минералов) от состава образца в объеме.

Интенсивность полос рентгеноэлектронного спектра пропорциональна содержанию соответствующего элемента в веществе, что позволило разработать метод количественного анализа гомогенных поверхностных пленок толщиной до 10^{-9} м с пределом обнаружения 0,1—1 % и относительным стандартным отклонением 0,01—0,1.

Для определения концентрации элементов на глубине, значительно больше $(2 \div 4) \cdot 10^{-9}$ м, необходимо последовательно удалять верхние слои образца и проводить количественный анализ по мере обнажения более глубоких слоев.

Спектры исследуемых элементов обозначают следующим образом: сначала приводят химический символ элемента, затем — уровень, с которого удален электрон, с квантовым числом в нижнем индексе, например $Cu 2p_{3/2}$.

Данным методом были исследованы комплексы металлов с сульфгидрильными собирателями, порошки сфалерита, галенита, антимонита, сплавы золота и серебра, а также продукты десорбции соединений сульфгидрильных собирателей с катионами решетки минерала. Для изучения образцов определяли энергию связи элементов, для количественного определения содержания — интенсивность линий рентгеноэлектронных спектров. Рентгеноэлектронные линии калибровали относительно пика $C1s$ ($E_{св} = 285$ эВ).

Характер связи металл — лиганд имеет важное значение для создания и синтеза новых перспективных реагентов с заранее

Рис. 6.4. Форма линии $\text{Cu } 2p_{3/2}$:

1—4—сфалерит с примесью меди (1, 2) и без нее (3, 4) после обработки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1, 3) и диэтилдитиокарбаматом натрия (2, 4); 5 — Cu_2S ; 6 — CuS ; 7 — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

заданными свойствами, предназначенных для флотации руд цветных металлов.

В. И. Нефедовым проведено рентгеноэлектронное исследование для определения связи металл—лиганд в диамилдитиокарбаматах, дибутилдитиофосфатах и дибутилмоноотиофосфатах металлов. Более низкие значения $S 2p$ наблюдаются для соединений Cd и Pb в дитиокарбаматах. В хелатах остальных металлов значение $S 2p$ заметно выше. Также обнаружено, что большой величине, обратной ионному радиусу металла, соответствует более высокое значение $S 2p$, следовательно, в комплексах Cd , Pb и Bi характер связи металл—лиганд более ионный.

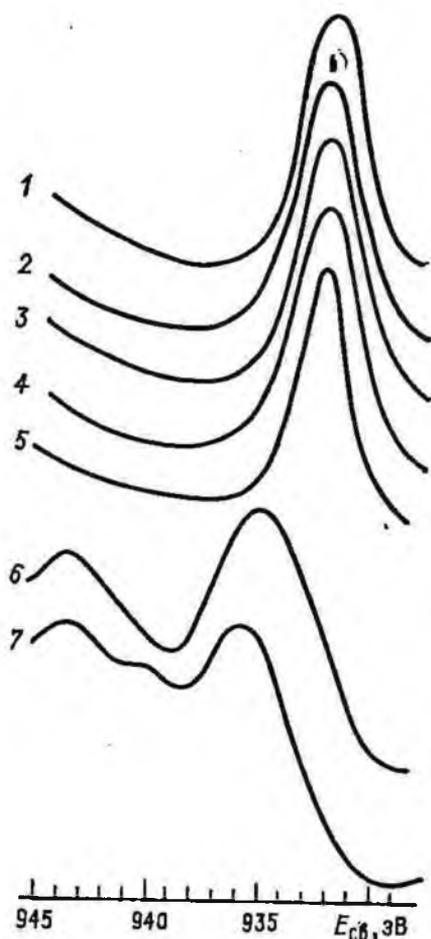
Перенос электронов с металла на лиганд распространяется на ряд атомов лиганда, а не только на атомы, непосредственно связанные с металлом, — $s(0)$.

Так, энергия линии азота $N 1s$ составляет для Pb 400 эВ, а для Zn 400,5 эВ.

В качестве примеров исследования состава поверхности минералов рассмотрим изменение элементного состава поверхности основных сульфидных минералов до и после их обработки реагентами.

Сфалерит. Исследован сфалерит ZnS с примесью меди, железа и свинца. На поверхности сфалерита обнаружены спектры линий с энергией связи, эВ: 1022 $\text{Zn } 2p_{3/2}$; 139,4 $\text{Pb } 4_{7/2}$; 414,2 $\text{Pb } 4d_{5/2}$; 932,5 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (рис. 6.4); 712,2 $\text{Fe } 2p_{3/2}$; 56,1 $\text{Fe } 3p$; 165 $S 2p$. Исходя из значений энергии связи, можно констатировать, что на поверхности часть (до 18 %) сульфидной серы ($E_{\text{св}} = 162,6$ эВ) находится в виде SO_4^{2-} ($E_{\text{св}} \approx 169$ эВ), медь присутствует в виде $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Cu}_2\text{O})$. Свинец частично гидролизован и находится в виде PbS , PbSO_4 и $\text{Pb}(\text{OH})_2$, (PbO) , а железо присутствует в виде оксидов $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ и FeSO_4 .

После активации ZnS сульфатом меди (100 мг/л) на поверхности увеличивается концентрация ионов меди и серы по отношению к цинку соответ-



ственно на 25—32 и 33 %. Увеличивается также относительная концентрация железа и свинца. В результате окисления количество ионов SO_4^{2-} увеличивается, о чем свидетельствует рост интенсивности линии S 2p (169 эВ).

Интенсивность линии Cu 2p_{3/2} с энергией 932,3 эВ на поверхности сфалерита после активации сульфатом меди возрастает, что свидетельствует об образовании Cu_2S .

Содержание железа в ZnS существенным образом влияет на содержание Cu_2S и SO_4^{2-} на поверхности: с увеличением содержания Fe в ZnS содержание Cu_2S увеличивается, а SO_4^{2-} уменьшается.

Исследования методом РЭС показали, что на поверхности сфалерита при его обработке сульфатом меди, а также халькопиритом в пульпе в начальный период времени помимо Cu_2S образуется и CuS (см. рис. 6.4).

После обработки ZnS собирателем *o*-бутил-метилтиокарбаматом (БТК) $C_4H_9OCSNHCH_3$ (20 мг/л) наблюдается увеличение концентрации серы (линия S 2p) по сравнению со значением для исходной поверхности. На поверхности ZnS наблюдается также линия N 1s с энергией связи 400,1 эВ, что указывает на сорбцию БТК. Отношение концентрации меди, свинца, железа к цинку также увеличивается на поверхности сфалерита после обработки БТК, и это служит доказательством образования соединений металлов (особенно меди) с сульфгидрильным собирателем.

Галенит. На поверхности галенита PbS после обработки бихроматом калия обнаружены линии Cr 2p_{3/2} (577,4 эВ), S 2p (S^{2-} — 161,4 эВ; SO_4^{2-} — 168 эВ) и Pb 4f_{7/2} (138,5 эВ). На основании полученных данных можно сделать вывод, что на поверхности PbS образуются $Pb(OH)_2(PbO)$ и Cr_2O_3 . Соединения $PbCrO_4$ на поверхности PbS не обнаружено, хотя образование хромата в этом случае часто предполагается. На поверхности PbS за счет окисления обнаружен также ион SO_4^{2-} , его концентрация составляет около 20 % концентрации серы.

Антимонит. На поверхности исходного антимонита Sb_2S_3 обнаружены линии Sb 3d_{3/2} (539,1 эВ) и S 2p (162,9 эВ). На поверхности антимонита после активации $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ дополнительно обнаружены линии Pb 4f_{7/2} (138,3 эВ); Zn 2p_{3/2} (1022,4 эВ); Cu 2p_{3/2} (932,5 эВ). Наблюдается увеличение сорбции свинца, меди и цинка на поверхности антимонита при повышении их концентрации, что приводит к уменьшению отношения Sb/Me. При предварительной обработке поверхности антимонита растворами $CuSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ (10 мг/л); а также $ZnSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ (5 мг/л) отношение Sb к металлам составило соответственно: Sb/Cu = 5,7 и Sb/Pb = 9,16; Sb/Zn = 46,26 и Sb/Pb = 16,87.

Хотя сорбция меди значительная по сравнению со свинцом при одном и том же расходе катионов металлов (10 мг/л), однако флотация антимонита одинакова (выход соответственно 81 и 81,2 %). По данным анализа рентгеноэлектронных линий можно утверждать, что на поверхности антимонита при его обработке $CuSO_4$ образуется халькозин Cu_2S , при обработке $Pb(NO_3)_2$ — PbS , $Pb(OH)_2$, PbO .

Сплав Au-Ag. На поверхности сплава обнаружены линии Au 4f и Ag 3d. С увеличением содержания в сплаве серебра интенсивность линий Ag 3d возрастает. После обработки сплава бутилксантогенатом калия на поверхности обнаружена линия S 2p. При концентрации бутилксантогената калия 20 мг/л и содержании атомов серебра в сплаве 43 % отношение концентрации S/Au равно 0,5, что приблизительно соответствует одному монослою. Полученные данные указывают на химический характер сорбции реагента.

Интересно отметить тот факт, что отношение концентрации серебра к золоту для частиц природного золота значительно зависит от типа месторождения — рудное или россыпное золото, причем для рудного золота имеет большее значение из какой зоны оно взято — окисления или нет.

6.3. Гамма-резонансная спектроскопия

Гамма-резонансная (ГР) спектроскопия — метод изучения взаимодействия ядра с электрическими и магнитными полями, создаваемыми его окружением на основе эффекта испускания или поглощения гамма-квантов атомными ядрами, не сопровождающееся испусканием или поглощением фононов. Открыт немецким физиком Рудольфом Мессбауэром в 1958 г. Энергия таких взаимодействий не менее 10^{-4} эВ, однако сверхтонкая структура мессбауэровской линии легко разрешается из-за малой естественной ширины линии. Для этого источнику γ -излучения сообщается скорость v (относительно поглотителя), при этом энергия γ -кванта меняется на величину $\Delta E = E_0 v/c$ (где E_0 — энергия γ -перехода, c — скорость света). Скорость v в интервале всего 0,1—1 см/с уже приводит к смещению линии на расстояние порядка ее естественной ширины.

Мессбауэровские спектрометры измеряют зависимость резонансного поглощения гамма-квантов от скорости источника v . Минимум пропускания и, соответственно, максимум поглощения гамма-квантов образцом компенсируется доплеровским сдвигом. Положение линии поглощения обычно указывается в миллиметрах в секунду.

Для измерения мессбауэровских спектров используют установки, состоящие из: источника излучения; системы, обеспечивающей движение источника относительно образца; детектора, регистрирующего прошедшее через образец излучение и многоканального анализатора для определения числа импульсов гамма-квантов, регистрируемых детектором в определенном скоростном интервале.

Основными параметрами ГР спектров являются: изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление Δ , магнитная сверхтонкая структура. Кроме того, спектры характеризуются: относительной площадью под кривой поглощения (пропорциональной числу резонансных ядер); шириной компонент спектра на их полувысоте; соотношением амплитуд компонент спектра, характеризующими анизотропность исследуемого образца.

Изомерный сдвиг (ИС) наблюдается, если источник и поглотитель химически не тождественны, в виде смещения центра ГР-спектра в сторону от нулевого значения скорости (рис. 6.5, а, б). ИС обусловлен электростатическим взаимодействием объемного заряда ядра с атомными электронами (в основном с s -электронами). Изомерный сдвиг является относительной мерой полной s -электронной плотности на ядре в данном соединении. По значению ИС можно установить валентность элемента в исследуемом объекте, заселенность валентных s -состояний, степень ковалентности химической связи.

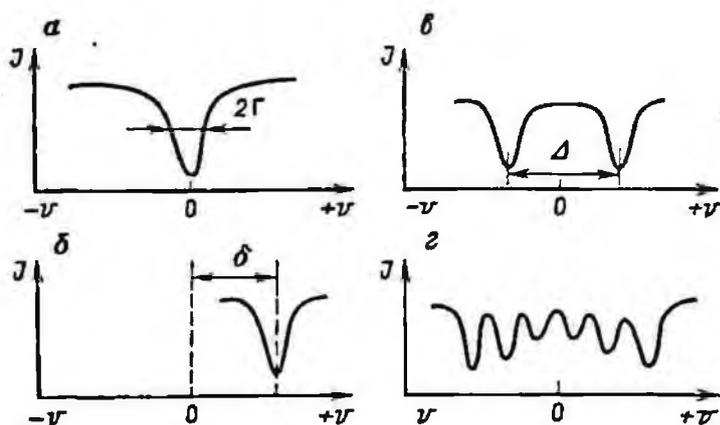


Рис. 6.5. Схемы основных параметров мессбауэровской спектроскопии

Квадрупольное расщепление возникает вследствие взаимодействия ядерного квадрупольного момента с градиентом электрического поля в области ядра. Если спин ядра $J > 1/2$, то это взаимодействие приводит к расщеплению ядерного энергетического уровня на подуровни, и в мессбауэровском спектре возникает несколько линий резонансного поглощения (рис. 6.5, в). Значение квадрупольного расщепления Δ указывает на спиновое состояние, состояние окисления и степень искажения координационного полиэдра и связано с плотностью p - и d -электронов.

Магнитная сверхтонкая структура возникает вследствие взаимодействия магнитного дипольного момента ядра магнитоупорядоченных соединений с локальным магнитным полем на ядре, создаваемым собственными электронами атома.

Магнитное дипольное взаимодействие приводит к расщеплению основного и возбужденного состояний ядра, в результате чего в спектре поглощения появляется несколько линий, число которых соответствует числу возможных гамма-переходов между магнитными подуровнями (рис. 6.5, г). По расстоянию между компонентами магнитной сверхтонкой структуры можно определить напряженность магнитного поля, действующего на ядро в твердом теле.

Исследуемый образец помещается в кювету из оргстекла и облучается источником Co^{57} . ГР спектры рассчитывают после установления номера канала регистрации гамма квантов при нулевой скорости движения образца и определения развертки между двумя соседними каналами.

Цену деления канала (масштаб развертки) определяют делением величины $1,702 \text{ мм/с}$, которая представляет собой измеренное с большой точностью, например, методом инфракрасной спектроскопии, расстояние между линиями квадрупольного дуб-

лета нитропруссиды натрия (НПН) на число каналов между этими линиями в данном конкретном спектрометре.

Для исследуемого образца сначала определяют номер канала центра тяжести спектра, затем вычисляют число каналов между центром НПН и центром тяжести образца, умножают его на установленный масштаб развертки и таким образом определяют изомерный сдвиг.

Исследование ГР спектров минералов железа позволило установить, что большая ковалентность сульфидов по сравнению с оксидами приводит к уменьшению плотности s -электронов на ядре железа и тем самым к уменьшению изомерного сдвига.

Изомерный сдвиг δ составляет (относительно нитропруссиды натрия), мм/с: в сульфидах Fe^{2+} 0,57—1,37, Fe^{3+} 0,51—0,67; в оксидах и силикатах Fe^{2+} 1,17—1,77, Fe^{3+} 0,52—0,97.

Метод ГРС с успехом можно применять при изучении флотации как железистых минералов, так и минералов, не содержащих железа.

Наряду с уже ставшей традиционной абсорбционной гамма-резонансной спектроскопией изучение процессов взаимодействия минерального сырья с собирателями и другими реагентами очень перспективным представляется метод конверсионной гамма-резонансной спектроскопии. Приготовление образцов для исследований ГР-методом обычно связано с обработкой железистых минералов соответствующими собирателями с последующей десорбцией продуктов реакции селективными растворителями и регистрацией ГР-спектров этих продуктов. Недостатком такой методики является разрушение поверхностного слоя, образовавшегося при взаимодействии минерала с реагентом.

Регистрация вторичных частиц (рентгеновских квантов, электронов конверсии), сопровождающих распад возбужденного состояния ядра после резонансного поглощения гамма-кванта, позволяет изучать поверхности твердых тел. Например, при детектировании конверсионных электронов, образовавшихся в приповерхностных слоях при взаимодействии резонансного гамма-излучения с образцом возможно исследование поверхностных слоев толщиной до 10^{-7} м.

Метод ГРС самый совершенный в идентификации природы соединений, образующихся по поверхности железистых минералов при обработке их реагентами.

К настоящему времени исследованы ГР спектры ксантогенатов, дитиофосфатов и дитиокарбаматов Fe^{3+} (табл. 6.1). Подтверждена возможность образования на поверхности пирита соединений сульфгидрильных собирателей (рис. 6.6).

Методом конверсионной ГРС показано, что кроме комплексов дитиокарбаматов железа на поверхности пирита образуется еще одно соединение дитиокарбамата с поверхностью минерала.

Таблица 6.1

Параметры ГР спектров некоторых индивидуальных соединений Fe^{3+}

Соединение железа	δ , мм/с *	Δ , мм/с	T, К
Этиловый ксантогенат	0,75	—	78
	0,68	—	203
Бутиловый ксантогенат	0,72	1,02	80
Изопропиловый ксантогенат	0,74	0,73	80
	0,69	0,64	203
	0,64	0,73	298
Диизопропилдитиофосфат железа	0,83	0,76	298
		0,83	
Диэтилдитиокарбамат железа	0,73	0,55	80
	0,65	0,24	298

* Относительно нитропрусида натрия.

Наряду с качественной характеристикой поверхностных соединений можно проводить и количественную оценку происходящих процессов. Для этого регистрируется изменение относительной площади спектральной линии поглощения (S_0), величина которой пропорциональна количеству резонансных ядер железа.

Ядерный квадрупольный резонанс. Эффект ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) обусловлен взаимодействием сферически несимметричного ядра атома с неоднородным электрическим полем окружающих его электронов [34].

Частота, на которой наблюдается сигнал ядерного квадрупольного резонанса, определяется квадрупольным электрическим моментом ядра eQ и градиентом кристаллического поля Q у ядра, обусловленного распределением атомов в молекуле. Здесь $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл — элементарный заряд, а величина Q , которую обычно и называют квадрупольным моментом ядра, — множитель, имеющий размерность площади. По порядку значения величина Q сопоставима с площадью поперечного сечения ядра; она измеряется обычно в единицах 10^{-28} м² — барнах. Электрический квадрупольный момент ядер, вытянутых в направлении момента импульса, положителен, сплюснутый — отрицателен.

Наличие у ядра квадрупольного момента указывает на отклонение распределения от сферического, т. е. ядро представляется при этом не в форме шара, а как эллипсоид вращения, вытянутый или сплюснутый. Квадруполь можно представить в виде двух диполей с фиксированной относительно друг друга конфигурацией.

Основные параметры ЯКР: константа квадрупольного взаимодействия eQq и параметр асимметрии η , описывающий откло-

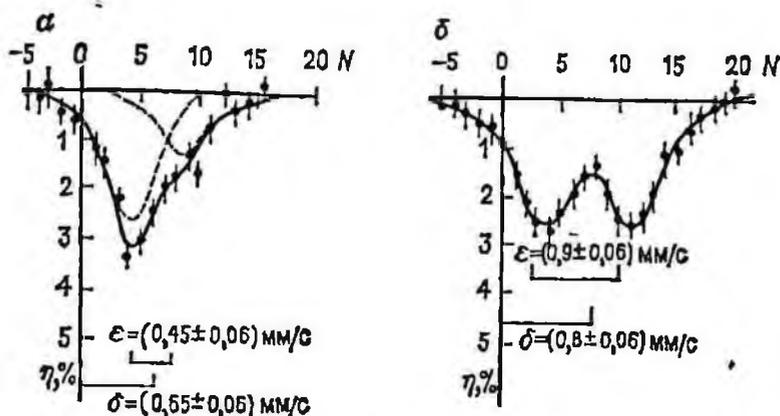


Рис. 6.6. Мессбауэровские спектры железа:

α — дитвокарбамат Fe^{3+} ; β — соединение, десорбированное с поверхности пирротина; N — номер канала; η — эффект Мессбауэра, %; ϵ — энергия мессбауэровского перехода; δ — изомерный сдвиг мессбауэровской линии

нение симметрии кристаллического поля от аксиальной. Аксиальная симметрия градиента электрического поля наблюдается при равенстве градиента по осям xx — yy .

Энергия E_m различных квадрупольных состояний в аксиально симметричном поле

$$E_m = \frac{eQqI_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)],$$

где m — ядерное магнитное квантовое число; I — квантовое число ядерного спина. При ядерном спине $I = 7/2$ число m может принимать восемь значений $\pm 7/2$, $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$, дающие три чисто квадрупольных перехода.

Для ядра со спином $I = 3/2$ в аксиально симметричном поле из экспериментальной частоты поглощения ЯКР можно непосредственно вычислить eQq (МГц):

$$eQq = 2\Delta E.$$

Для данного случая квадрупольное взаимодействие равно удвоенной частоте ЯКР-перехода.

Аналогично можно найти соотношение между частотой перехода и eQq (некоторые авторы используют величину e^2Qq) для других ядер с иными значениями I в аксиально симметричных полях.

Если при исследовании спектров обнаруживаются отклонения от таких предсказанных частот, то это относят за счет отклонения от сферической симметрии в образце. Подобные отклонения могут служить мерой асимметрии:

$$\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}.$$

Энергии квадрупольных уровней были вычислены в зависимости от η для различных спинов ядра. Имеются специальные таблицы, позволяющие вычислять η и eQq по спектральным данным для ядер с $I = 5/2, 1/2$ и $9/2$. С помощью этих таблиц можно находить константы квадрупольного взаимодействия, зная из эксперимента хотя бы по одной частоте ЯКР разных изотопов одного и того же вещества с разными спинами.

Хорошо изученными в ЯКР-спектроскопии соединений оказались ядра трех элементов: мышьяка, сурьмы, висмута:

As⁷⁵ (100 %), $I = 3/2$, $eQ = +0,3$;

Sb¹²¹ (57,25 %), $I = 5/2$, $eQ = -1,3$;

Sb¹²³ (42,75 %), $I = 7/2$, $eQ = -1,8$;

Bi²⁰⁹ (100 %), $I = 9/2$, $eQ = -0,4$.

Квадрупольный момент ядра для каждого данного изотопа постоянен. Отрицательный знак указывает на то, что распределение заряда сплющено относительно оси спина.

К веществу предъявляются следующие требования: должен наблюдаться градиент кристаллического поля; достаточно высокая естественная концентрация ядра — не менее 3—10 %; небольшое содержание парамагнитных примесей (ионы Cu⁺ с заполненной $3d^{10}$ -оболочкой дают сигнал ЯКР, тогда как парамагнитные ионы Cu²⁺ с $3d^9$ -оболочкой не исследуются этим методом).

Образцы могут представлять собой порошки; размер образцов около 0,2—2 см³. В опытах по ЯКР используется излучение в радиочастотной области для того, чтобы вызвать переходы между различными ориентациями квадрупольного ядра в асимметричном поле. Условия квадрупольного резонанса можно достигнуть только изменением частоты. При этом для одного изотопа в разных кристаллах резонансная частота может отличаться на десятки и даже сотни мегагерц, поэтому радиочастотный генератор перестраивают в диапазоне от 2 до 1000 МГц.

Существуют стационарные и импульсные методы наблюдения сигналов ЯКР. В первых радиочастотное поле передается в непрерывном режиме, во вторых — короткими интенсивными импульсами. Для исследования соединений наиболее эффективны импульсные методы, особенно спинового эха.

Изменение константы квадрупольного расщепления ЯКР связано с изменением степени ионности связи. Так, с увеличением ковалентности уменьшается значение eQq в рядах:

As₂O₃ (220 МГц) — As₂S₃ (143 МГц) — As₂Se₃ (118 МГц) — As₂Te₃ (88 МГц);

Sb₂O₃ (541 МГц) — Sb₂S₃ (318 МГц) — Sb₂Se₃ (272 МГц);

Bi₂O₃ (557 МГц, $\eta = 10\%$) — Bi₂S₃ (340 МГц; $\eta = 1,7\%$).

Смешение s -орбиталей с p -орбиталью понижает градиент поля вследствие того, что s -орбиталь сферически симметрична.

В ковалентной молекуле вклад d -орбитали в связь также уменьшает градиент поля.

Дополнительные сведения получают измерением времени τ_1 спин-решеточной релаксации и времени τ_2 спин-спиновой релаксации, особенно легко определяемых импульсными методами, а также ширины линий, зависящей от содержания парамагнитных примесей и дефектов.

При эксперименте значение τ_2 определяют из зависимости:

$$A = A_0 \exp(-\Delta\tau^2/\tau_2^2).$$

где A , A_0 — амплитуда сигнала отклика соответственно в момент времени t и при $-t = 0$; $\Delta\tau$ — интервал времени между двумя зондирующими импульсами.

Для исследования взаимодействия антимонита с реагентами навеску минерала (0,5—5 г) обрабатывали ксантогенатами с различной длиной углеводородной цепи. После просушки ампулу с минералом помещали в катушку индуктивности контура передатчика ЯКР-спектрометра. Установлено значительное влияние ксантогенатов на время спин-спиновой релаксации.

Перенос электронной плотности от донора (ксантогената) к акцептору (минералу) происходит в большей степени при контакте с изоамиловым и бутиловым ксантогенатом. Предварительная активация антимонита азотно-кислым свинцом также значительно сокращает время τ_2 , что указывает на усиление взаимодействия ксантогената с активированным сульфидом сурьмы.

Установлено, что наибольшее влияние на τ_2 оказывают катионы меди, серебра и цинка и наименьшее — свинца. Первые три катиона сорбируются объемно, а свинец поверхностно. Полученные зависимости позволили объяснить причину лучшей активирующей способности катионов свинца по сравнению с катионами других металлов при флотации сурьмяных руд.

6.4. Электронная микроскопия минералов

Электронная микроскопия — один из наиболее перспективных методов научного исследования структуры минеральных образований, моно- или полиминеральных агрегатов, позволяющий углубить и расширить знания о механизме физических и химических воздействий на минералы в процессах их переработки и обогащения.

При использовании методов электронной микроскопии необходимую информацию получают путем анализа результатов рассеяния пучка электронов при прохождении через объект. Рассеяние электронов может быть упругим и неупругим. Упругое рассеяние — результат взаимодействия электронов с эффективным потенциальным полем ядер без потерь энергии. При упругом рассеянии электронов возникают дифракционные картины, состоящие из точечных (кикучи-картины) и кольцевых рефлексов [36]. Если рассеивающие центры в образце расположены упорядоченно (кристаллическая структура), то рассеяние когерентно и дифракционные картины симметричны относительно центра.

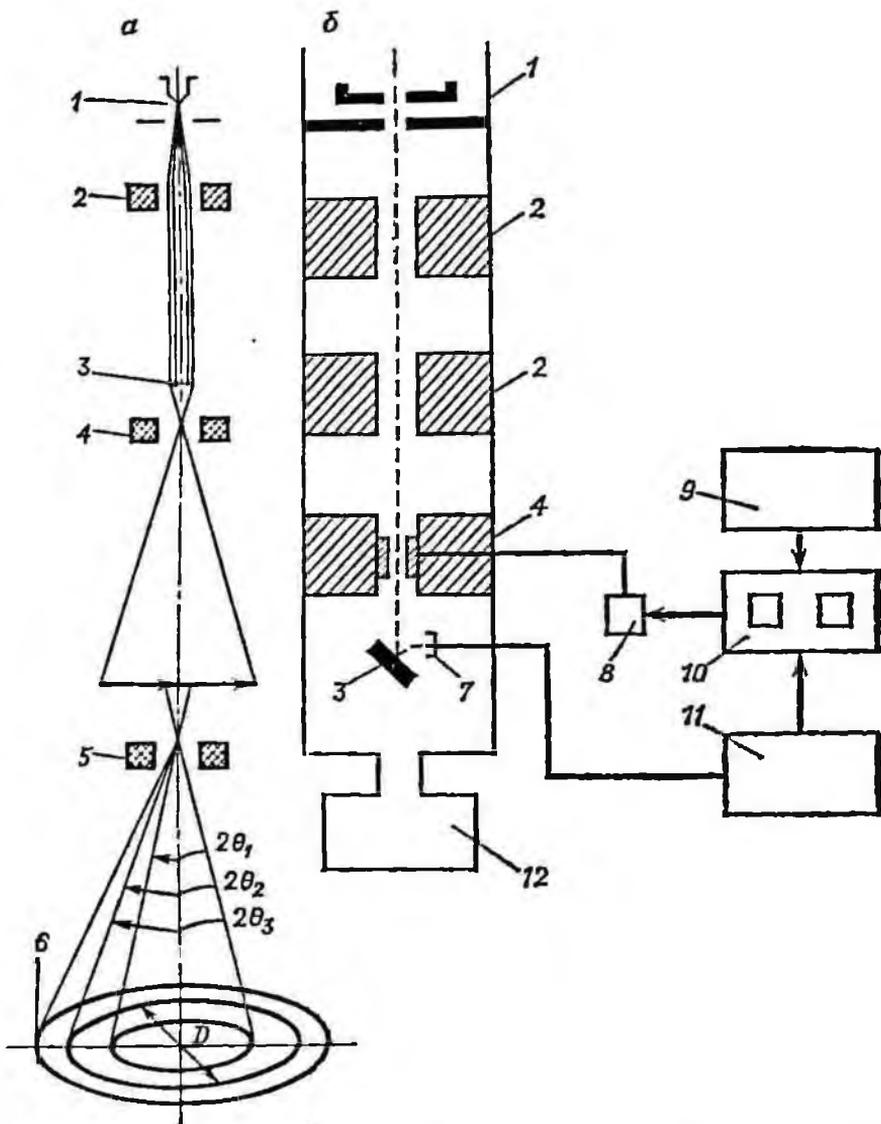


Рис. 6.7. Принципиальная схема электронного (а) и растрового электронного (б) микроскопов:

1—электронная пушка; 2—конденсаторная линза; 3—исследуемый образец; 4—объективная линза; 5—проекционная линза; 6—экран; 7—детектор; 8—схема изменения увеличения; 9—схема сканирования; 10—прибор наблюдения и записи; 11—усилитель сигнала; 12—вакуумная система

Микродифракционные картины отражают структуру объекта исследований и позволяют четко индивидуализировать участки поверхности минеральных частиц, их структуру и фазовый состав. При этом электронограммы монокристаллов, изображая плоскости обратной решетки, непосредственно выявляют ее периоды a^* , b^* , c^* , а через них периоды прямой решетки. Дифракционные картины от поликристаллов или текстур отображают

сечения обратных решеток, полученные вращением обратной решетки монокристалла вокруг неподвижной точки или прямой, в результате чего плотность одного узла (рефлекса) размазывается по сфере или кольцу [36].

Основные преимущества электронной микроскопии — исключительно высокая разрешающая способность, составляющая для современных электронных микроскопов 0,2—0,35 нм, и громадные увеличения (до 500 000).

Методы исследования в электронной микроскопии подразделяются на прямые и косвенные. Прямыми методами исследуют сам объект. Они применяются для изучения формы, размеров, однородности, структуры, фазового состава дисперсных частиц, тонких пленок и ультратонких срезов. Косвенными методами исследуют отпечатки с поверхности объекта (реплики). Они применяются для изучения рельефа и структуры поверхности массивных образцов.

Для изучения структурных особенностей дисперсных минеральных частиц, состава продуктов их окисления, взаимодействия их с реагентами, влияния энергетических воздействий на поверхностные свойства минералов наиболее предпочтительны прямые методы исследования, сочетающие съемку на просвет с микродифракцией. Для этих целей используют электронные микроскопы просвечивающего типа (рис. 6.7, а), принцип действия которых основан на том, что изображение создается пучком электронов, проходящих через объект расположенный вблизи апертурной диафрагмы объективной линзы. Электроны взаимодействуют с атомами объекта и отклоняются от первоначального направления падения пучка, т. е. рассеиваются. При этом часть электронов меняет только направление (упругое рассеяние). Другая часть электронов меняет и направление, и скорость в результате потери энергии на возбуждение и ионизацию электронов в атомах объекта. Вследствие этого электроны, пройдя через объект, после рассеяния в нем имеют вид расходящегося пучка, который подвергается последующему формированию с помощью одной или нескольких проекционных линз. Конечное увеличенное изображение получают на флуоресцирующем экране и фотографируют.

Съемка на просвет — достаточно надежное средство для получения общего представления об образце, очертаниях частиц, их форме, размерах, гетерогенности, расщеплениях, изломах и дислокациях поверхности. Микродифракция при этом является мощным средством дополнения морфологических характеристик точными структурными данными. Используя линейную зависимость между расстоянием от рефлекса до центрального пятна и брэгговским углом 2θ (L — удаленность образца (препарата) от экрана; θ — угол падения электрона) при известной постоянной прибора определяют все расстояния между узлами обратной

решетки [36]. При условии малых угловых рассеяний, когда $\sin \theta = \theta$, имеем

$$d_{hkl} = 2n\lambda L/D = K/D,$$

где d_{hkl} — расстояние между кристаллографическими плоскостями решетки; $2n\lambda = K$ — постоянная прибора; D — диаметр дифракционных колец.

Постоянную прибора K определяют по эталонным образцам с известными значениями параметров hkl . Получают картину микродифракции для эталонного образца, измеряют расстояние между кольцевыми рефлексами и определяют постоянную прибора $K = 2n\lambda L$. Затем получают дифракционную картину для исследуемого образца и определяют межплоскостное расстояние

$$d_{hkl} = K/D.$$

Диаметр колец или поперечник для точечных рефлексов на дифракционных картинах измеряют с помощью хорошей линейки или микрофотометра.

Исследуемое вещество идентифицируют, сопоставляя полученные на основе снимков межплоскостные расстояния d_{hkl} с известными из таблиц ASTM для различных соединений. Сначала сопоставляют d_{hkl} сильнейшего рефлекса с минимальным расстоянием для возможных соединений, а затем с помощью остальных рефлексов делают окончательный выбор.

Очень важное значение в электронной микроскопии имеет техника подготовки образцов к исследованию, которая зависит как от типа электронного микроскопа, так и от свойств исследуемого объекта.

Образцы минералов препарируют методом суспензий или ультрамикротомированием [36]. В первом случае отобранные под микроскопом чистые образцы минералов измельчают в агатовой ступке до крупности около 10 мкм, погружают их в исследуемый водный раствор реагентов и диспергируют ультразвуком. Во втором случае небольшие кусочки минерала объемом 1—5 мм³ выкалывают из массовых образцов и запаивают в капсулу с помощью сополимера. С помощью ультрамикротомы получают ультратонкие срезы минерала (20—100 мкм), которые соскальзывают с ножа в ванночку с исследуемым раствором. По истечении заданного времени окисления или взаимодействия с реагентами препараты наносят на золотые подложки и помешают в камеру микроскопа.

Для исследования поверхности массивных образцов минералов применяют косвенные методы, которые заключаются в приготовлении с поверхности образца отпечатка (реплика) и исследование его в просвечивающем микроскопе. Реплики получают нанесением на исследуемую поверхность пластических

пленок из растворов органических веществ или испарением в вакууме [36].

Изучать массивные образцы минералов, не прибегая к методике реплик можно с использованием растрового электронного микроскопа (рис. 6.7, б), отличающегося от просвечивающего тем, что изображение исследуемого объекта получают с помощью сигналов, возникающих при сканирующем воздействии на образец сфокусированного электронного пучка. Изображение строится на экране электронно-лучевой трубки синхронно и синфазно движению пучка, сканирующего образец. При этом изменение рельефа поверхности, фазового состава и т. п. образца минерала вызывает вариацию поглощения, отражения, рассеяния назад, эмиссию, поляризацию электронов, меняющихся от точки к точке. В регистрирующей системе, настроенной на соответствующий эффект, возникает изображение объекта исследования. Контраст изображения формируется изменением интенсивности сигнала, поступающего с различных участков поверхности. Верхний предел увеличения растрового микроскопа достигает 40 000.

Регистрация Оже-электронов и характеристического рентгеновского излучения позволяет методом РЭМ количественно оценивать элементный состав сканируемого образца. При этом в энергетическом диапазоне 10—3000 эВ можно получить информацию об атомном номере и химической связи элементов с поверхности минеральных образцов, толщиной характеризуемого слоя менее 0,3 нм.

Регистрация вторичных электронов в энергетическом диапазоне 0—50 эВ позволяет получать рельеф с высоким разрешением и трехмерным изображением наклоненного образца.

Регистрация характеристического рентгеновского излучения позволяет получить изображение распределения элементов в пределах глубины проникновения в образец первичного пучка электронов.

При регистрации обратно рассеянных электронов с малыми энергетическими потерями в энергетическом диапазоне (порядка энергии первичных электронов) получают высокоразрешающее изображение рельефа поверхности объекта за счет теневого эффекта. Появляется контраст для веществ с большим атомным номером.

При регистрации обратно рассеянных электронов с большой потерей энергии в энергетическом диапазоне от 50 эВ до энергии обратно рассеянных электронов с малыми потерями на изображении объекта появляется контраст для составляющих веществ с малым атомным номером.

7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

При контакте минералов с электропроводящим водным раствором между ними возникает разность электрических потенциалов, обусловленная несимметричным распределением заряженных частиц и образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Причины возникновения разности потенциалов следующие.

неэквивалентный переход ионов металла и серы из твердой фазы в электролит;

избирательная адсорбция заряженных частиц или полярных молекул на поверхности сульфидов;

ориентированная адсорбция незаряженных полярных или поляризуемых частиц (молекул воды, реагентов и др.).

Очевидно, что в водных растворах и пульпах, характеризующихся сложным ионно-молекулярным составом, образование двойного электрического слоя на границе минерал — раствор обусловлено одновременно несколькими причинами. Например, адсорбция атомов растворенного кислорода на поверхности сульфидов вызывает окисление серы минерала и неэквивалентный переход катионов металла и анионов серы в раствор.

Границу раздела электрод — раствор электролита можно рассматривать как конденсатор (рис. 7.1), одна (для металла) или обе (для полупроводников), обкладки которого имеют диффузное строение.

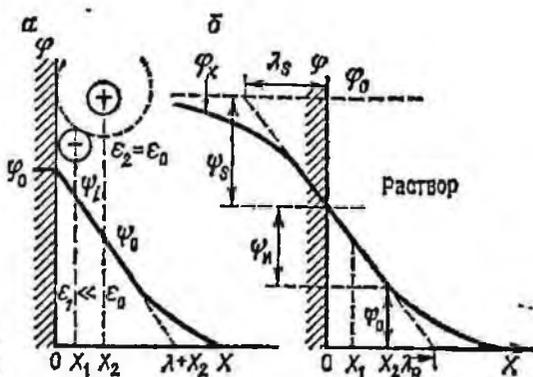
Предполагается, что обкладка двойного электрического слоя со стороны электролита состоит из двух частей: плотной и диффузной, которые разделены внешней плоскостью Гельмгольца ($X = X_2$). Толщина плотной части слоя Гельмгольца равна радиусу гидратированных ионов ($X_2 \approx 10^{-10}$ м), а его диэлектрическая постоянная ϵ_1 ниже, чем диэлектрическая постоянная ϵ_0 в объеме ($\epsilon_1 \ll \epsilon_0$). Плоскость, на которой локализуются электрические центры специфически адсорбированных ионов ($X = X_1$), называют внутренней плоскостью Гельмгольца.

Слой объемного заряда в полупроводнике, как и диффузный слой в электролите, образуется под влиянием электрических сил и диффузии, приводящих к неоднородному распределению концентраций свободных носителей (электронов и дырок) в первом случае и анионов-катионов — во втором.

Общий скачок потенциала ϕ_0 на границе раздела электрод — раствор складывается из падения потенциала ϕ_s в полупровод-

Рис. 7.1. Строение двойного слоя и распределение потенциала на границе электрод — раствор:

a — металл; b — полупроводник; X_1 и X_2 — соответственно внутренняя и внешняя плоскости Гельмгольца; λ — эффективная толщина диффузионного слоя



нике, ψ_n в плотной части слоя Гельмгольца и ψ_0 в диффузионном слое [37, 38]:

$$\varphi_0 = -\psi_s + \psi_n + \psi_0. \quad (7.1)$$

При движении твердой и жидких фаз относительно друг друга возникает скачок потенциала по линии скольжения между плотным адсорбционным и диффузионным слоем. Этот скачок потенциала называют электрокинетическим или ζ - (дзета) потенциалом. Дифференцируя соотношение (7.1) по заряду, получаем уравнение для общей дифференциальной емкости двойного электрического слоя:

$$1/C = 1/C_s + 1/C_1 + 1/C_2, \quad (7.2)$$

где $C_s = -dq/d\psi_s$, $C_1 = dq/d\psi_n$, $C_2 = -dq_2/d\psi_0$ — емкость соответственно объемного заряда в полупроводнике, слоя Гельмгольца и диффузионного слоя в электролите; q — объемный заряд.

Методы исследования электрохимических свойств минералов заключаются в выявлении закономерностей изменения основных параметров двойного электрического слоя, а, следовательно, и состояния поверхности минералов при изменении характеристик твердой и жидкой фаз.

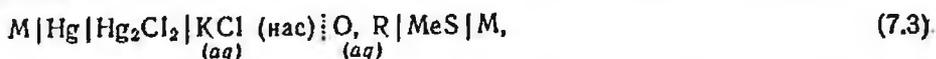
7.1. Измерение электродных потенциалов минералов

Существенную информацию о состоянии поверхности минералов и фазовом составе образующихся соединений дают измерения электродных потенциалов минеральных образцов. Измерения производят непосредственно в пульпе или в специальных электрохимических ячейках.

Электродным потенциалом принято называть электродвижущую силу (эдс) гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода сравнения.

При записи схемы гальванического элемента исследуемый электрод располагают справа, а электрод сравнения слева.

Если при изучении электродной реакции на минеральном электроде (MeS) в качестве электрода сравнения принят каломельный полуэлемент в насыщенном растворе KCl, то соответствующий гальванический элемент можно записать следующим образом:



где M — металл, из которого выполнены клеммы гальванического элемента (например, Cu); сплошная черта — граница раздела фаз; пунктирная черта — соединение между смешивающимися жидкостями.

Для рассматриваемого гальванического элемента эдс определяют как разность электрических потенциалов между металлическими клеммами M в отсутствие тока во внешней цепи (компенсационный метод) при установившемся локальном равновесии переноса заряда на всех границах раздела фаз в элементе.

Таким образом электродный потенциал φ_{MeS} минерала измеренный как эдс элемента (7.3) представляет собой алгебраическую сумму скачков гальвани-потенциала на всех границах раздела гальванического элемента:

$$\varphi_{\text{MeS}} = \Delta\varphi_M^{\text{Hg}} + \Delta\varphi_{\text{Hg}}^{\text{pэс}} + \Delta\varphi_{\text{pэс}}^{\text{p}} + \Delta\varphi_{\text{p}}^{\text{MeS}} + \Delta\varphi_{\text{MeS}}^{\text{M}}$$

где $\Delta\varphi$ — гальвани-потенциал на соответствующей границе раздела фаз; p — исследуемый раствор; pэс — раствор в электроде сравнения, в котором находятся окисленная (Ox) и восстановленная (Red) формы вещества.

При колебании состава исследуемого раствора изменяется только предпоследнее слагаемое уравнения (7.2), т. е. скачок потенциала на границе раздела исследуемый электрод — раствор, поэтому изменение эдс элемента можно идентифицировать как изменение электродного потенциала исследуемого образца (минерала). Схема установки для измерения электродного потенциала на рис. 7.2 (39). Подготовленный для исследований рабочий (минеральный) электрод 5 помещают в стеклянную ячейку 1 на специальном держателе со шлифом. К нижней части ячейки припаяна трубка 6, в которую вставляется хорошо притрифованная стеклянная пробка с трубкой 3 для электрода сравнения 4. На боковой поверхности пробки имеется капиллярное отверстие (диаметр 1 мм), через которое осуществляется контакт между находящимся в ячейке исследуемым раствором и насыщенным раствором NaCl (KCl), находящимся в трубке 3 с погруженным в него электродом сравнения 4.

Шлиф трубки 3 должен быть хорошо притерт, чтобы исключить возможность попадания ионов хлора из раствора электрода сравнения в исследуемый раствор. Электрод сравнения с

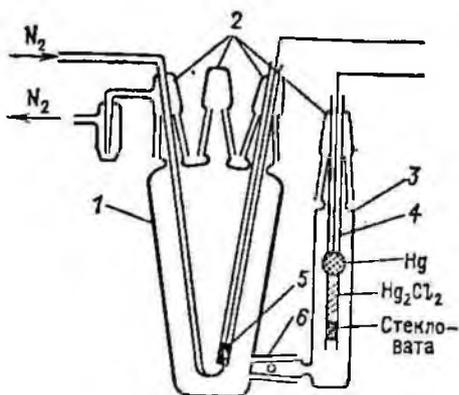
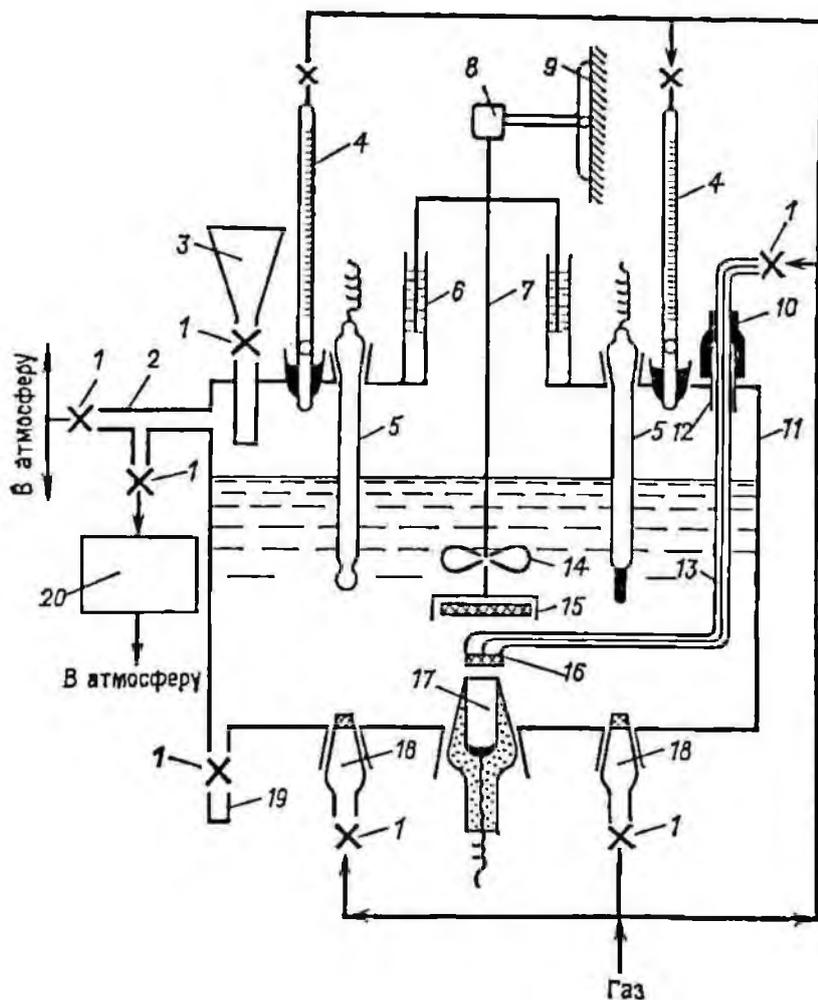


Рис. 7.2. Ячейка для прецизионных измерений электродного потенциала

Рис. 7.3. Ячейка для массовых комплексных измерений электродного потенциала



раствором NaCl (KCl) можно также отделить от основного раствора электрохимической ячейки электрохимическим ключом со стеклянным краном, заполненным, например, 3 M раствором NaClO₄.

Для производства измерений трубку 3, наполненную насыщенным раствором NaCl (KCl) вставляют в трубку 6, предварительно смочив шлиф раствором фона. После этого укрепляют на держателях со шлифами исследуемый электрод 5 и электрод сравнения 4 (см. рис. 7.2). Исследуемый раствор вводят в ячейку через шлиф 2. Через другой шлиф 2, припаянный к верхней части ячейки, в изучаемую систему можно вводить и выводить из нее инертный газ, кислород или реагенты. Ячейку устанавливают на магнитную мешалку, что обеспечивает возможность изучения влияния перемешивания и диффузии на электродные процессы. При необходимости электрохимическая ячейка может быть погружена в ванну термостата или подключена к термостату внешней «рубашкой» для пропускания теплоносителя. Электродный потенциал (эдс элемента) измеряют компенсационным методом с помощью высокоомного потенциометра со стрелочной или цифровой индикацией.

Для комплексных измерений электродных потенциалов минералов в условиях воздействия на них различных газов и реагентов наиболее удобна электрохимическая ячейка, предложенная А. А. Абрамовым (рис. 7.3). В днище корпуса ячейки 11, изготовленном из молибденового либо из обычного или органического стекла, крепятся на шлифах, резьбе или пробках минеральный электрод 17 и фильтры 18 из пористого стекла. Через них при необходимости подают воздух, кислород, азот, водород или углекислый газ после предварительной очистки от нежелательных примесей. Продуваемый газ удаляется из ячейки через патрубок 2 непосредственно в атмосферу или через растворы соответствующих поглотителей 20.

На верхней крышке корпуса ячейки крепятся (на шлифах или пробках) другие необходимые для измерений электроды 5: для определения pH — стеклянный, для измерения E_H — платиновый, для определения концентраций сульфидных и ксантогенатных ионов — соответственно сульфид-серебряный и ксантогенат-серебряный, каждый в паре с насыщенным каломельным электродом сравнения. Переключение коммуникаций в схеме измерения осуществляют с помощью кранов 1.

Исходный раствор загружают в ячейку через воронку 3, а по окончании опыта удаляют через патрубок 19 в днище корпуса ячейки.

Ячейка снабжена цилиндрическим ртутным затвором 6, обеспечивающим герметизацию ее при вращении и вертикальном перемещении вала 7, верхний конец которого закреплен в электродвигателе 8. Нижний конец вала снабжен лопастями 14

для перемешивания раствора и диском 15 для снабжения свежей поверхности минерального электрода 17. Чтобы избежать загрязнения поверхности электрода, следует пользоваться дисками из керамики или пористого стекла. Для вертикального перемещения вала служит винтовое устройство 9. Необходимые реагенты подают в раствор (за счет давления газа) из бюреток 4.

Гидрофобность поверхности исследуемого электрода 17 оценивают при подаче на него потока пузырьков газа через капиллярную трубку 13, снабженную на конце пористой диафрагмой 16. Благодаря прозрачности стенок корпуса с помощью горизонтального микроскопа можно измерить краевой угол закрепившегося на поверхности электрода пузырька. Капиллярную трубку 13 можно повернуть вокруг оси на небольшой угол, так как она закреплена в трубке 12 корпуса с помощью мягкого резинового шланга 10.

Таким образом конструкция ячейки позволяет:

изучать влияние газовой среды на состояние поверхности минерала путем сравнения ф-потенциалов свежееобнаженной и окисленной поверхности;

следить за изменением состояния (концентрации) загружаемых в раствор реагентов;

выяснить характер взаимодействия загружаемого реагента с поверхностью минерала при различной степени ее окисления;

оценить изменение степени гидрофобности поверхности под действием загружаемого реагента (измерением краевого угла).

Подготовка электродов для измерений. Исследуемый (минеральный) электрод изготавливают из образца чистого минерала в форме параллелепипеда или цилиндра размером 5×10 мм, запаянного в стеклянный или фторопластовый держатель (рис. 7.4, а). Одна из сторон образца смочена электролитом, а на другую нанесен омический контакт. Омические контакты монтажного провода на минеральных образцах закрепляют, вплавляя индий, или галлий, электрохимическим покрытием медью, смачивая капелькой ртути и др. [39—42].

Обычно для исследований алмазным диском выпиливают из одного массивного образца минерала несколько параллелепипедов. По обоим торцам изготавливают два одинаковых контакта и снимают вольт-амперную характеристику системы, по которой судят о качестве контактов, отсутствии выпрямления и запорного слоя. После этого образцы разрезают алмазным диском пополам и запаивают в тефлоновый держатель, получая два рабочих электрода.

Перед опытами исследуемый электрод зачищают стеклянным порошком, промывают этиловым спиртом и водой, а затем удаляют слой с нарушенной структурой кристаллической

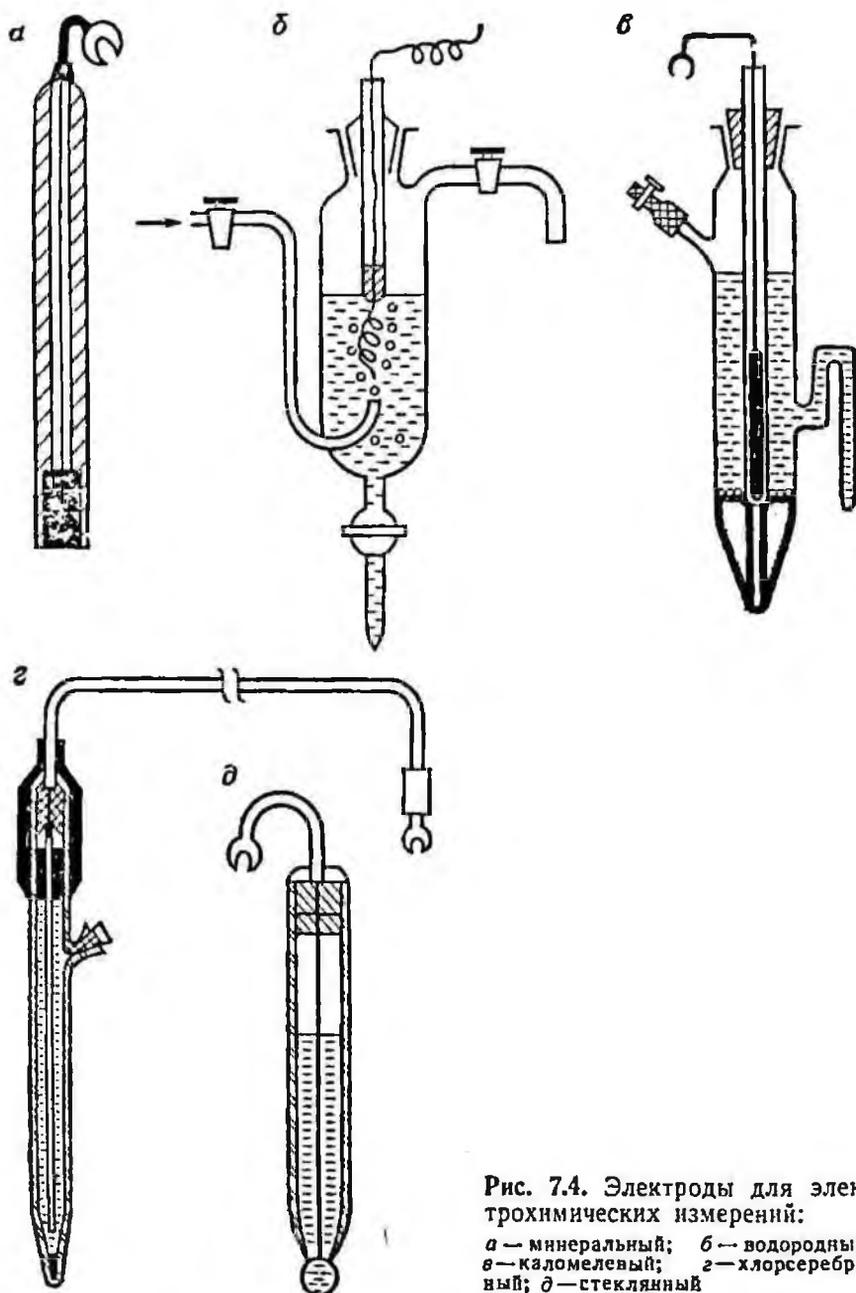


Рис. 7.4. Электроды для электрохимических измерений:

a — минеральный; *б* — водородный;
в — каломелевый; *г* — хлорсеребря-
 ный; *д* — стеклянный

решетки электрохимической полировкой в подходящем электролите и снова тщательно промывают.

Для измерений используют несколько (3—4) подготовленных таким образом электродов, исходные значения потенциалов у которых отличаются не более, чем на 0,5 мВ. За фактический электродный потенциал исследуемого образца принимают средневзвешенное значение потенциала трех параллельных измерений.

Электроды сравнения. Для измерений эдс (электродных потенциалов) необходимо применять электроды сравнения, обладающие постоянным и известным потенциалом, воспроизводимостью, нечувствительностью к случайным загрязнениям.

Нормальный водородный электрод (н. в. э.) сравнения (рис. 7.4, б) представляет собой полуэлемент, в котором поверхность платины насыщена газообразным водородом при парциальном давлении $P_{H_2} = 10^5$ Па [39—41]. На поверхности такого электрода устанавливается равновесие $H_2 \rightleftharpoons 2H^+$, откуда $\Pi = [H^+]^2/[H_2]$. Заменяя активность водорода его парциальным давлением, получим потенциал ϕ водородного электрода

$$\phi = \phi_0 + \frac{RT}{2F} \ln ([H^+]^2/P_{H_2}).$$

При активности ионов водорода $[H^+] = 1$ и парциальном давлении $P_{H_2} = 10^5$ Па получаем $\phi = 0$ и $\phi_0 = 0$. Таким образом за условный нуль потенциала принят потенциал водородного электрода, возникающий на платинированной платине в растворе ионов водорода при их активности, равной единице.

Необходимо отметить, что при использовании водородного электрода необходима тщательная очистка водорода от примесей (сероводород, мышьяк, кислород), отравляющих поверхность платины и нарушающих электродное равновесие.

Каломельный электрод (к. э. с.) сравнения (рис. 7.4, в) представляет собой ртутный электрод, погруженный в раствор ртутных катионов Hg_2^{2+} , образованный за счет растворения каломели (Hg_2Cl_2) [8—11]. Для увеличения растворимости Hg_2Cl_2 в воде и повышения электропроводности к раствору добавляют хлористый калий, влияющий на потенциал электрода.

Значения потенциала каломельных электродов при различных температуре и концентрации хлорида калия приведены в табл. 7.1.

Сосуды для каломельных электродов могут иметь различную форму. Ртуть в сосуде закрыта слоем пасты из каломели, растертой с металлической ртутью и раствором хлористого калия. Раздробленная ртуть препятствует возможному окислению Hg_2Cl_2 до $HgCl_2$, что нарушает постоянство скачка потенциала. Каломельный электрод сравнения наиболее распространен.

Хлорсеребряный электрод (х. с. э.) сравнения (рис. 7.4, г) представляет собой систему серебро — галогенид серебра — хлорид калия $Ag|AgCl, KCl$ [40]. Потенциал электрода определяется реакцией $Ag + Cl^{-1} \rightleftharpoons AgCl + e$. Хлорсеребряный электрод, так же как и каломельный, обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом.

Потенциал хлорсеребряного электрода относительно нормального водородного при изменяющейся концентрации a_{Cl}

Таблица 7.1

Потенциал каломельных электродов относительно нормального водородного электрода, В

t, °C	Концентрация KCl			t, °C	Концентрация KCl		
	0,1 н	1 н	Насыщенный		0,1 н	1 н	Насыщенный
0	0,3380	0,2888	0,2601	26	0,3364	0,2826	0,2431
2	0,3379	0,2883	0,2588	28	0,3363	0,2821	0,2418
4	0,3378	0,2878	0,2575	30	0,3362	0,2816	0,2405
6	0,3376	0,2874	0,2562	32	0,3361	0,2811	0,2393
8	0,3375	0,2869	0,2549	34	0,3360	0,2806	0,2379
10	0,3374	0,2864	0,2536	36	0,3358	0,2802	0,2366
12	0,3373	0,2859	0,2523	38	0,3357	0,2797	0,2353
14	0,3372	0,2854	0,2510	40	0,3356	0,2792	0,2340
16	0,3370	0,2850	0,2197	42	0,3355	0,2787	0,2327
18	0,3369	0,2845	0,2483	44	0,3354	0,2782	0,2314
20	0,3368	0,2840	0,2471	46	0,3352	0,2778	0,2301
22	0,3367	0,2838	0,2458	48	0,3351	0,2773	0,2288
25	0,3365	0,2828	0,2438	50	0,3350	0,2768	0,2275

ионов хлора и переменной температуре t можно определить из выражения

$$\varphi_{\text{Ag}|\text{AgCl}} = 0,224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 - \\ - [0,0591 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 25)] \lg a_{\text{Cl}}$$

Потенциал хлорсеребряного электрода относительно нормального водородного для насыщенного раствора KCl при температуре 20 °C составляет 201 мВ.

В электрохимических измерениях применяют также ртутно-кислый, ртутносульфатный, хингидронный и другие электроды сравнения. Выбор того или иного электрода определяется условиями измерения эдс.

Потенциал электродов сравнения на шкалу нормального водородного электрода можно пересчитать по уравнению

$$\varphi' = \varphi'' + \varphi.$$

где φ' — потенциал исследуемого электрода в пересчете на шкалу н. в. э.; φ'' — потенциал электрода сравнения по шкале н. в. э.; φ — потенциал исследуемого электрода, измеренный с помощью применяемого электрода сравнения.

7.2. Измерение окислительно-восстановительного потенциала и рН

Каждая окислительно-восстановительная система характеризуется определенным значением потенциала, который возникает на электроде из индифферентного металла (золото, платина),

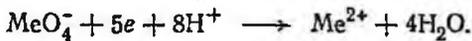
погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества.

Окислительно-восстановительный потенциал E_h зависит от природы системы, концентрации окисленной и восстановленной формы:

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где E^0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы; z — число электронов, участвующих в реакции; $[Ox]$ и $[Red]$ — концентрация соответственно окисленной и восстановленной формы ионов.

При флотации сульфидных руд в пульпе содержатся не только ионы, непосредственно участвующие в окислительно-восстановительной реакции, но и другие ионы, хотя и не участвующие в реакции, но оказывающие влияние на окислительно-восстановительный потенциал. Например, многие окислительно-восстановительные реакции во флотационной пульпе протекают с участием ионов водорода:

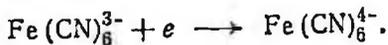


В данном случае окислительно-восстановительный потенциал зависит не только от концентрации окисленных и восстановленных форм, но и от концентрации ионов водорода:

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MeO_4^-][H^+]^8}{[Me^{2+}]}$$

По данным Б. С. Сырокамского с сотрудниками ионы водорода и некоторые индифферентные соединения (сульфаты, нитраты, хлориды) оказывают влияние на потенциал многих реакций, в которых непосредственно не участвуют.

Особо сильное влияние на E_h -потенциал оказывают соединения, способные вступать в реакции комплексообразования с окисленной или восстановленной формой рассматриваемой конкретной системы. Так, в присутствии циан-ионов окислительно-восстановительные процессы в системах Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cu^+/Cu^{2+} становятся более сложными:



Потенциал этой окислительно-восстановительной системы составляет 0,36 В, тогда как для системы Fe^{2+}/Fe^{3+} он равен 0,77 В.

Таким образом реальный окислительно-восстановительный потенциал системы зависит от ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы, облучения и в большинстве случаев может быть определен только экспериментально. Знание реальных

потенциалов необходимо для определения направления окислительно-восстановительного процесса, состояния реагентов в растворе и поверхности минералов в процессах обогащения.

Окислительно-восстановительный потенциал измеряют индикаторным электродом, погружаемым в контролируемый раствор вместе с электродом сравнения (каломелевый, хлор-серебряный). В качестве индикаторного используют платиновый электрод типа ЭПВ-1 к промышленным датчикам ЭЧП-4, ЭЧМ-5, ДП-ОПР-2, П-261, П-205 и лабораторному иономеру рН-121. Для измерений используют чувствительный преобразователь с высоким входным сопротивлением, расширяемой шкалой или цифровой индикацией.

Измерение рН. Потенциометрический метод измерений рН среды наиболее удобен и точен. Метод основан на измерении эдс элемента, состоящего из электродов сравнения и индикаторного, обратимого относительно ионов H^+ или OH^- . В качестве измерительных электродов могут быть водородный, хингидронный, металлоксидные (висмутовый, сурьмяный, молибденовый, вольфрамовый и др.). Указанные электроды не универсальны и подбираются с учетом предела измерения рН, наличия в растворе галогенов, окислителей и других веществ.

Если применяют каломельный электрод сравнения, то схема элемента может быть изображена следующим образом:



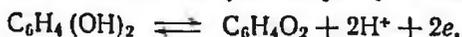
Значение рН вычисляют по уравнению

$$pH = (E_x - \varphi'') / (0,0002T),$$

где E_x — измеренная разность потенциалов между электродами; φ'' — потенциал индикаторного электрода.

Потенциал индикаторного электрода устанавливается довольно медленно и зависит от качества платинированной платины. Перед каждой серией измерений электрод необходимо проверять по буферным растворам: 0,01 н $HCl + 0,09$ н KCl (рН = 2,038 при 18°C); стандартная ацетатная буферная смесь 0,1 н по отношению к CH_3COOH и CH_3COONa (рН = 4,62).

Хингидронный индикаторный электрод представляет собой гладкую платиновую пластинку, погруженную в раствор, насыщенный хингидроном. Хингидрон распадается в воде на хинон и гидрохинон. В растворе устанавливается равновесие



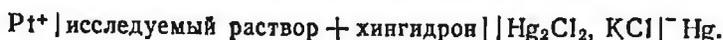
Потенциал хингидронного электрода при равенстве активностей хинона и гидрохинона определяется концентрацией (активностью) ионов водорода, т. е. величиной рН:

$$\varphi = \varphi^0 - 0,0002T pH,$$

где $\varphi^0 = 0,6992 + 7,4(25 - t) \cdot 10^{-4}$.

При измерении рН испытуемый раствор наливают в сосуд вместимостью 20—50 мл, добавляют в него немного хингидрона и погружают платиновую пластинку. Электрод сравнения соединяют с испытуемым раствором с помощью электролитического ключа. Раствор тщательно перемешивают и дают отстояться.

Если применяют каломельный электрод сравнения, то схему элемента можно записать следующим образом:



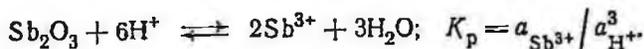
При этом рН определяют по формуле

$$\text{pH} = (0,455 \mp E_x) / (0,0002T),$$

где E_x — измеренная разность потенциалов между электродами. Знак минус перед E_x ставится в том случае, если потенциал хингидронного электрода положительнее каломельного.

Хингидронный электрод более стоек к окислителям, чем водородный. Однако он не применим в щелочных растворах при $\text{pH} > 8$ и в присутствии окислителей или восстановителей (CrO_3 , MnO_4^- , Sn^{2+} и др.), химически взаимодействующих с хиноном и гидрохиноном. В этих случаях нарушается электронное равновесие, отношение активностей хинона и гидрохинона отличается от единицы и результаты измерений имеют значительную погрешность.

Сурьмянооксидный электрод [40] представляет собой триоксид сурьмы, погружаемый в исследуемый водный раствор, в котором устанавливается равновесие



Потенциал сурьмянооксидного электрода определяется активностью ионов H^+ :

$$\varphi = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3}^0 + \frac{RT}{3F} \ln K + \frac{3RT}{3F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_1^0 + 0,0002T \text{pH}.$$

При 25 °С потенциал сурьмянооксидного электрода определяется уравнением:

$$\psi = 0,254 - 0,536 \text{pH}.$$

С применением сурьмянооксидного электрода можно определять рН в интервале 2—12 с абсолютной погрешностью 0,1—0,2. Мешающими являются ионы металлов, более благородных, чем сурьма (Cu, Ag и др.), которые могут контактно выделяться на поверхности сурьмы. Для повышения точности измерений сурьмянооксидный электрод предварительно калибруют по буферным растворам и по калибровочной кривой определяют рН.

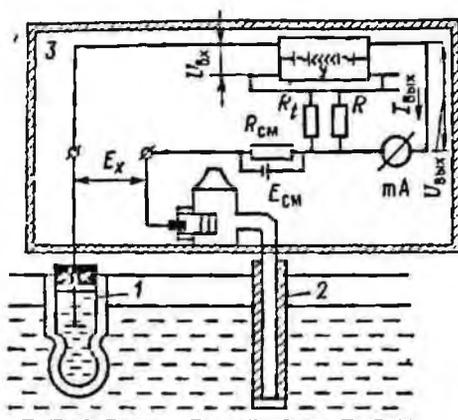


Рис. 7.5. Принципиальная схема измерения рН раствора:

1—стеклянный измерительный электрод; 2—вспомогательный электрод сравнения; 3—высокоомный преобразователь

Стеклянный электрод представляет собой трубку из обычного стекла, на конце которой напаяна чувствительная мембрана в виде шарика из литиевого стекла (см. рис. 7.4). Во внутреннюю полость электрода залит раствор с постоянным рН, в который погружен бром- или хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения применяют стандартный каломелевый или хлорсеребряный электрод.

Схема измерения рН приведена на рис. 7.5. В измерительной цепи возникает четыре скачка потенциала, общая эдс E_x равна их сумме:

Схема измерения рН приведена на рис. 7.5. В измерительной цепи возникает четыре скачка потенциала, общая эдс E_x равна их сумме:

$$E_x = \varphi_{вс} + \varphi_{вн} + \varphi_n + \varphi_{ср},$$

где $\varphi_{вс}$ — потенциал вспомогательного хлорсеребряного электрода; $\varphi_{вн}$ — скачок потенциала на внутренней поверхности стеклянного шарика; φ_n — скачок потенциала на внешней поверхности шарика, погруженного в контролируемый раствор; $\varphi_{ср}$ — потенциал каломельного электрода сравнения.

Все величины, кроме $\varphi_{вн}$, постоянны и, следовательно,

$$E_x = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH};$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_0 + \frac{E_x}{0,002T} = \alpha + \beta E_x,$$

где α — электрический нуль стеклянного электрода; β — константа.

Для измерений рН в лабораторных и промышленных условиях применяют стеклянные электроды типа ЭО-01 и ЭСП-44Г-10.

Зависимость между потенциалом стеклянного электрода и концентрацией водородных ионов линейна только в интервале рН 2—10. Отклонения от линейной зависимости зависят от сорта стекла, из которого выполнена чувствительная мембрана.

Для измерения E_x используют высокоомные указывающие преобразователи со стрелочной или цифровой индикацией (рН-340, рН-121 и др.). Важнейшее условие правильного измерения E_x — высококачественная и надежная изоляция стеклянного электрода, препятствующая току утечки.

7.3. Методы измерения электрокинетического потенциала

Определение значений электрокинетического потенциала (дзета-потенциал, ζ -потенциал) минералов в различных условиях позволяет уточнить информацию о состоянии их поверхности, условиях и характере адсорбции реагентов, обмене ионов при адсорбции, месте локализации адсорбированных ионов или молекул реагента в пределах двойного электрического слоя, а также объяснить закономерности образования на минералах шламовых покрытий.

Методы измерения ζ -потенциала минералов основаны на измерении скачка потенциала, возникающего при движении частиц и жидкости относительно друг друга, или скорости их перемещения под действием приложенной внешней электродвижущей силы. Причина наблюдаемых явлений в обоих случаях — смещение ионов диффузной части двойного электрического слоя по гидравлической плоскости скольжения, практически совпадающей с границей между слоями Штерна и Гюи.

Электродвижущая сила, возникающая при движении жидкости относительно твердых частиц, получила название потенциала протекания, а при движении частиц в жидкости — потенциала седиментации. Движение частиц в жидкости под действием приложенной извне электродвижущей силы, в свою очередь, получило название электрофореза, а перемещение жидкости относительно твердых частиц — электроосмоса.

Наиболее простой по аппаратурному оформлению метод измерения ζ -потенциала — электроосмос, наиболее точный — метод потенциала протекания.

Метод потенциала протекания наиболее часто используется в практике исследования поверхностных явлений. А. Н. Долженковой предложены следующие методики и аппаратурное оформление метода. Установка (рис. 7.6) состоит из измерительной ячейки III, системы IV создания и измерения давления, схем I и II измерения соответственно электропроводности и разности потенциалов.

Измерительная ячейка (рис. 7.7), предложенная А. Г. Самарцевым и В. В. Остроумовым и видоизмененная А. Н. Долженковой, состоит из стеклянной U-образной трубки I, соединенной резиновой пробкой с отводом 2. В трубку I вплавлены платиновые электроды 7 для измерения электропроводности растворов в порах столбика минерала, находящегося в трубке. Электроды 3 для измерения потенциала протекания вплавлены в отвод 2 и трубку I. При работе с растворами хлористых соединений в качестве электродов 3 применяют хлорсеребряные, а в остальных случаях платиновые электроды, покрытые платиновой чернью. Минеральный порошок вводят в прибор в

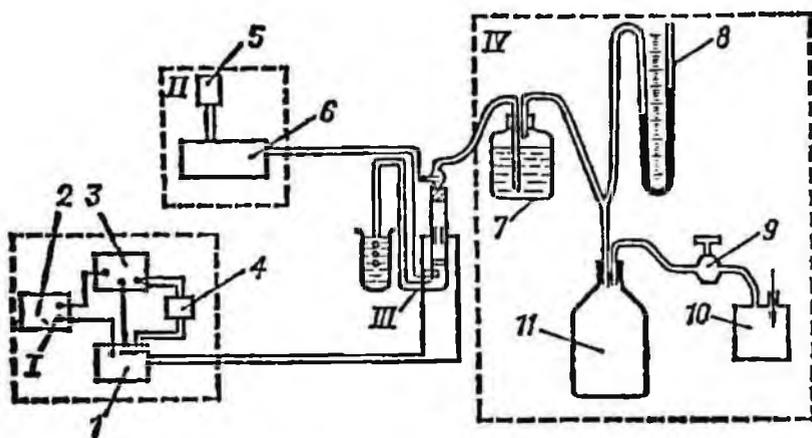


Рис. 7.6. Схема установки для измерения потенциала протекания

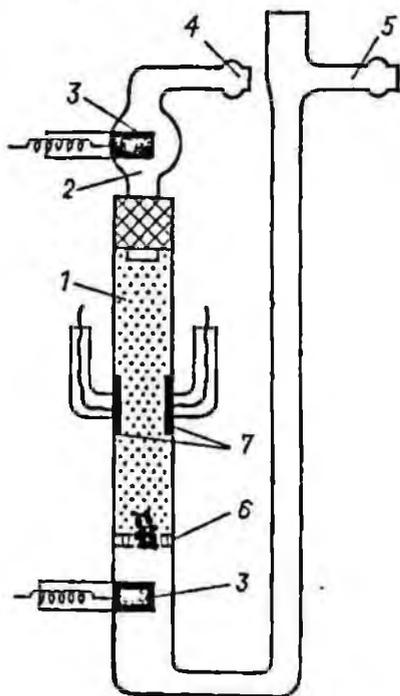


Рис. 7.7. Ячейка для измерения потенциала протекания (из стекла)

виде водной суспензии. Частицы минерала самопроизвольно оседают на перфорированную диафрагму 6, покрытую двумя-тремя слоями фильтровальной бумаги, капроновой тканью или сеткой. После заполнения трубки минералом отвод 2 укрепляют в трубке 1, а отвод 4 присоединяют к склянке (7 на рис. 7.6), содержащей исследуемый раствор. Вытекает раствор через отвод 5. Скорость движения раствора через ячейку определяется давлением, создаваемым системой IV (см. рис. 7.6), состоящей обычно из насоса 10 малой мощности (типа насоса Комовского), буферной емкости 11, редуктора 9 и ртутного или водяного (при низком давлении) манометра 8.

Возникающая разность потенциалов E между концами системы капилляров столбика минеральных зерен при протекании через них раствора под давлением P связана с ζ -потенциалом на поверхности соотношением

$$E = D\zeta P / (4\pi\eta\kappa),$$

где D и η — соответственно диэлектрическая постоянная и вязкость воды; κ — электропроводность исходного раствора. Отсюда наблюдаемый ζ -потенциал

$$\zeta_n = K\kappa_{\text{раств}} E / P.$$

Значения коэффициента $K = 6,75 \cdot 10^4 \cdot 4\pi\eta / D$ по данным Д. Спурны и Б. Добиаша при различной температуре t составляет:

$t, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20
$K \cdot 10^4$	11,08	10,94	10,80	10,65	10,54	10,33
$t, ^\circ\text{C}$	21	22	23	24	25	
$K \cdot 10^4$	10,24	10,13	9,97	9,82	9,69	

Электропроводность $\kappa_{\text{общ}}$ раствора, находящегося в тонких порах минеральных диафрагм, может превышать электропроводность $\kappa_{\text{раств}}$ исходного раствора в объеме. Чтобы исключить влияние поверхностной проводимости на определяемое «теоретическое» значение ζ -потенциала вводят поправку α :

$$\zeta_r = \alpha \zeta_n,$$

где $\alpha = \kappa_{\text{общ}} / \kappa_{\text{раств}} = (C / R_{\text{общ}}) / \kappa_{\text{раств}} = (\kappa_0 R'_{\text{общ}} / R_{\text{общ}}) / \kappa_{\text{раств}}$; C — постоянная ячейки, заполненной минеральным порошком и 0,1 н раствора KCl; $R'_{\text{общ}}$ и $R_{\text{общ}}$ — соответственно сопротивление минеральной диафрагмы в 0,1 н растворе KCl и исследуемом растворе; κ_0 — табличное значение электропроводности 0,1 н раствора KCl при данной температуре.

Потенциал протекания E измеряют при трех различных значениях давления P в интервале 13—53 кПа с помощью электродов 3 (см. рис. 7.7), включенных в цепь обычной потенциометрической схемы II (см. рис. 7.6), состоящей из высокоомного потенциометра 6 типа ППТВ-1 и Р-300 и зеркального гальванометра 5 марки ГЗС-47 или М-17/7 с большой чувствительностью по току ($0,5 \cdot 10^{-9}$ А/мм).

Потенциал протекания E определяется как алгебраическая разность значений потенциала E_p и E_0 при заданном и нулевом давлении. Потенциал E_0 возникает вследствие асимметрии индикаторных электродов, разницы уровней раствора в склянке с исследуемым раствором и измерительной ячейки и поляризации электродов. Целесообразно измерять значения E_0 после каждого определения E_p в течение 1—1,5 мин, чтобы получить воспроизводимые и устойчивые результаты. Чувствительность

измерений составляет ± 1 мВ при разности потенциалов 1—2 В и $\pm 0,01$ мВ при разности потенциалов 0,1—1 мВ.

Электропроводность $\kappa_{\text{общ}}$ раствора в порах минеральной диафрагмы измеряется с помощью боковых неплатинированных платиновых электродов 7 (см. рис. 7.7), включенных в цепь обычной мостовой схемы 1 (см. рис. 7.6), состоящей из источника 2 тока звуковой частоты (звукогенератор ЗГ-10 или ГЗ-2), моста 1 постоянного тока обязательно с бифилярной обмоткой (МО-47 или МО-62) и осциллографического индикатора нуля 3 (ЭЛУР-2 или ИНО-3М), включенных в диагональ цепи через низковольтный переходный трансформатор 4. Измерения проводят при частоте тока, исключающей поляризацию электродов (800—1000 Гц), и напряжении 2—20 В в зависимости от измеряемого сопротивления (изменяющегося в пределах $100 \cdot 10^6$ Ом). Чувствительность составляет около 1 % в интервале сопротивлений 10^6 — 10^5 Ом и 0,1 % в интервале 10^4 — 10^2 Ом.

Электропроводность $\kappa_{\text{раств}}$ исходного раствора измеряется по той же мостовой схеме, но в специальной ячейке с черными платиновыми электродами.

Наиболее удобны при работе минеральные зерна класса крупности — 150 ± 60 мкм, если их форма близка к изометрической. Если же они имеют пластинчатую форму (слюда, тальк и др.), следует использовать класс крупности — 300 ± 60 мкм. Скорость протекания раствора через минеральную диафрагму при такой крупности частиц и время контакта его с поверхностью минералов можно легко варьировать, изменяя давление в течение 15—40 мин, т. е. измеряя возможную продолжительность контакта минерала с раствором в процессе флотации.

Необходимая высота минеральной диафрагмы (2—18 см) определяется соотношением гидродинамического сопротивления фильтрующей подкладки и насыпной диафрагмы из частиц минерала. Чем большая доля падения давления приходится на подкладку по сравнению с долей, приходящейся на диафрагму, тем больше погрешность определяемого ζ_n . Поскольку гидродинамическое сопротивление диафрагмы определяется ее высотой и радиусом пор, т. е. размером слагающих частиц, то его можно увеличить уменьшением крупности частиц или увеличением высоты диафрагмы. Зависимость ζ_n от высоты диафрагмы при выбранных материале подкладки и крупности частиц обычно не наблюдается, когда скорость протекания раствора через минеральную диафрагму в 10—50 раз меньше скорости его протекания через подкладку. Скорость протекания v_{ϕ} измеряется объемом V , (мл) раствора, прошедшего через диафрагму и подкладку за 1 мин при перепаде давления $P = 13,3$ Па:

$$v_{\phi} = 60V/(Pt),$$

где t — время, мин.

Значение собственно ζ -потенциала подкладки (менее 0,3 мВ) при этом практически не влияет на определяемое значение ζ -потенциала минеральных частиц.

Гидродинамическое сопротивление подкладки, поддерживающей в ячейке порошковую диафрагму, может служить причиной существенного занижения определяемых значений ζ -потенциала минералов, особенно в случае крупнозернистых фракций при малой высоте порошковых диафрагм. Поэтому при работе с крупнозернистыми минералами для фильтрующих подкладок рекомендуется использовать фильтровальные капроновые ткани или капроновые сетки, а при работе с тонкодисперсными — фильтровальную бумагу.

Скорость фильтрации и электрическое сопротивление диафрагмы, контролируемое с помощью боковых платиновых электродов, достаточно быстро достигают постоянных значений, что свидетельствует о постоянстве упаковки частиц минерала в порошковой диафрагме. Электропроводность и рН вытекающего из измерительной ячейки раствора обычно также достигают постоянных значений. Значительные изменения их происходят лишь при первичном протекании раствора, при повторном — они весьма незначительны. Однако повторное протекание раствора нежелательно не только из-за увеличения времени контакта минерала с раствором, но и вследствие насыщения раствора собственными ионами минерала, приводящего к образованию нерастворимых соединений (например, с собирателями), которые (даже при коллоидных размерах) закупоривают поры капиллярной системы, вызывая резкое уменьшение скорости протекания раствора через диафрагму, вплоть до полного его прекращения.

Измерение электропроводности κ исходного раствора при протекании его через минеральную диафрагму практически не вносит осложнений в расчет ζ -потенциала, так как в окончательную расчетную формулу для «теоретического» ζ -потенциала (ζ_T) входит электропроводность $\kappa_{\text{общ}}$ раствора в порах мине-

Таблица 7.2

Значения E/P , α и ζ_H в зависимости от давления P для микроклина крупностью —150 + 44 мкм (по данным А. Н. Долженковой)

P , Па	$E = E_p - E_0$, мВ	E/P	$R_{\text{общ}}^*$ Ом	$10^{-6} \kappa_{\text{общ}}^*$ Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	ζ_H^* мВ	α	ζ_T^* мВ
0	—	—	260 000	8,30	—	4,28	—
70,66	346	65	430 000	5,03	14,8	2,58	38,2
115,99	656	75	500 000	4,43	17,3	2,22	38,4
161,32	986	81	530 000	4,08	18,2	2,10	38,2

ральной диафрагмы, определяемая в момент измерения потенциала E протекания.

При измерениях в неравновесных условиях поправка α на поверхностную проводимость и отношение E/P зависят от давления, под которым раствор протекает через минеральную диафрагму. Чем больше давление, тем больше отношение E/P и меньше α (табл. 7.2), что связано с непрерывным растворением минерала при фильтрации раствора. Чем больше накладываемое на систему давление, тем больше скорость фильтрации и ниже концентрация ионов в порах минеральной диафрагмы. В этих условиях значения ζ_n могут зависеть от давления, при котором изменяется потенциал протекания. Однако значения «теоретического» ζ -потенциала, рассчитанные по E/P и общему сопротивлению $R_{\text{общ}}$ диафрагмы, измеренному одновременно с потенциалом протекания E при одном и том же давлении, постоянны.

При исследовании зависимости ζ -потенциала от рН среды или концентрации применяемого реагента вполне оправдано проведение всей серии опытов на одной минеральной диафрагме при условии незначительного изменения скорости $V_{\text{ф}}$ фильтрации раствора. При этом диафрагму следует формировать 1 раз обязательно в дистиллированной воде и последовательно повышать или понижать рН, либо увеличивать концентрацию раствора испытуемого реагента. Каждую серию опытов заканчивают определением постоянной C для ячейки с диафрагмой из исследуемого минерала. Результаты измерений записывают в таблицу по следующей форме:

E_n , мВ	E_p , мВ	E , мВ	P , Па	E/P	$v_{\text{ф}}$, мл/мин	рН	$R_{\text{раств}}$	$R_{\text{общ}}$	t , °С
------------	------------	----------	----------	-------	-------------------------	----	--------------------	------------------	----------

Метод микроэлектрофореза используется для определения ζ -потенциала тонкодисперсных (менее 10 мкм) частиц минералов при изучении механизмов их взаимодействия с флотационными реагентами, образования шламовых покрытий и действия «носителей» при флотации. В отличие от предыдущего метода он применим для определения ζ -потенциала твердой фазы, обладающей электронной проводимостью, например металлов, так как вследствие поляризации в электрическом поле частицы проводника приобретают свойства диэлектрика.

Микроэлектрофорез — движение заряженных частиц, взвешенных в неподвижной жидкости, под влиянием электрического поля. В зависимости от знака заряда частицы передвигаются к аноду или катоду, поэтому, наблюдая под микроскопом за направлением передвижения частиц, можно определить знак заряда их поверхности. Суспензию (0,1—0,05 % твердого по массе) помещают в специальную стеклянную камеру, к концам ко-

торой прилагают разность потенциалов (50—100 В), фиксируют положение отдельной частицы и измеряют путь, который она проходит за определенный промежуток времени.

ζ -потенциал рассчитывают по формуле Гельмгольца — Смолуховского

$$\zeta = 4\pi\eta U/D, \quad (7.4)$$

где η — вязкость жидкости; U — электрофоретическая подвижность, т. е. путь, который частица проходит за 1 с при градиенте потенциала 1 В/см; D — диэлектрическая проницаемость. Значение ζ -потенциала (В)

$$\zeta = 140U,$$

где $U = h/(tH)$; h — путь, пройденный частицей, см; t — время, с; H — градиент потенциала внешнего электрического поля,

$$H = E/l = I/(Ax);$$

E — разность потенциалов, В; l — расстояние между электродами, см; I — сила тока, А; A — площадь поперечного сечения камеры, см²; κ — удельная электропроводность жидкости, Ом⁻¹·см⁻¹.

Трудности применения метода обусловлены тем, что помимо собственно электрофоретического передвижения частиц, подчиняющегося уравнению Гельмгольца—Смолуховского, в камере происходят оседание частиц и значительный электроосмотический перенос жидкости в пристенном слое камеры вследствие малого ее сечения. Например, наблюдается ускоренное движение отрицательно заряженных частиц суспензии к аноду в середине камеры и замедленное у поверхности и дна.

В идеально плоской камере значение U частиц изменяется по параболе с изменением уровня по сечению камеры. По данным М. Смолуховского истинные значения электрофоретической скорости дают измерения, сделанные на 1/5 глубины камеры. Термическое передвижение частиц можно исключить при условии хорошего термостатирования ячейки. Для устранения оседания частиц рекомендуется вести наблюдения в переменном поле при низкой частоте (0,1—10 Гц).

Для количественных измерений электрофоретической подвижности пригодны только герметически закрытые плоские камеры типа камеры Абрамсона—Дорфмана с горизонтальной ориентацией плоского капилляра. Камеру монтируют на столике микроскопа. Основная часть установки (рис. 7.8) — стеклянная плоскопараллельная камера 5 шириной 8—12 мм, длиной 30—40 мм и высотой внутренней полости 0,5—1 мм. Камера герметически соединена (на шлифах) с трехходовыми кранами 3. Камеру наполняют суспензией через воронку 6, отсасывая жидкость через трубку с резиновым шлангом 4. Нижние

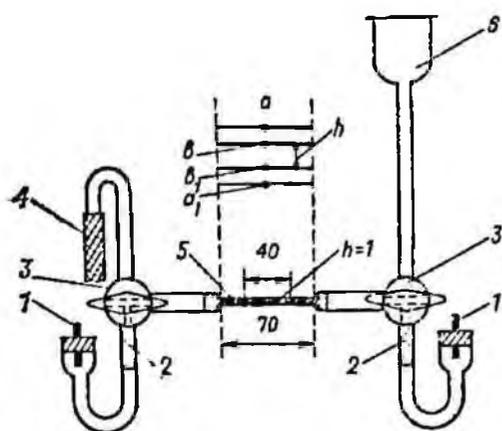


Рис. 7.8. Схема установки для измерения скорости электрофореза микроскопическим методом

отводы 2 кранов заполнены агар-агаром с раствором сульфата меди. В раствор с помощью пробок введены медные электроды 1, присоединенные к источнику постоянного тока с рабочим напряжением 100 В.

Для определения глубины камеры в центре верхней и нижней пластинок камеры делают отметку a и a_1 . В камеру засасывают водную суспензию графита, частицы которого быстро оседают на дно. С помощью микроскопа измеряют расстояние от фиксированной точки a до точки a_1 и до осевших частиц b_1 . Затем камеру переворачивают на 180° и измеряют расстояние от точки a_1 до точек b и a . Определяют высоту камеры $h = b - b_1$. Площадь S поперечного сечения камеры, необходимую для расчета градиента потенциала, определяют по средним значениям вершины и высоты камеры.

После геометрических измерений камеру промывают дистиллированной водой, заполняют суспензией для исследований и подключают внешнее напряжение 100 В. Фиксируют черту окулярмикроскопа на какой-либо частице, находящейся приблизительно на $1/5$ глубины, и измеряют скорость ее перемещения. Измерения повторяют 20—30 раз, переключая полюса.

По средним значениям всех измерений рассчитывают:

скорость движения частицы $U_ч = h/t$;

потенциала $H = I/(S\kappa)$;

скорость электрофореза $U = U_ч/H$;

ζ -потенциал — по формуле (7.4).

Для использования серийно выпускаемых установок микроэлектрофореза ζ -потенциал определяют по скорости движения частиц суспензии с помощью номограмм.

7.4. Измерение емкости двойного электрического слоя

Как было показано выше, границу раздела электрод — электролит можно рассматривать как плоский конденсатор [38]. Основное отличие электрохимической системы от обычного электрического конденсатора заключается в том, что на границе помимо заряжения двойного слоя может протекать электрохимическая реакция. Поэтому суммарный ток, протекающий че-

рез границу электрод — электролит, складывается из тока I_z заряжения двойного слоя и фарадеевского тока I_ϕ , связанного с протеканием электрохимической реакции

$$I = I_z + I_\phi.$$

Соответственно разделяется количество электричества q , подведенного к границе раздела электрод — электролит:

$$q = q_z + q_\phi.$$

Общая поляризационная емкость $C_{\text{пол}}$ электрода

$$C_{\text{пол}} = C_{\text{д.с}} + C_{\text{пс}},$$

где $C_{\text{д.с}}$ — емкость двойного слоя; $C_{\text{пс}}$ — псевдоемкость, связанная с протеканием электрохимической реакции.

В электрохимии принято разделять понятия — дифференциальная и интегральная емкость двойного электрического слоя. Дифференциальная емкость

$$C = dq/d\phi,$$

где q — заряд; ϕ — потенциал электрода.

Интегральная емкость

$$K = q/(\phi - \phi_{q=0}),$$

где $\phi - \phi_{q=0}$ — потенциал электрода относительно точки нулевого заряда в испытуемом растворе.

Дифференциальная и интегральная емкости связаны соотношением

$$K = \frac{1}{\phi - \phi_{q=0}} \int_{\phi_{q=0}}^{\phi} C d\phi.$$

Обычно измеряют дифференциальную емкость C , а интегральную емкость K рассчитывают по последней формуле. При этом заряд поверхности равен площади под кривой $C - \phi$ в интервале между $\phi_{q=0}$ и рассматриваемым значением потенциала:

$$q = \int_{\phi_{q=0}}^{\phi} C d\phi.$$

Дифференциальная и интегральная емкости равны между собой при потенциале нулевого заряда, т. е. $C = K$, если $\phi = \phi_{q=0}$ или $dC/d\phi = 0$.

Для прямых исследований характеристик двойного электрического слоя и процессов на поверхности электродов снимают электрокапиллярные кривые и измеряют емкость двойного электрического слоя.

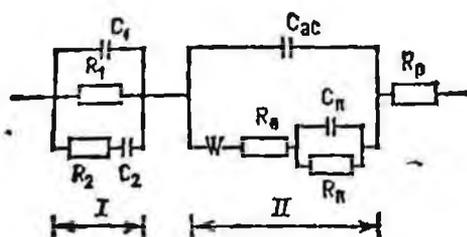


Рис. 7.9. Принципиальная эквивалентная схема (ЭЭС) импеданса минерального электрода

Поскольку прямые электрокапиллярные измерения на твердых электродах невозможны, то в этом случае измеряют емкость двойного электрического слоя и определяют ее зависимость от потенциала электрода — метод фарадеевского импеданса.

Метод фарадеевского импеданса основан на изучении реакции отклика электрохимической системы, находящейся в стационарном состоянии, на воздействие приложенного тока. Количественной характеристикой этой реакции служит полное комплексное сопротивление переменному току границы раздела электрод — раствор. Составляющие этого полного сопротивления (импеданса) могут быть теоретически связаны со строением двойного электрического слоя и кинематическими параметрами электродных процессов [37, 38].

Протекание электрического тока через границу раздела электрод — электролит вызывает отклонение электрода от равновесия, а различные факторы, влияющие на поляризацию, представляются в виде элементов эквивалентной электрической схемы (ЭЭС). При этом вместо известной в электротехнике теории эквивалентных цепей используют основные уравнения кинетики и массопереноса. Тип и порядок реакции отдельных элементов схемы устанавливают с помощью нестационарных измерений.

Эквивалентная электрохимическая схема ячейки с поляризуемым электродом в электрическом отношении идентична весьма сложной комбинации емкостей и сопротивлений (рис. 7.9). Здесь I — часть ЭЭС, характеризующая полупроводниковые свойства электрода, II — часть ЭЭС, характеризующая границу раздела электрод — раствор; R_1 и C_1 — сопротивление и емкость области объемного заряда; R_2 и C_2 — сопротивление и емкость поверхностных состояний; $C_{д.с.}$ — емкость двойного слоя; R_n , C_n — элементы эквивалентной схемы для гетерогенной реакции; R_0 — сопротивление стадии разряда; W — импеданс Варбурга; R_p — сопротивление раствора. Поэтому экспериментально задача сводится к измерению параметров схем замещения. При этом электрохимическая задача состоит в том, чтобы на основе имеющихся общих физико-химических представлений построить вероятные электрические схемы, моделирующие электрохимические процессы. Электрическая задача состоит в выборе из ряда

вероятных схем действительно эквивалентную схему с последующим определением значений его отдельных элементов, по которым, в свою очередь, могут быть вычислены скорость отдельных стадий электрохимических процессов и емкость плотной части двойного электрического слоя.

Среди различных разработанных к настоящему моменту методов измерения дифференциальной емкости (импульсный, коммутаторный, тензометрический, резонансный и др.), позволяющих учесть сопротивление раствора и сдвиг фаз между емкостью и сопротивлением, наиболее точные данные получают методом импедансного моста переменного тока.

Для идентификации эквивалентной схемы пользуются частотной зависимостью активной и реактивной составляющих импеданса электрода. Наиболее широкое распространение получили графические и графоаналитические методы [38, 42].

Для сравнительно простых ЭЭС применяют графические методы, основанные на построении частотной зависимости импеданса в различных системах координат (т. е. в зависимости от частоты $\omega^{-1/2}$, ω^{-2} и т. д.), и в каком-либо одном случае получают линейность. Это не только позволяет судить о характере ограничений, но и определить кинематические параметры процесса (из тангенса угла и наклона и других элементов).

Так, для простейшей схемы, включающей скорость $C_{д.с}$ двойного слоя и поляризующее сопротивление R_{θ} (идеально поляризующийся электрод), наблюдается линейная зависимость R_{θ} от ω^{-2} .

Когда диффузия вещества протекает несравнимо быстрее электрохимической стадии и адсорбцией можно пренебречь, граница электрод — электролит может быть представлена ЭЭС, в которой емкость $C_{д.с}$ двойного слоя и сопротивление R_{θ} электрохимического процесса соединены параллельно. В координатах $R_{\theta} - \omega^2$ схема характеризуется прямой, параллельной оси X с ординатой R_{θ} .

Если в результате электрохимической реакции происходит адсорбция на электроде потенциалопределяющих продуктов реакции, то границу раздела электрод — электролит можно охарактеризовать схемой, включающей в себя последовательное соединение сопротивления R_p раствора с адсорбционной емкостью C_p и параллельное соединение емкости $C_{д.с}$ двойного слоя. В координатах $R_p^{-1} - \omega^{-2}$ можно найти $\lim (R_p) = (C_p + C_{д.с})^2 / (R_p C_p^2)$. При этом емкость двойного слоя находят из выражения для тангенса угла наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = R_p C_{д.с}^2$$

Если скорость диффузии сравнима со скоростью электрохимической реакции ЭЭС дополнительно содержит диффузионный импеданс W (импеданс Варбурга), состоящий из емкости C_R и

сопротивления R_R , соединенный в последовательную цепочку с сопротивлением R_p раствора и адсорбционной емкостью C_n .

Если импеданс диффузии таков, что по сравнению с ним можно в некоторой области частот пренебречь сопротивлением электрохимической реакции и импедансом адсорбции, то ЭЭС состоит из параллельно соединенных импеданса Варбурга $R_R - C_R$ и емкости $C_{д.с}$ двойного слоя. В координатах $C_R - \omega^{-1/2}$ должна получиться прямая, экстраполяция которой до $\omega^{-1/2}$ дает возможность определить $C_{д.с}$. Константа A импеданса Варбурга определяется по углу наклона зависимостей $R_R - \omega^{-1/2}$ и $C_R - \omega^{-1/2}$: $\operatorname{tg} \alpha = 2A$ и $\operatorname{tg} \alpha = 2A^{-1}$.

Если сопротивление электрохимической реакции сравнимо с импедансом диффузии, а импедансом адсорбции в некотором интервале частот можно пренебречь, то ЭЭС представляет собой последовательное соединение импеданса Варбурга и сопротивления раствора, замкнутое на емкость двойного электрического слоя. В этом случае в координатах $[(C_R - C_{д.с})R_2\omega^{3/2}]^{-1} - \omega^{1/2}$ ЭЭС характеризуется прямой с углом наклона 45° , отсекающей на оси Y отрезок, равный $R_p A^{-1}$. Если можно пренебречь в некотором интервале частот сопротивлением электрохимической реакции, то прямая, аналогичная предыдущей, отсекает на оси Y отрезок $A^{-1}C_n^{-1}$.

По методу Н. М. Новосельского [9] находят эквивалентные схемы на основании построения частотной зависимости состав-

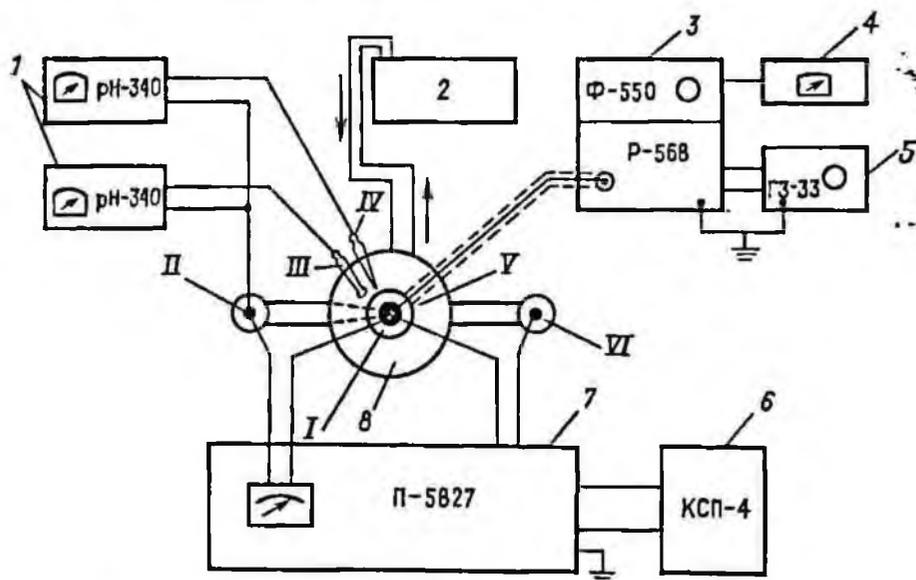


Рис. 7.10. Блок-схема потенциостатической установки для поляризационных исследований:

1 — рН-метр; 2 — ультра термостат; 3 — мост переменного тока с нуль-индикатором; 4 — катодный вольтметр; 5 — генератор импульсов; 6 — электронный потенциостат; 7 — электрохимическая ячейка; I — VI — электроды соответственно минеральный, сравнения, стеклянный платиновый, черный платиновый, вспомогательный платиновый

ляющих импеданса в двух системах координат: $jz'' - z'$ и $z' - j\omega z''$, где z' — активная, а jz'' — реактивная составляющие комплексного сопротивления системы.

Для идентификации сложных ЭЭС применяют графоаналитические методы с использованием ЭВМ.

Методика измерений. Измерение емкости двойного электрического слоя переменным током методом производят с помощью моста переменного тока, в одном плече которого находятся электрохимическая ячейка, а в другом — последовательно соединенные магазины стандартных емкостей $C_{ст}$ и сопротивлений $R_{ст}$ (эквивалентная электрическая схема ячейки). В два других плеча моста включены наборы стандартных сопротивлений. При подаче на мост тока с переменным направлением синусоидальной формы баланс моста достигается за счет уравнивания емкости C_x и сопротивления R_x образца набором стандартных $C_{ст}$ и $R_{ст}$.

Установка (рис. 7.10) включает в себя мост переменного тока Р-568 с генератором звуковых колебаний ГЗ-33 и нуль-индикатором Ф-550, стеклянную шестиэлектродную электрохимическую ячейку, схему поляризации электрода постоянным током (потенциостат П-5827) и схему термостатирования ячейки с ультратермостатом.

Стеклянная ячейка имеет два отделения, разделенные шлифом. В первом помещаются на шлифах исследуемый электрод I , вспомогательный (платиновый) электрод V в цепи переменного тока, трубки для ввода водорода, азота и реагентов и капилляр Лугина от каломелевого электрода сравнения II . Во втором отделении находится второй вспомогательный платиновый электрод VI для поляризации исследуемого электрода постоянным током.

Исследуемый электрод представляет собой образец чистого минерала в форме цилиндрика диаметром 5 мм, одна из сторон которого смочена электролитом, а на другую нанесен омический контакт. Высота электрода должна в несколько раз превышать диффузионную длину пробега неосновных носителей, чтобы устранить влияние инжекции из контакта на свойства границ электрод — электролит. Омические контакты на минеральные образцы наносят наплавлением индия, и в некоторых случаях используют ртутные контакты. Для проверки отсутствия выпрямления и запорного слоя в контакте изготавливают два одинаковых контакта и снимают вольт-амперные характеристики системы, по которым судят о качестве контактов. После этого один из контактов удаляют. Полученный таким образом электрод вплавляют в стеклянный или тефлоновый держатель и закрепляют с помощью шлифа в крышке ячейки.

Исследуемый электрод перед опытом зачищают стеклянным порошком, промывают несколько раз этиловым спиртом и

водой. Для удаления слоя с нарушенной структурой кристаллической решетки образцы минералов подвергают электрохимической полировке в соляной кислоте в течение 30 мин [42]. За полировкой снова должна следовать тщательная промывка.

Вспомогательным электродом для наложения переменного тока служит платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью и закрепленная с помощью стеклянного держателя строго симметрично минеральному электроду на расстоянии 4—5 мм от него. Площадь поверхности вспомогательного электрода должна на несколько порядков превышать площадь исследуемого электрода. Такое соотношение необходимо для уменьшения дисперсии емкости и нивелирования вклада емкости вспомогательного электрода в общий импеданс.

Для поляризации исследуемого электрода постоянным током используется электрод в виде платиновой проволоки, отделяемый от анодного пространства ячейки электрическим ключом.

Особое внимание при измерениях уделяют чистоте растворов и химических реактивов. Растворы готовят на бидистилляте и перед опытом подвергают адсорбционной очистке платинированной платиной, а затем катодной очистке непосредственно в измерительной ячейке. Ячейку термостатируют с погрешностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ультратермостатом 2 типа УТУ-2177. Измерения проводят на фоне раствора электролита (например, 0,1 М Na_2SO_4), в котором многие минералы ведут себя более или менее индифферентно.

Ячейку перед измерениями тщательно промывают раствором серной кислоты, содержащим 30 % перекиси водорода, а затем дважды дистиллированной водой и собирают. В ячейку заливают исходный раствор, плотно закрывают все шлифы и продувают в течение 30—40 мин инертным газом (водород, азот) для вытеснения кислорода. Затем быстро помещают в нее подготовленный минеральный электрод и задают начальное значение потенциала ($-1,2$ В). Выдерживают электрод около 20 мин, продолжая пропускать водород через исследуемый раствор.

По окончании подготовительных работ устанавливают заданную частоту на генераторе ГЗ-33 (например, 100 Гц), подключают исследуемый и вспомогательный электроды в цепи переменного тока к мосту Р-568 и подают на него от звукового генератора переменное напряжение (не более 8 мВ). Для измерения напряжения используют ламповый вольтметр. Настраивают частоту звукового генератора и индикатор нуля до получения максимальной амплитуды на экране электронно-лучевой трубки. Поочередно меняя значения C_x и R_x , уравнивают мост, добиваясь сведения эллипса на экране индикатора к горизонтальной линии. С помощью потенциостата меняют потен-

циал исследуемого электрода через 0,05 В в сторону более положительных значений φ и всякий раз, уравнивая мост, снимают кривую $C - \varphi$ до значений $\varphi = +1$ В.

Измерив емкость в растворе фона, в ячейку быстро вводят реагент, пропускают водород в течение 20 мин и снова снимают кривую $C - \varphi$ в прямом и обратном направлениях. Проводят измерения следующих видов:

снятие частных зависимостей, т. е. измерение импеданса электрода при различной частоте (10—100 кГц) при каждом потенциале;

снятие зависимостей $C - \varphi$ при экстремальной частоте в растворе фона и в присутствии органических соединений;

определение кинетики адсорбции, т. е. изучение характера изменения емкости и псевдоемкости в зависимости от потенциала электрода и времени выдержки его в растворе.

Результаты измерений записывают в таблицу по следующей форме:

f , Гц	φ , В	I , мкА	C_x , мкФ	R_x , Ом	Состав раствора
----------	---------------	-----------	-------------	------------	-----------------

При измерении индекса сначала определяют C_m и R_m магазинов моста, затем приводят их к единице площади $S_{эл}$ геометрической поверхности электрода: $C_1 = C_m/S_{эл}$; $R_1 = R_m/S_{эл}$ и пересчитывают на параллельную схему соединения:

$$C_2 = \frac{C_1 \operatorname{tg}^2 \alpha}{1 + \operatorname{tg}^2 \alpha}; \quad R_2 = (R_1 - R_3) (1 + \operatorname{tg}^2 \alpha);$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{10^6}{\omega C_1 (R_1 - R_3)},$$

где R_3 — сопротивление электролита;

По полученным данным строят кривые $C - \varphi$, определяют потенциал нулевого заряда (плоская зона), адсорбцию, потенциал адсорбции и другие параметры электродных процессов.

В качестве примера на рис. 7.11 приведены кривые дифференциальной емкости галенитового электрода в фоновом растворе электролита и в присутствии органического вещества (бутилового ксантогената). На кривых $C - \varphi$ наблюдается минимум в области нулевого заряда, который объясняется тем, что двойной слой в этих условиях является максимально диффузным. Следовательно, по минимуму емкости можно определить потенциал нулевого заряда (или потенциал плоских зон).

При адсорбции органических соединений на твердых электродах наблюдается снижение емкости при потенциалах адсорбции и резкое ее возрастание при потенциалах десорбции, что объясняется возрастанием расхода электричества при изменении потенциала на $\Delta\varphi$ по сравнению с расходом электричества в отсутствие адсорбции.

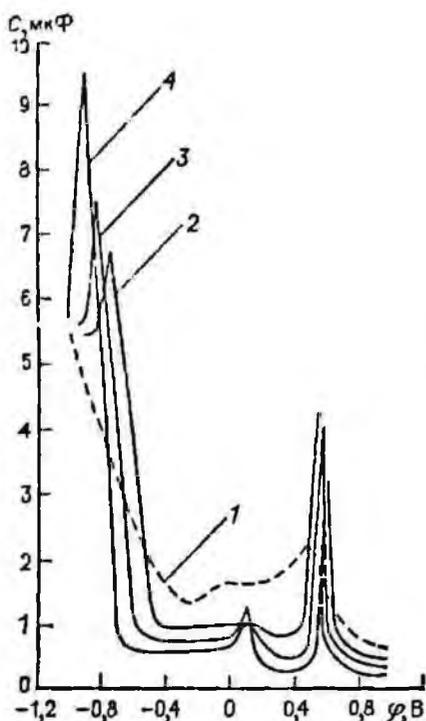


Рис. 7.11. Кривые дифференциальной емкости галенитового электрода в растворе 0,1 М Na_2SO_4 с различным содержанием бутилового ксантогената при рН 9,5:

1—0 М; 2— $1,2 \cdot 10^{-6}$ М; 3— $1,2 \cdot 10^{-5}$ М; 4— $1,2 \cdot 10^{-4}$ М

Из кривых $C - \varphi$ может быть рассчитана адсорбция органического вещества. Двукратное интегрирование позволяет рассчитывать зависимость поверхностной работы σ от потенциала:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{\max} \int_{\varphi_q=0}^{\varphi} C d\varphi^2 = \\ &= \sigma_{\max} - \int_{\varphi_q=0}^{\varphi} \varepsilon d\varphi, \end{aligned}$$

где σ_{\max} — максимальное значение σ при потенциале нулевого заряда; C — емкость; ε — поверхностный заряд.

Рассчитанные кривые $\sigma - \varphi$ совмещают таким образом, чтобы их участки, соответствующие области десорбции, совпали, а затем находят производную $(d\sigma/d \ln C)\varphi$. Адсорбцию Γ рассчитывают по известному термодинамическому уравнению:

$$\Gamma = (1/RT) (\partial\sigma/\partial \ln C).$$

Достоверность описанного метода подтверждена на платиновом и висмутовом электродах.

7.5. Поляризационные методы исследования кинетики электродных процессов

Электродной поляризацией называют отклонение потенциала электрода от равновесного значения при прохождении через электрохимическую систему тока, т. е. в необратимых условиях. Функциональную зависимость плотности тока i от перенапряжения ΔE называют поляризационной характеристикой.

В задачу исследований входит определение лимитирующей стадии, порядка и характера электродной реакции, константы скорости, определяющей реакции (катодная или анодная), плотности i_0 тока обмена, коэффициентов переноса, природы и

состава ионов, участвующих в электродном акте, наличия и характера адсорбции ПАВ на электродах на основе снятия поляризационных характеристик.

Перед изучением электрохимической кинетики желательнее иметь термодинамическое описание системы (выявляют все реагенты, продукты промежуточных и конечных соединений, стехиометрию частных реакций и полного электродного процесса).

Методы изучения кинетики электродных процессов делятся на классические и релаксационные. К классическим относят метод стационарных поляризационных кривых, а к релаксационным — потенциостатические, гальваностатические и переменноточные.

Все методы могут быть реализованы на потенциостатической установке (см. рис. 7.10), которая представляет собой электронную следящую систему, поддерживающую ток поляризации в цепи электрической ячейки на таком уровне, чтобы падение потенциала вблизи исследуемого электрода соответствовало бы заданному. Конструкция электрохимических ячеек и методики изготовления электродов подробно описаны в литературе [39—42].

Получение потенциостатических (стационарных), потенциодинамических или гальваностатических поляризационных кривых определяется программой работы потенциостата.

Потенциостатический метод. Знание стационарной скорости процесса при различном потенциале имеет исключительно большое значение при решении теоретических и прикладных вопросов минеральных равновесий. Это же относится и к другим стационарным характеристикам, например зависимости от стационарного потенциала равновесной адсорбции компонентов раствора. При нахождении зависимостей стационарной плотности тока от потенциала $i_{ст} = f(\varphi)$ потенциал обычно изменяют скачками по 5—10 мВ. Необходимое время выдержки электрода при постоянном потенциале устанавливают опытным путем (до стабилизации тока).

Снятие кривые $i_{ст} = f(\varphi)$ возможно тремя способами.

1. Всю кривую снимают на одном электроде. Этот метод наиболее производителен.

2. Для получения каждой точки (при определенном потенциале) используют отдельный электрод. Это необходимо при исследовании электрода после поляризации, например для измерения количества адсорбированного вещества изотопным методом.

3. Исследуемый интервал значений потенциала делят на определенные характерные области, в каждой из которых соответствующий участок кривой снимают на отдельном электроде. Например, устанавливают сначала потенциал пассивации и

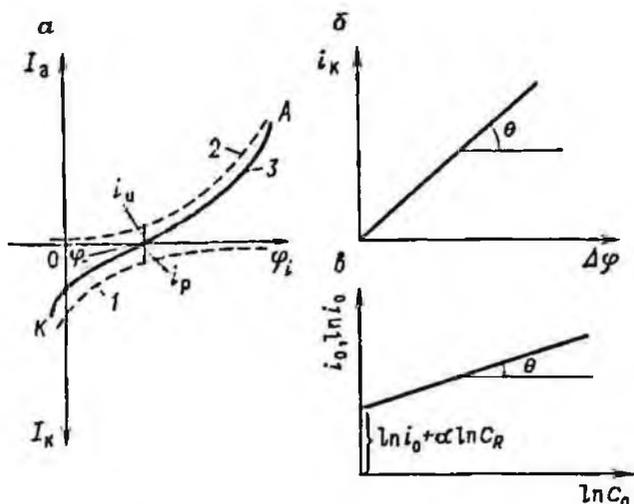


Рис. 7.12. Стандартные поляризационные кривые (а) на твердом электроде и их графический анализ (б, в):

1 и 2 — парциальные катодная и анодная кривые; 3 — суммарная поляризационная кривая; i_H — плотность тока поляризации; i_p — плотность тока разряда; I_a и I_k — сила соответственно анодного и катодного тока

снимают на одном электроде кривую при понижении потенциала (падающий участок и активную область), а на втором — при увеличении потенциала (пассивная область).

После обработки полученных зависимостей $i_{ct} = f(\varphi)$ появляется возможность определить константу реакции, активность ионов, числа переноса, а также необходимые термодинамические данные для построения и анализа диаграмм минеральных равновесий в координатах φ — рН.

Поскольку потенциал электрода зависит не только от силы тока, но и от площади электродной поверхности, то для сравнения различных результатов необходимо фиксировать не силу, а плотность тока. Использование метода осложняется тем, что на твердых электродах истинная площадь поверхности, а следовательно, и плотность тока не остаются постоянными. Кроме того, помимо скачка потенциала на электроде измеряется сопротивление электролита, зависящее от расстояния капилляра Лугона от поверхности электрода (1—2 мм). Важно добиться, чтобы внутреннее сопротивление раствора и экранирование электрода стали весьма малыми.

Экспериментально полученная поляризационная кривая (рис. 7.12, а), представляет собой сумму частных катодной и анодной кривых.

В общем случае смешанного контроля, когда протекание электрохимической реакции лимитируется концентрационной поляризацией и перенапряжением перехода, зависимость между

потенциалом электрода и плотностью поляризующего тока описывается уравнением:

$$i = i_0 \left[\frac{C_{O|x=0}}{C_0} \exp\left(-\frac{\alpha z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}\right) - \frac{C_{R|x=0}}{C_R} \exp\left(\frac{\beta z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}\right) \right],$$

где i_0 — плотность тока обмена; $C_{O/x=0}$ и $C_{R/x=0}$ — концентрация соответственно окисленной и восстановленной формы реагирующих веществ у поверхности электрода и в объеме электролита; α и β — константы; z — число электронов; $(\varphi - \varphi_p)$ — разность между текущим и равновесным положением электрода.

Для стандартных условий и малых значениях поляризации последнее уравнение упрощается, например, для катодной кривой будем иметь:

$$i_k = i_0 \left(1 - \frac{\alpha z F}{RT} \Delta\varphi - 1 - \frac{\beta z F}{RT} \Delta\varphi \right) = -i_0 \frac{z F}{RT} \Delta\varphi.$$

Построив графики i_k (рис. 7.12, б) и приняв $\operatorname{tg} \theta = -i_0 z F / (RT)$, можно определить силу тока обмена при данной концентрации. Зная i_0 при разных C_0 в растворе, можно построить зависимость $\ln i_0 - \ln C_0$ (рис. 7.12, в) и по тангенсу угла наклона прямой определить коэффициент переноса α , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат — стандартную плотность тока обмена (i_0).

При большой константе скорости переноса поверхностная концентрация ионов не равна их концентрации в объеме и расчеты носят более сложный характер [37, 38].

Во многих случаях очень важную информацию дают потенциостатические измерения при одном потенциале, который соответствует характерной точке или области кривой $i = f(\varphi)$. Подобные измерения интересны тем, что дают возможность проследить поведение электрода без воздействия и под воздействием изучаемого фактора. Изучаемым параметром обычно является скорость электродного процесса в условиях, когда она выражена плотностью поляризующего тока, что позволяет просто и быстро регистрировать ее изменение. Параметры, изменяемые в ходе опыта, могут быть весьма разнообразны. Так, без прерывания поляризации при $\varphi = \text{const}$ можно полностью заменять раствор ячейки или вводить в него определенную дозу реагента, включать и выключать перемешивание, изменять температуру (для чего необходима термостатированная электрохимическая ячейка), накладывать различные типы облучения.

Потенциодинамический метод. Большая ценность нестационарных потенциостатических измерений, включая нахождение нестационарных зависимостей скорости процесса от потенциала и изучение переходных процессов, т. е. протекающих при переходе системы электрод — раствор от равновесного состояния к неравновесному (и наоборот), от одного стационарного

состояния к другому, предопределила широкое распространение метода снятия нестационарных кривых $i = f(\varphi)$ чаще всего со скоростью изменения потенциала от сотых долей до десятков вольт в час (медленные $i - \varphi$ кривые). Получение таких кривых возможно двумя способами.

1. Вручную изменяют потенциал одинаковыми скачками (по 20—100 мВ) и дают одинаковую выдержку при каждом φ . Минимальное время выдержки при постоянном потенциале 1—2 мин, но не меньше 20—30 с, максимальное — несколько часов. Этот метод применяют, когда при смещении потенциала определяют не только силу тока, но и дополнительно измеряют какой-либо другой параметр, например, емкость электрода методом полного импеданса, что требует определенной затраты времени.

2. Используют автоматическую развертку потенциала для его непрерывного смещения с заданной скоростью (потенциодинамические кривые $\varphi - i$). Поскольку автоматическое непрерывное смещение потенциала значительно удобнее и точнее ступенчатого ручного и облегчает автоматическую запись, то второй способ предпочтительнее первого. То обстоятельство, что некоторые характерные параметры кривых $i = f(\varphi)$ становятся стационарными в тех условиях, когда плотность тока i еще не стабилизировалась, позволяет определять стационарные характеристики по нестационарным (с точки зрения скорости реакции).

Влияние на скорость электродного процесса изменения состояния поверхности электрода, связанного с адсорбцией или селективным растворением, или состава приэлектродного слоя в ходе опыта вполне сравнимо с непосредственным влиянием потенциала. Для детального исследования механизма процесса снимают нестационарные зависимости $i = f(\varphi)$ при быстром изменении потенциала (быстрые кривые $\varphi - i$). В этом случае потенциал электрода необходимо изменять быстрее, чем протекает тот или иной «нежелательный» процесс на поверхности электрода. В качестве внешнего задатчика потенциала можно использовать генератор прямоугольных импульсов с достаточной крутизной фронта, например генератор импульсов Г5-15. Быстрое изменение силы тока легко регистрируется с помощью малоинерционного зеркального гальванометра или осциллографа.

Метод кривых заряжения и спада потенциала. В данном случае потенциостат используется для создания определенного исходного состояния исследуемого электрода путем выдержки его при постоянном заданном потенциале и для работы с потенциалом, который трудно или нельзя поддерживать в условиях гальваностатической поляризации (область предельных диффузионных токов).

После выдержки электрода при $\varphi = \text{const}$ прерывают цепь поляризации и определяют зависимость потенциала от времени прерывания (кривая спада потенциала). После включения поляризации происходит разряд емкости двойного слоя, причем плотность тока разряда выражает скорость электрохимической реакции в соответствующем интервале потенциалов.

Если изучаемый переходный процесс значительно изменяет потенциал электрода не менее чем за несколько секунд, то для прерывания цепи поляризации или переключения схемы можно использовать обычные тумблерные и курбельные переключатели, а для записи кривых — самопишущие потенциометры с достаточно малым временем пробега каретки. Для изучения быстрых процессов необходимы специальная электронная аппаратура и осциллографическая запись потенциала [42]. Анализ полученных кривых позволяет получить ценные сведения о кинетике реакции, емкости двойного слоя, потенциале начала окисления и природе промежуточных частиц даже тогда, когда в практически реализуемых стационарных условиях замедленной стадией является диффузия в растворе [37, 40, 42].

При изучении кинетических параметров электродных процессов возникает необходимость определения временной зависимости потенциала электрода при пропускании тока по заданной программе. Задается амплитуда импульса тока или скорость развертки тока поляризации, а зависимость перенапряжения электродного процесса представляется в координатах $\varphi - t$ (кривая заряжения). Метод кривых заряжения можно эффективно использовать для изучения окислительно-восстановительных и адсорбционных процессов на поверхности твердых электродов.

Так, если минерал, покрытый окисной пленкой, погрузить в инертный электролит и включить катодную поляризацию при постоянной силе тока, то электрод зарядится до потенциала восстановления оксида. Пока протекает восстановление потенциал имеет постоянное или почти постоянное значение, так как заряды расходуются на восстановление оксида, а на кривых $\varphi - t$ образуется плато. По окончании восстановления электрод снова зарядится и примет более высокое значение потенциала очередного процесса восстановления.

Анализ поляризационных кривых заряжения дает возможность определить толщину оксидной пленки и ее фазовый состав. Для этого снимают серию кривых заряжения, начиная их с различных исходных значений потенциала (рис. 7.13). При потенциале φ_0 образуется оксид, восстанавливаемый при потенциале φ_1 , соответствующем линии 2—2, после чего идет восстановление H^+ при потенциале φ_2 (линия 3—3). Затем ток поляризации выключают и электроду задают потенциал φ_2 , более отрицательный, чем φ_1 . При катодной поляризации от потен-

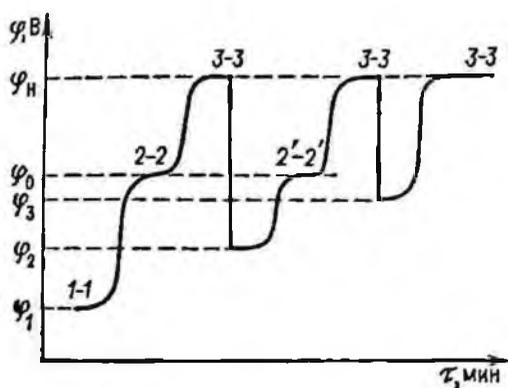


Рис. 7.13. Кривые заряжения, снятые последовательно от возрастающих значений исходного потенциала

циала φ_2 снова наблюдается площадка восстановления оксида при φ_0 (линия 2'—2'). При следующем исходном значении потенциала φ_3 оксид уже не образуется и электрод прямо заряжается до потенциала φ_n восстановления водорода. Следовательно, равновесный потенциал образования оксида находится между φ_2 и φ_3 . Последовательно уменьшая различие между φ_2 и φ_3 , можно определить равновесный потенциал образования оксида с точностью до нескольких милливольт. А по значению равновесного потенциала $\varphi_{\text{равн}}$, используя термодинамическое уравнение Нернста для модельных реакций

$$\varphi_{\text{равн}} = \varphi_0 + (0,059/2z) \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

можно установить, какое именно окисленное соединение образуется в данных условиях.

Метод вращающегося дискового электрода позволяет определить природу замедленной стадии электродного процесса, коэффициент диффузии, число участвующих в реакции электронов, природу и константу нестойкости промежуточных метастабильных продуктов гетерогенных реакций и ряд других характеристик электродных процессов [37].

Вращающийся дисковый (рис. 7.14, а) электрод представляет собой диск 1 из исследуемого образца, впрессованный (или впаиванный) в изолирующий держатель 2 из стекла или тефлона. Держатель устанавливается в электрохимическую ячейку строго вертикально и приводится во вращение от электродвигателя. При этом ось вращения электрода должна проходить строго через центр диска. Диск поляризуется через металлический токоотвод 3 от внешнего источника (потенциостата).

При быстром вращении дискового электрода вокруг оси жидкость, соприкасающаяся с центральными частями диска, отбрасывается центробежной силой к краям, а точкой набегающей струи жидкости из объема становится центр диска. В конечном итоге распределение концентрации реагирующих ве-

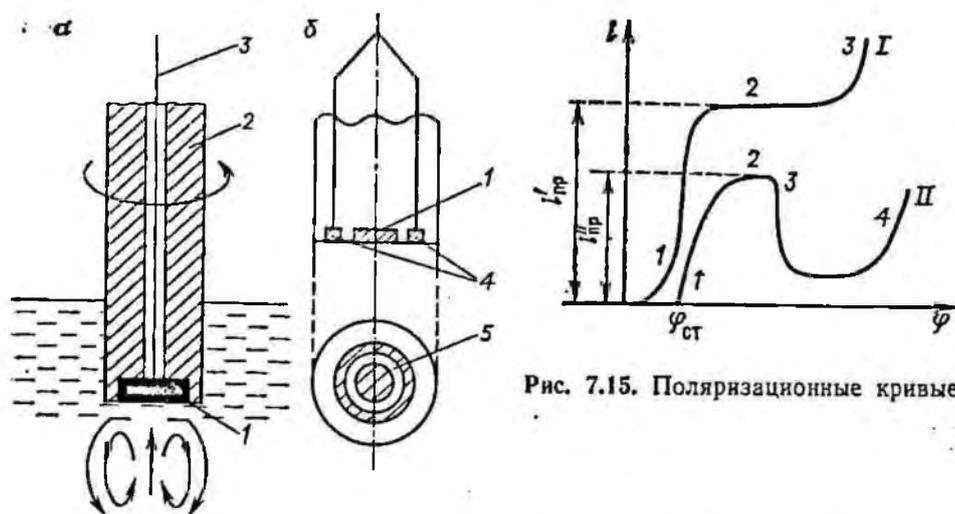


Рис. 7.15. Поляризационные кривые

Рис. 7.14. Схемы вращающегося дискового электрода (а) и дискового электрода с кольцом (б)

ществ у поверхности вращающегося диска обусловлено диффузией в потоке жидкости. Для обеспечения равномерного распределения реагентов и продуктов реакции по всей поверхности радиус диска должен намного превышать толщину гидродинамического пограничного слоя, а все другие поверхности внутри жидкости должны находиться на расстоянии, значительно превышающем радиус диска.

Скорость вращения диска должна быть не больше критического числа Рейнольдса Re , при котором возникает турбулентность: $Re = (r^2\omega/\nu) < 10^5$, где r — радиус диска; ω — угловая скорость; ν — кинематическая вязкость.

Перед опытом поверхность диска осторожно шлифуют тонкой наждачной бумагой и шерстяной тканью, затем промывают дистиллированной водой и протирают венской известью. Затем электрод промывают дважды 5 %-м раствором серной или соляной кислоты с последующей тщательной промывкой дистиллятом.

В электрохимическую ячейку пропускают инертный газ в течение получаса, после чего снимают кривые $i - \varphi$ в потенциодинамическом режиме (с помощью потенциостата). Кривые записывают автоматически на самопишущем потенциометре типа КСП-4.

В исследуемом растворе снимают кривые $i - \varphi$ при разной частоте вращения диска. По полученным данным строят графики зависимости $i - \varphi$ и $i_d - \sqrt{\omega}$ (где i_d — предельная плотность тока; ω — частота вращения диска) и находят значение плотности предельного тока диффузии. Поляризационную

кривую снимают, сначала увеличивая плотность тока, а затем уменьшая. В общем случае кривые состоят из трех ветвей (рис. 7.15).

Предельная диффузионная плотность тока [37]

$$i_d = 0,62zFC_0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2},$$

где z — число электронов, участвующих в реакции; E — число Фарадея; C_0 — концентрация разряжающихся ионов; D — коэффициент диффузии разряжающихся ионов.

Метод позволяет установить природу замедленной стадии суммарного электродного процесса. Если зависимость $i_d \sim \omega^{-1/2}$ выражается прямой, проходящей через начало координат, то лимитирующей стадией является диффузия вещества к электроду. Если же лимитирующая стадия не связана с подводом и отводом реагирующего вещества, то плотность тока не зависит от частоты вращения.

В условиях перехода от лимитирующей стадии массопереноса к замедленной стадии разряда или замедленной гетерогенной химической реакции предельная скорость определяется предельной плотностью тока:

$$i_{np} = K(C_i^0)^p,$$

а измеряемая плотность тока

$$i = K(C_i^s)^p,$$

где K — константа; C_i^0 и C_i^s — концентрация реагирующих веществ соответственно в объеме и у поверхности электрода ($C_i^s/C_i^0 = 1 - i/i_d$); p — порядок реакции.

Отсюда

$$\frac{i}{i_{np}} = \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^p = \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^p \quad \text{или}$$

$$\lg i = \lg i_{np} + p \lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right),$$

где $a = 0,62 \cdot 10^5 nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_i^0$; ω — частота вращения диска.

Согласно последнему уравнению зависимость $\lg i$ от $\lg [1 - i/(a\sqrt{\omega})]$ представляет собой прямую, угол наклона которой указывает на порядок реакции, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg i_{np}$.

Для изучения многостадийных процессов, сопровождающихся образованием нестойких промежуточных продуктов, химических превращений продуктов, электродных реакций, а также процессов адсорбции, сопровождающих электрохимические реакции, применяют дисковый электрод с кольцом (рис. 7.15, б). Торцовая поверхность дискового электрода с кольцом состоит

из трех элементов: центрального диска 1 из исследуемого образца материала; кольцевого электрода 4 из металла, выполняющего функцию индикаторного электрода, и разделяющей их изолирующей прокладки 5. Дисковый и кольцевой электроды имеют отдельные цепи поляризации. Потенциал дискового электрода изменяют в соответствии с программой эксперимента в потенциостатическом или потенциодинамическом режиме. Потенциал кольцевого электрода поддерживают постоянным в области предельного тока диффузии процесса окисления или восстановления определяемого вещества.

При интенсивном вращении дискового электрода с кольцом продукты реакции (или промежуточные продукты) относятся на кольцевой электрод и здесь под действием поляризующего тока окисляются или восстанавливаются. Зависимость скорости реакции на кольце (сила тока, питающего кольцо, I_k) от суммарной скорости исследуемой реакции на дисковом электроде (сила тока поляризации диска I_d) может быть выражена соотношением [37]

$$I_k = \frac{K_d z_1}{K_k z_2} \frac{N}{1 + K_p/D} I_d,$$

где K_d и K_k — стехиометрические коэффициенты исследуемого вещества в реакциях его образования на диске и окисления (восстановления) на кольце; D — коэффициент диффузии; z_1 и z_2 — число электронов, участвующих в соответствующих электродных реакциях; N — коэффициент конвективного переноса; K_p — константа скорости реакции превращения промежуточного продукта на диске; K_p/D — характеризует утрату промежуточных частиц в процессе превращения в конечный продукт (на основании экспериментальной зависимости можно рассчитать константы нестойкости промежуточных продуктов и выявить их природу).

Очень важное значение для оценки кинетических параметров имеют размеры изолирующей прокладки. Так, для прокладки малой толщины коэффициент N определяется отношением силы тока на кольце и диске:

$$N = [(r_{30}/r_{10})^3 - (r_{20}/r_{10})^3]^{2/3},$$

где r_{10} — радиус диска; r_{20} , r_{30} — соответственно внутренний и внешний радиусы кольца.

Размеры диска, изолирующей прокладки и кольца в каждом случае определяют конкретными задачами исследований и особенностями электродных процессов.

Метод поляризационных диаграмм применяют для изучения взаимного влияния проводящих минералов при их контакте на окисление и восстановление поверхности, взаимодействие с

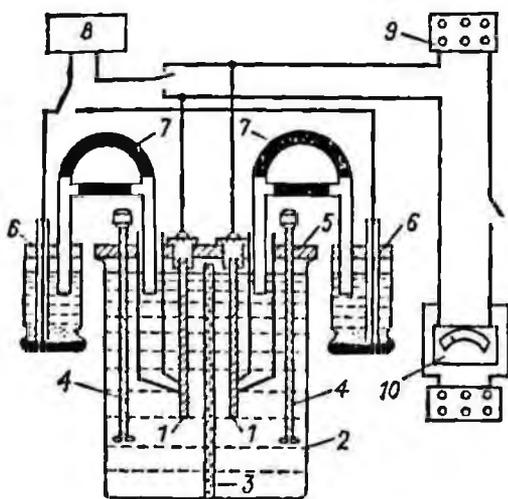


Рис. 7.16. Схема установки для изучения работы модели коррозионного элемента

реагентами в процессах флотации, гидрометаллургии, геотехнологии.

Систему из двух или более проводящих минералов в контакте, находящихся в электропроводящей среде, можно уподобить коррозионному элементу, сила протекающего тока в котором зависит от суммарного сопротивления всех его

участков. Аналогичная картина наблюдается и в случае электрохимической неоднородности поверхности, вызываемой интерметаллическими включениями, дефектами, дислокациями и т. д.

Сила коррозионного тока $I_{кор}$ такого элемента

$$I_{кор} = \frac{\varphi_k^H - \varphi_a^H}{P_k + P_a + R},$$

где φ_k^H и φ_a^H — начальные неравновесные электродные потенциалы соответственно катода и анода при отсутствии коррозионного тока; P_k и P_a — торможение соответственно катодного и анодного процессов; R — омическое сопротивление анода.

Поскольку торможение катодного и анодного процессов пропорционально соответственно катодной ($\Delta\varphi_k$) и анодной ($\Delta\varphi_a$) поляризации, то

$$I_{кор} = \frac{\varphi_k^H - \varphi_a^H}{\Delta\varphi_k + \Delta\varphi_a + R}.$$

Сущность метода заключается в снятии анодной и катодной поляризационных кривых исследуемой коррозионной пары с последующим графическим анализом коррозионной диаграммы поляризации для определения контролирующего фактора и силы коррозионного тока [40—41].

Схема установки для исследования коррозионных процессов представлена на рис. 7.16. Поляризацию изучают на модели микроэлемента, представляющего собой короткозамкнутый коррозионный элемент с электродами 1, помещенными в стеклянный сосуд 2, разделенный пористой перегородкой 3 и закрытый текстолитовой крышкой 5. Исследуемый элемент поляризуется током от внешнего источника (потенциостат), либо ток возникает в самом элементе при замыкании электродов. Электроды

соединены электролитическими ключами 7 с каломельными электродами 6 сравнения и подключены к потенциометру 8. Для перемешивания раствора служит мешалка 4.

Исследование начинают с измерения потенциалов катода и анода при отсутствии внешней поляризации. Затем включают внешний источник тока в цепь поляризации электродов. Анодную и катодную кривую можно снимать одновременно. Для чего скачками с помощью магазина сопротивлений 9 изменяют силу поляризующего тока (0,1 мА) и спустя 2—5 мин измеряют потенциалы катода и анода. Для измерения силы тока служит микроамперметр 10.

По мере повышения поляризующего тока потенциалы анода и катода сближаются и при омическом сопротивлении $R = 0$ через элемент протекает максимальный ток коррозии (I_{\max}). Процесс протекает при одинаковом потенциале φ_x анода и катода. При этом потенциале поляризационные кривые пересекаются.

По результатам измерений строят диаграммы поляризации в координатах $\varphi - I$ (рис. 7.17).

Графический метод расчета скорости коррозии ($v_{\text{кор}} = KI_{\max}$) позволяет при потенциале φ_x вычислить величину катодной и анодной поляризации:

$$\Delta\varphi_k = \varphi_k^H - \varphi_x; \quad \Delta\varphi_a = \varphi_x - \varphi_a^H.$$

Отсюда определяют степень контроля:

$$K_k = 100 \Delta\varphi_k / (\varphi_k^H - \varphi_a^H);$$

$$K_a = 100 \Delta\varphi_a / (\varphi_k^H - \varphi_a^H); \quad K_R = 100 I_{\text{кор}} R / (I_{\max} R),$$

где K_k , K_a , K_R — степень соответственно катодного, анодного и омического контроля.

Степень процесса, имеющую наибольшую степень контроля, называют контролирующим фактором коррозии. Для диаграммы (рис. 7.17, б) $K_k > K_a$, следовательно, процесс идет с катодным контролем.

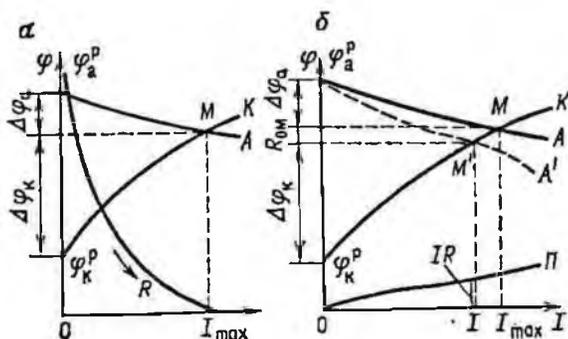


Рис. 7.17. Коррозионные диаграммы поляризации при нулевом (а) и отличном от нуля (б) омическом сопротивлении

Для оценки роли омического фактора в кинетике процесса измеряют электродные потенциалы двух минералов, например халькозина (анод) и галенита (катод), в контакте на шлифе, расположенном горизонтально в плоской кювете, в которую наливают раствор электролита (0,1 н Na₂SO₄, pH 8). Специальное устройство позволяет перемещать носик капилляра, связывающего раствор с электродом сравнения, вдоль шлифа перпендикулярно линии контакта. Наблюдаемая разность потенциалов не превышала 0,65 В. Если допустить, что окислителем в этом случае является кислород, то можно приблизительно определить максимальную эдс как разность равновесных потенциалов:

$$E = \varphi_{\text{равн}}^{\text{O}_2} - \varphi_{\text{равн}}^{\text{PbS}}$$

При pH 8 $\varphi_{\text{равн}}^{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 0,758 \text{ В}$; $\varphi_{\text{равн}}^{\text{PbS}} = -0,192 \text{ В}$; $E = 0,758 - (-0,192) = 0,95 \text{ В}$. Обнаруженная экспериментально величина $\Delta\varphi/E$ составит:

$$f = 100\Delta\varphi/E = 100 \cdot 0,065/0,95 = 6,84 \%$$

Приведенный расчет показывает, что значение сохранившейся $\Delta\varphi$ для чистых сульфидных поверхностей относительно мало. Почти все изменение потенциала от $\varphi_{\text{равн}}$ до $\varphi_{\text{стац}}$ обусловлено электрохимической поляризацией, т. е. сдвигом потенциала, определяемым кинетикой электродных процессов.

Роль омического фактора в общем процессе, вероятно, возрастает в случае контакта минералов, на поверхности которых находится оксидная пленка, обладающая очень малой электронной проводимостью. В этом случае ток коррозии также может быть определен графическим методом. Для этого по известному сопротивлению R рассчитывают омические потери напряжения при различных значениях I и строят прямую OP (см. рис. 7.17, б). Затем омическое напряжение суммируют с одной из поляризационных кривых (например, с анодной A) и получают кривую $\varphi_a^p - A'$. Точка M' пересечения этой кривой с кривой $\varphi_k^p - K$ соответствует силе коррозионного тока I' при конечном сопротивлении R . По значению коррозионного тока определяют степень контроля процесса.

7.6. Измерение поверхностной проводимости дисперсных систем

Явление поверхностной проводимости наблюдается в капиллярных системах и заключается в том, что содержащийся в капиллярах раствор электролита обладает большей удельной электропроводностью, чем тот же раствор вне системы. Увеличение электропроводности обусловлено проводимостью избыточных (адсорбированных) ионов в двойном электрическом слое твердой фазы. Следовательно, проводимость χ раствора в порах или в капилляре выражается как сумма двух слагаемых:

$$\chi = \chi_0 + \chi_s,$$

где χ_v — удельная электропроводность объема раствора; χ_s — поверхностная проводимость.

На поверхностную проводимость существенное влияние оказывают строение двойного электрического слоя, внешняя поляризации и адсорбция, т. е. все те факторы, от которых зависит поверхностный потенциал. Теоретические аспекты влияния адсорбции на поверхностную проводимость рассмотрены в работах Сандомирского, Ф. Ф. Волькенштейна. В общем случае показано, что

$$\chi_s = 4 \sqrt{\kappa_{nv} \kappa_{pv}} \int_0^{V_s} \left(\text{Sh} \frac{V_m - V}{2kT} \text{Sh} \frac{V}{2kT} \right) \left(\frac{dV}{dx} \right)^{-1} dV,$$

где κ_{nv} и κ_{pv} — соответственно электронная и дырочная удельная проводимость в глубине кристалла; V_s — поверхностный потенциал, являющийся функцией концентрации адсорбированных частиц; V_m — потенциал экстремума χ_s ; V — потенциал в плоскости x .

Из данного выражения видно, что функция $\chi_s = \chi_s V_s$ экстремальная и адсорбция может вызывать инверсию поверхностной проводимости.

При адсорбции акцепторных частиц в случае n -полупроводника $\Delta\chi_s < 0$, в случае p -полупроводника $\Delta\chi_s > 0$. При адсорбции донорных частиц в случае n -полупроводника $\Delta\chi_s > 0$, в случае p -полупроводника $\Delta\chi_s < 0$.

По знаку $\Delta\chi_s$ в случае примесного полупроводника при известном типе проводимости можно судить об акцепторной и донорной природе адсорбированных частиц. И наоборот, при известной природе адсорбированных частиц по знаку $\Delta\chi_s$ можно судить о природе полупроводника.

Измерение поверхностной проводимости порошков минералов может дать ценные сведения о характере взаимодействия поверхности слабопроводящих минералов с флотационными реагентами. Во многих случаях изменение поверхностной проводимости является однозначным критерием хемосорбции, а отсутствие влияния адсорбции на поверхностную проводимость свидетельствует о физической адсорбции или «слабой» форме хемосорбции частиц реагентов на сильно «дефектной» поверхности полупроводника, когда заряд, вносимый сорбированными частицами, пренебрежительно мал по сравнению с «биографическим» зарядом поверхности.

Проводимость порошковой диафрагмы и раствора измеряют по обычной схеме моста Кольрауша. В качестве источника переменного тока может служить генератор звуковой частоты, а в качестве нуль-инструмента — нуль-индикатор или осциллограф.

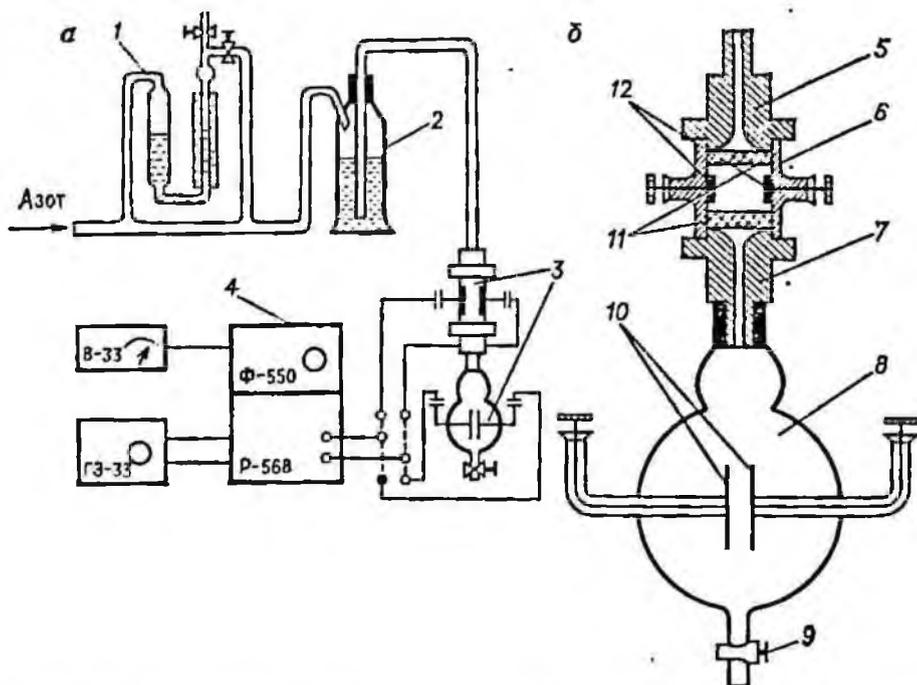


Рис. 7.18. Схема установки (а) и ячейки (б) для измерения поверхностной проводимости дисперсных минералов

Установка для измерения поверхностной проводимости в порошковых днафрагмах (рис. 7.18, а) состоит из электрохимической ячейки 3, моста переменного тока 4, сосуда 2 с испытываемым раствором реагентов, манометра 1 (реометра-индикатора) и системы подачи и очистки газа.

Измерительная ячейка (рис. 7.18, б) представляет собой комбинацию двух ячеек: для измерения поверхностной проводимости порошка минерала и проводимости раствора. Первая ячейка, изготовленная из фторопласта, имеет разборную конструкцию и состоит из трех частей. Верхняя 5 и нижняя 7 части имеют стеклянные фильтры 11 и соединяются резьбой с цилиндрической центральной частью 6, в которую вмонтированы платиновые электроды 12. Верхняя часть ячейки через штуцер соединяется с системой подачи испытываемого раствора. На нижнем штуцере жестко закреплена ячейка 8 для измерения проводимости раствора, прошедшего через порошок минерала. Ячейка изготовлена из платнированного стекла с вплавленными электродами 10 из платнированной платины и краном 9 для выпуска раствора. При необходимости измерительная ячейка может быть погружена в термостатированную водяную ванну.

Такая конструкция отвечает требованиям удобства и тщательности промывки ячейки между измерениями, обеспечивает

плотность упаковки минерального порошка и постоянство условий фильтрации через него раствора реагентов. Несоблюдение этих условий может значительно отразиться на результатах измерений.

После того, как измерительная ячейка тщательно промыта и измерено сопротивление фонового раствора, вывинчивают верхнюю часть 5 ячейки и в ячейку помещают навеску минерала определенной массы и крупности. Ввинчивая верхнюю часть ячейки и среднюю до определенной метки, достигают постоянной для всех опытов плотности упаковки порошка минерала. Затем через минеральный порошок профильтровывают под небольшим избыточным давлением 1 л раствора с различной концентрацией реагентов. По окончании требуемого времени контактирования (30 мин) из ячейки удаляют избыточную влагу продувкой инертным газом и измеряют сопротивления R минерального порошка.

Давление газа в системе подачи раствора и расход газа для продувки ячейки контролируется прибором, который может работать и как манометр и как реометр-индикатор.

Сопротивление R измеряют по мостовой схеме с применением моста переменного тока Р-568, индикатора нуля Ф-550 и звукового генератора ГЗ-33. С целью устранения влияния внешних электромагнитных полей на результаты измерений ячейку и провода измерительной схемы экранируют металлической сеткой и заземляют. Возможность переключения измерительной цепи на одну из двух ячеек позволяет измерять сопротивление порошка минерала и пропускаемого через него раствора реагентов в любой момент опыта.

7.7. Изучение процессов контактной и объемной поляризации минералов

Для изучения процессов контактной и объемной электрохимической обработки минеральных частиц флотационной крупности используются специальные электрохимические ячейки (рис. 7.19, а, б). Установка включает стеклянный цилиндр 4 с дном, перегородками 8 и боковыми отверстиями 9. В отверстиях перегородки установлена воронка 7. Сверху цилиндр закрыт крышкой 3 с отверстиями.

Над перегородками, в верхней части цилиндра, расположена электродная система, состоящая из наклонного 6 рабочего и вертикального 5 вспомогательного электродов (рис. 7.19, а) или двух вертикальных 13 электродов (рис. 7.19, б). Для измерения потенциала минеральных частиц используется индикаторный электрод 10. Измерение электродного потенциала осуществляется относительно хлорсеребряного электрода 1, соединенного с объемом ячейки капилляром 11 и трубкой 12.

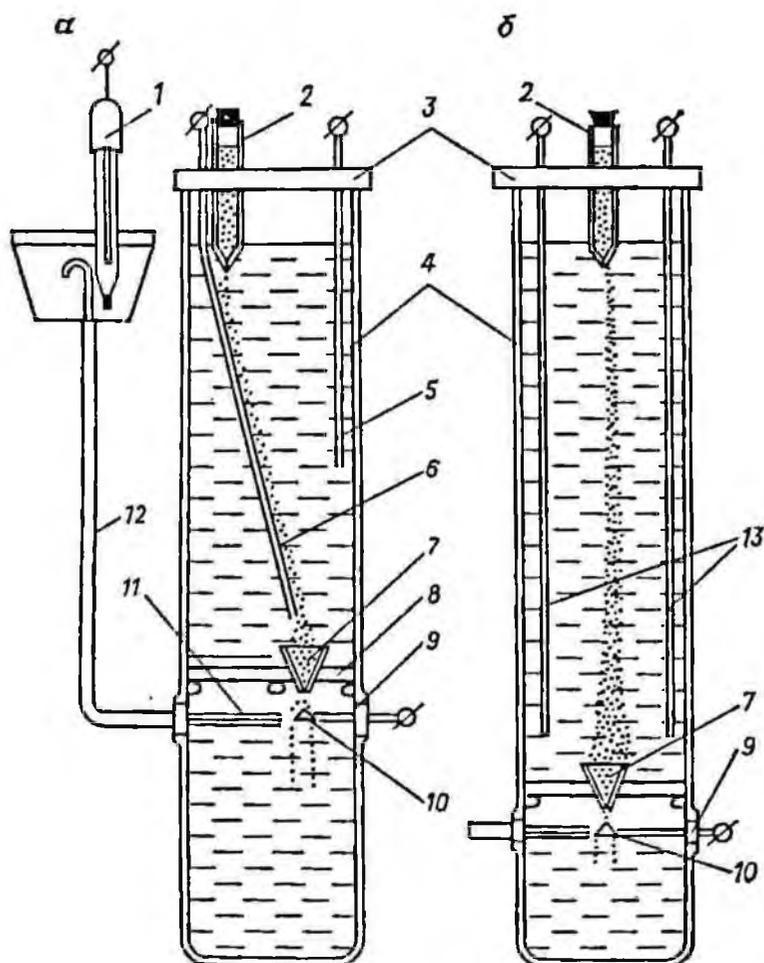


Рис. 7.19. Электрохимические ячейки для изучения процессов контактной (а) и объемной (б) поляризации минеральных частиц

Для подачи минеральных частиц в ячейку на крышке установлена емкость 2 с калиброванной воронкой 1. При погружении емкости с калиброванной воронкой в электролит минеральные частицы высыпаются на нее и попадают на рабочий электрод или (при изучении объемной электрообработки) в пространство между рабочими электродами. К электродной системе подключают регулируемый источник напряжения, создающий требуемое электрическое поле в ячейке.

Минеральные частицы, пройдя электрообработку в верхней части ячейки, через воронку собираются и направляются в нижнюю часть на серебряный индикаторный электрод, где высокоомным потенциометром измеряется их электродный потенциал относительно вспомогательного электрода. Такая ячейка позволяет моделировать условия электрообработки при контакте

частиц с наклонными электродами и в объеме между рабочими электродами.

Возможность измерения потенциала частиц суспензии с помощью серебряного индикаторного электрода подтверждена для системы сульфидный минерал — серебряный индикаторный электрод. Так, серебряный индикаторный электрод через 15—20 с принимает 90—95 % потенциала, соответствующего коррозионному потенциалу пирита в данных условиях, и 80—90 % потенциала сфалерита. Важное условие эксперимента — поддержание высокой чистоты поверхности рабочего и измерительного электродов. После каждой серии опытов рабочий и измерительный электроды должны подвергаться химической очистке и полировке.

8. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ

8.1. Основные понятия кинетики флотации

Кинетика флотации охватывает комплекс вопросов, относящихся к закономерностям изменения скорости этого процесса. Исследование кинетики приводит к более полному раскрытию механизма процесса. Кинетические закономерности должны стать основой методов расчета аппаратов и схем флотации, открыть дополнительные возможности в управлении промышленным процессом, ставить и решать вопросы его интенсификации.

Основная задача изучения кинетики флотации — проникновение в механизм процесса и создание общего количественного описания флотации. Решение этой общей задачи включает исследование элементарного акта флотации (столкновение и закрепление минеральных частиц на воздушных пузырьках), изучение влияния на скорость процесса основных факторов флотации (крупность частиц, расход реагентов, аэрация, гидродинамика потоков в камере, плотность пульпы и др.), построение моделей флотационного процесса, разработку методов расчета флотационных машин и схем.

Основной показатель при оценке работы флотационной машины — ее производительность, выражаемая массой руды, перерабатываемой в единице объема машины за единицу времени. Производительность определяется прежде всего скоростью, с которой протекает процесс. Скорость флотационного процесса — изменение величины, характеризующей результат процесса, в единицу времени.

Можно определить скорость флотации как частное от деления извлечения ϵ на время процесса t — средняя скорость флотации. Применение ее ограничено, поскольку скорость непрерывно изменяется по мере протекания флотации: в начале процесса она значительна, а затем резко уменьшается, стремясь к нулю. Отношение ϵ/t сглаживает неравномерность скорости во времени. Среднюю скорость используют для общей оценки процесса.

При исследовании закономерностей флотации необходимо определять скорость в любой момент времени, численно равную производной по времени от показателя процесса (обычно — извлечение). Можно определить скорость флотации в любой момент времени, проведя касательную к кривой изменения показателя процесса во времени в нужной точке: скорость равна тангенсу угла наклона касательной. Впервые таким образом определил скорость флотации Хубер Пану в 1931 г.

При флотации изменяется не только извлечение, но также выход и качество концентрата, плотность пульпы и другие характеристики. Поэтому для определения скорости флотации можно использовать производную любого показателя процесса или функции от него. Так, К. Ф. Белоглазов предложил для оценки скорости флотации производную по времени от функции извлечения $\ln [1 - \epsilon(t)]^{-1}$.

Для вывода уравнения скорости флотации можно использовать общий закон действия масс. Его применение оправдывается статистическим характером процесса. Применительно к флотации закон действия масс формулируется следующим образом: скорость выноса частиц в пену пропорциональна концентрации воздушных пузырьков и минеральных частиц, т. е.

$$dC/dt = -KN^mC^n, \quad (8.1)$$

где C — счетная или массовая концентрация частиц; N — концентрация воздушных пузырьков. Показатели степени m , n называются порядком флотации соответственно по воздуху и твердому, а их сумма — порядком флотации*. Множитель K , показывающий, с какой скоростью идет процесс, называется константой скорости, или удельной скоростью флотации. Знак минус характеризует уменьшение концентрации частиц в камере вследствие выноса в концентрат.

Закон действия масс в приложении к флотации впервые применен И. Н. Плаксиным, В. И. Классеном и Г. С. Бергером. Простейший случай образования агрегата пузырек — частица

* Данный термин принят по аналогии с термином «порядок химической реакции». Часто применяемый термин «порядок уравнения кинетики» неудачен, так как порядком уравнения (дифференциального) называется порядок высшей из производных, входящих в него.

наблюдается при $m = n = 1$, т. е. когда один пузырек минерализуется одной частицей. В этом случае порядок флотации равен двум. Возможны случаи, когда пузырек одновременно сталкивается не с одной, а с $n \neq 1$ частицами, или когда частица закрепляется сразу на $m \neq 1$ пузырьках. При этом порядок флотации равен соответственно $n + 1$ или $m + 1$. Наиболее общий случай описывается уравнением (8.1). Порядок флотации для него равен $n + m$. Вероятность того, что $n + m > 1$, невелика.

- Можно принять, что столкновение различных частиц с пузырьком происходит независимо друг от друга. Тогда, если вероятность столкновения одной частицы с пузырьком равна P , то вероятность одновременного столкновения двух частиц равна P^2 , трех P^3 и т. д. Так как $P \ll 1$, то вероятность столкновения двух и более частиц мала. Поскольку аэрационные характеристики современных флотационных аппаратов достаточно высоки, то можно считать, что недостатка свободной поверхности жидкость — газ в камере нет. Поэтому изменением концентрации воздушных пузырьков можно пренебречь, и уравнение (8.1) примет вид

$$dC/dt = KC^n.$$

Наиболее вероятно столкновение пузырька с одной частицей, тогда показатель n в уравнении равен единице, а уравнение (8.1) примет вид

$$dC/dt = -KC. \quad (8.2)$$

Из уравнения (8.2) видно, что при единичной концентрации твердого в пульпе константа K численно равна скорости флотации и имеет размерность $[T^{-1}]$. Понятно, что пузырек не обязательно выносит в концентрат одну частицу, таких частиц может быть, например, 10. Означает ли это, что порядок флотации равен 10? Одновременное столкновение пузырька с десятью частицами практически невероятно, однако за время подъема пузырька в камере он может многократно сталкиваться с частицами и часть их закрепится. Поскольку эти столкновения происходят в разные моменты времени, то порядок флотации остается равным единице.

Понятие одновременности требует пояснений. В реальных процессах события могут происходить с небольшим сдвигом во времени. Возникает вопрос, насколько малым должен быть этот сдвиг, чтобы считать события одновременными. Характерным масштабом времени во флотации является минимально необходимое для закрепления время контакта частицы с пузырьком. Если столкновение нескольких частиц с одним пузырьком происходит в пределах этого времени, то их можно считать одновременными [43, 44, 45].

8.2. Кинетические модели процесса флотации и области их применения

Кинетические модели процесса флотации почти вдвое моложе самого процесса. Первые модели возникли при попытках аппроксимировать опытные данные простыми кривыми. Чаще всего, по аналогии с кинетикой химических реакций, применялось дифференциальное уравнение (8.2) первого порядка. Эта модель предложена Цуниги и К. Ф. Белоглазовым и развивается во многих работах.

При выводе уравнения К. Ф. Белоглазова предполагается, что пульпа мономинеральна и монодисперсна, т. е. флотируемость зерен не изменяется в течение флотации, а объем пульпы, скорость подачи и дисперсность воздуха, а также время пребывания пузырьков в пульпе постоянны. Кроме того, сделано допущение, что процесс не лимитируется недостатком свободной поверхности воздушных пузырьков.

Рассмотрим границы применимости уравнения К. Ф. Белоглазова. Естественно, эти границы определяются прежде всего различиями между реальным процессом и гипотетическим, основанном на сделанных при выводе уравнения допущениях.

Допущение об идентичности свойств флотируемых зерен на практике никогда не выполняется: частицы различаются содержанием полезного компонента, размером, массой, формой. Даже внутри узкого класса крупности существует распределение по флотируемости. Пузырьки, как и частицы, распределяются по крупности, что приводит к различию их флотационной активности. Определим из уравнения К. Ф. Белоглазова, записанного в виде

$$\varepsilon = 1 - \exp(-Kt), \quad (8.3)$$

производную в начальный момент времени:

$$d\varepsilon/dt = K \exp(-Kt); \quad d\varepsilon/dt|_{t=0} = K.$$

Это означает, что уже при $t = 0$ процесс имеет максимальную скорость, равную K , т. е. процессу не нужно никакого времени для «разгона».

В реальных условиях всегда необходим некоторый промежуток времени, за который процесс должен набрать скорость. За этот период времени должно произойти столкновение частицы с пузырьком, закрепление и вынос флотокомплекса в концентрат. Поэтому кривая скорости флотации должна быть не экспоненциально убывающей, а иметь экстремум. Соответственно, зависимость $\varepsilon(t)$ должна быть не экспонентой, а иметь перегиб на начальном участке. Такой вид кинетических кривых обоснован Н. Н. Виноградовым на базе положений неравновесной термодинамики процессов разделения, а также получен ав-

торами при экспериментальных исследованиях кинетики промышленного процесса в цикле цинковой флотации Зырянской фабрики.

Одно из основных допущений, сделанных при выводе уравнения Белоглазова, — отсутствие недостатка свободной поверхности воздушных пузырьков. В действительности степень заполнения поверхности пузырьков минеральными зернами может быть значительной, особенно в начале процесса. Расчеты А. Д. Погорелого показали, что минерализация пузырьков со временем уменьшается, т. е. стесненная флотация в ходе процесса превращается в свободную. При этом оказывается, что процесс флотации имеет первый порядок, если начальная минерализация пузырьков не превышает 15—20 %. В противном случае флотация отклоняется от первого порядка. Очевидно, того же следует ожидать и в случае, когда не выполняются другие допущения, принятые при выводе уравнения (8.2).

Большинство авторов главным аргументом в пользу отличного от единицы порядка n флотации считает отклонение экспериментальных данных от уравнения с $n = 1$. Аппроксимируя результаты опытов, одни исследователи получили второй порядок, у других n варьируется в тех или иных пределах. Так, в работе О. С. Богданова n изменяется от 1 до 6. Достоверного теоретического обоснования повышения порядка флотации не приводится. Полученные уравнения имеют лишь интерполяционный характер и не раскрывают механизма процессов, протекающих при флотации. Как справедливо отметил Фюрстенау, вряд ли можно говорить о наличии фундаментальной теоретической основы процесса, порядок которого может меняться от 1 до 6.

Задача состоит не в поисках кривой (или набора отрезков кривых), наиболее удачно приближающейся к опытным данным, а в выявлении механизма процесса. Скорость флотации, как и другие суммарные характеристики процесса, нельзя изучать изолированно, не стремясь заглянуть в сущность его, не связывая кинетику с механизмом процесса, с явлениями взаимодействия элементарных актов. Начатая в 50-е гг. полемика была связана, главным образом, с вопросом о том, какое уравнение лучше описывает кинетику флотационного процесса. Сегодня дискуссия о порядке флотации представляет уже в основном исторический интерес в связи с разработкой описания процесса, основанного на учете распределения материала по флотирруемости.

Результаты экспериментов по флотации узких классов различных минералов показали, что в подавляющем большинстве случаев угол наклона графика $\ln(1 - \epsilon)^{-1} = f(t)$ уменьшается в процессе опыта. Это связано с физико-химической неоднородностью поверхности даже узких классов крупности минералов,

и следовательно, с их различной флотоактивностью. Таким образом, и для чистых минералов полное подчинение кинетики процесса флотации уравнению К. Ф. Белоглазова скорее исключение, чем правило, встречающееся в случаях, когда частицы однородны не только по крупности, но и по молекулярной природе их поверхности и форме. Конечно, с точки зрения практики такой подход смысла не имеет, поскольку задача флотации — выделение ценного компонента из неоднородной смеси. Однако это упрощение — необходимый этап в создании количественного описания процесса.

В качестве оценки флотируемости можно использовать такие характеристики, как краевой угол смачивания, время индукции, потенциал поверхности. Однако эти априорные оценки являются косвенными и не отражают полностью результатов реального процесса, протекающего во флотационной камере. Наиболее общей оценкой является константа скорости флотации, характеризующая, с одной стороны, крупность частиц, их физико-химические свойства, во многом определяемые номенклатурой используемых реагентов, а с другой стороны, гидродинамические параметры аппарата. Различие в свойствах частиц флотируемого материала описывается функцией распределения $\varphi(K, \beta)$. Тогда уравнение (8.3) можно записать в виде

$$\varepsilon = \int_0^{K_{\max}} \int_0^{\beta_{\max}} \varphi(K, \beta) [1 - \exp(-Kt)] dK d\beta. \quad (8.4)$$

Функция распределения $\varphi(K, \beta)$ частиц сырья по флотируемости K и содержанию β в них ценного компонента определяется следующим образом $\varphi(K, \beta) dK d\beta$ численно равно доле в исходном сырье частиц, характеризующих узкими интервалами флотируемости $[K, K + dK]$ и содержания $[\beta, \beta + d\beta]$ полезного компонента. Поскольку измерение функции $\varphi(K, \beta)$ затруднено, то вместо нее вводят две новые $\gamma(K)$ и $\beta(K)$. Функция $\gamma(K)$ представляет собой распределение минеральных частиц исходной руды по флотируемости: $\gamma(K) dK$ равно доле узкой фракции $[K, K + dK]$; в эту узкую по флотируемости фракцию могут входить частицы с разным содержанием полезного компонента. Функция $\beta(K)$ представляет собой зависимость среднего содержания ценного компонента в частицах узкой фракции от их флотируемости: $\beta(K)$ равно среднему содержанию ценного компонента в конкретной узкой фракции $[K, K + dK]$.

В работе А. Д. Погорелого (1961 г.) впервые было дано определение распределения по флотируемости, показано его значение, предложены уравнения процесса с учетом как дискретного, так и непрерывного спектра флотируемости, наме-

чены методы расчета. Однако эта работа, к сожалению, осталась практически незамеченной. Идея введения распределения по флотуемости в кинетическое уравнение привлекла более широкое внимание исследователей после доклада Т. Имайцуми и Т. Инуэ на VI Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых (Канн, 1963). В работах З. В. Волковой сделана попытка учесть различие во флотационных свойствах частиц путем введения понятия флотационного соответствия и распределения частиц и пузырьков по размерам.

Простейший способ введения распределения по флотуемости — учет нефлотуемого остатка, при этом материал делится на две резко отличные фракции. В сущности, уравнения кинетики флотации двухкомпонентной смеси также учитывают разделение материала на две фракции. Выделение в материале лишь двух классов по свойствам недостаточно, необходимо разделить материал на большее число классов. Это означает переход к уравнениям кинетики, учитывающим функцию распределения по флотуемости.

Выделив важнейшие параметры процесса, можно построить многомерный спектр. Наметки такого подхода проявились у А. Д. Погорелого: константа скорости делится на составляющие, одна из которых характеризует свойства материала, а другая — гидродинамику аппарата. В определенном смысле можно говорить о двумерном спектре применительно к работе Р. Тилле и Ж. Пану. Понятие многомерного спектра было впервые сформулировано И. М. Зайденбергом. Для раздельного учета влияния отдельных технологических факторов при построении модели процесса использовано понятие о многомерном фазовом пространстве, координаты которого могут характеризовать различные свойства частиц пульпы: размер частиц, содержание ценного материала, вероятность закрепления частиц на пузырьке. Характеристикой неоднородности пульпы в данном случае будет распределение массы твердого в пространстве этих трех параметров, т. е. трехмерный флотационный спектр.

Возможность применения этой гипотезы зависит от знания структуры кинетической константы и умения строить соответствующие функции распределения. Трехмерное распределение в значительно упрощенном виде нашло место только в модели Р. Кинга. Рассматриваются распределения: по крупности — $f_d(d)$; по минеральному составу зерен крупностью d — $f_e(e/d)$; по поверхностной активности частиц крупностью d и фиксированного минерального состава — $f_s(s/e, d)$, используемые для расчета и оптимизации флотационных схем.

В проанализированных выше моделях пульпу и пену в камере машины рассматривают как нечто единое целое. Двухфазные модели процесса основаны на том факте, что частицы могут не только переходить из пульпы в пенный слой, но и воз-

вращаться обратно; такие модели содержат уже не одну кинетическую константу, суммарно оценивающую процесс, а две константы скорости перехода из пульпы в пену и обратно. Если прообраз классического уравнения кинетики флотации — простая химическая реакция, то прообраз двухфазной модели — реакция обратимая. Вероятно, следует рассматривать обратимость самого прилипания, так как процесс флотации является результатом взаимодействия процессов перехода частицы из водной фазы в воздушную и обратно.

Двухфазная модель процесса флотации впервые была предложена Арбайтером и Харрисом. Содержимое камеры делится на две самостоятельные части — пульпу и пену, взаимообмен между которыми описывается кинетикой первого порядка. Результаты флотации определяются средним временем пребывания частиц как в пульпе, так и в пене. Можно уточнить описание процесса, рассмотрев и другие возможные состояния. Модель такого рода предложили Мика и Фюрстенау. Это система четырех обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение содержания частиц в каждом из четырех состояний: свободных в пульпе; закрепившихся на пузырьках в пульпе; закрепившихся в слое пены; свободных в пенном слое. Предполагается, что пульпа достаточно разбавлена и хорошо перемешана, а объем неаэрированной пульпы в камере почти постоянен. Частицы делятся на классы по флотиремости ($i = \overline{1, n}$), пузырьки — по размерам ($j = \overline{1, n}$). Для простоты принимают пенный слой пространственно однородным. Модель содержит много неизвестных параметров: константы выпадения частиц i -го класса из слоя пены, непосредственного перехода из пульпы в пену (без закрепления на пузырьках), отрыва от пузырьков j -го размера в пульпе, скорости перехода частиц i -го класса на пузырьки j -го размера и т. д.

Модель была справедливо подвергнута критике П. А. Ребиндером как формальная. Трудно раскрыть физический смысл многочисленных констант: модель, содержащая $2[n(1 + m)]$ коэффициентов, не может быть правильно оценена сопоставлением с опытными данными. Несовершенство этой модели признавали и ее авторы. Однако модель имеет принципиальное значение — она позволяет выделить и рассмотреть изолированно ряд субпроцессов.

Результаты флотационного разделения во многом определяются условиями переноса частиц в жидкой фазе и на воздушных пузырьках — скоростью движения потоков, турбулентностью, дисперсностью воздушной фазы, размером и плотностью частиц. Флотационное разделение нельзя рассматривать вне пространства; применение методов теории массопереноса позволяет внести в модель процесса перемещение в пространстве.

На основе синтеза представлений об обратимости флотационного прилипания с принципами теории массопереноса построена модель, описывающая работу флотационной камеры, включающая члены, характеризующие источники свободных и прикрепленных к пузырькам частиц (K_1, C_p, K_2, C_b), перенос частиц по направлениям всех координатных осей как за счет скорости движения потоков ($\text{div } \vec{V}_p C_p, \text{div } \vec{V}_b C_b$), так и за счет перемешивания в аппарате ($\text{grad } D_p C_p, \text{grad } D_b C_b$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_p}{\partial t} &= -K_1 C_p + K_2 C_b - \text{div} [\vec{V}_p C_p + \text{grad} (D_p C_p)]; \\ \frac{\partial C_b}{\partial t} &= K_1 C_p - K_2 C_b - \text{div} [\vec{V}_b C_b + \text{grad} (D_b C_b)], \end{aligned} \quad (8.5)$$

где C_b, C_p — концентрация твердого соответственно на пузырьках и в пульпе; K_1, K_2 — константы скоростей переходов из пульпы на пузырек и обратно; V_p, V_b — скорость соответственно частиц и пузырьков; D_p, D_b — коэффициенты, характеризующие перемешивание пульпы частицами и пузырьками.

Найти решение системы проще для случая, когда выделяются определенные основные направления движения потоков частиц, на которые могут накладываться сопутствующие пульсации движения. Например, для колонного аппарата можно считать основным для свободных частиц движение сверху вниз, а для закрепленных на пузырьках — снизу вверх и ограничиться учетом осевого перемешивания. Система запишется в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_p}{\partial t} &= -K_1 C_p + K_2 C_b - V_p \frac{\partial C_p}{\partial x} + D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C_b}{\partial t} &= K_1 C_p - K_2 C_b + V_b \frac{\partial C_b}{\partial x} + D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Для расчетов параметров колонных машин по рассматриваемой модели для системы уравнений определяют соответствующие начальные и граничные условия.

Создание математических моделей процесса, все более полно охватывающих его закономерности, невозможно без синтеза различных направлений. Так, появились модели, объединяющие массоперенос и распределение частиц по флотирруемости; двухфазные модели, учитывающие распределение по флотирруемости; модели, включающие в себя распределение по флотирруемости и обратимость прилипания.

Совершенно естественно стремление исследователей включить в рассмотрение все большее число существенных факторов процесса и ожидание того, что это со временем приведет к построению общей модели процесса. Результаты, полученные при синтезе различных подходов, поддерживают это убеждение. Однако стремление ввести в явном виде все важные факторы в описание процесса неизбежно ведет к усложнению модели. Происходит диалектический переход количества в качество: если до определенного момента включение в описание процесса

дополнительных факторов позволяет более полно раскрывать сущность процесса, то в дальнейшем оно приводит к потере информации о процессе.

Подтверждающим примером этому является модель, предложенная Т. Мика и Д. Фюрстенау в виде системы из четырех обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих взаимные переходы частиц между четырьмя состояниями: свободные частицы в пульпе и в пенном слое, закрепившиеся частицы на пузырьках в пульпе и в слое пены. Модель при всей ее полноте и общности не получила дальнейшего развития или хотя бы экспериментального подтверждения. Это связано, во-первых, с тем, что в ней не определены методы разбиения частиц и пузырьков на классы. Во-вторых, даже для однородных по свойствам частиц и пузырьков определение коэффициентов, входящих в уравнения, практически невозможно. Кроме того, сложно и получение экспериментальной информации, необходимой для такого расчета, поскольку число точек на кинетической кривой должно значительно превышать число искомых коэффициентов, что практически трудно достижимо; точность расчета будет невелика, а ценность полученной информации сомнительна ввиду сложности интерпретации рассчитанных наборов коэффициентов. Заметим, что эта модель при всей ее сложности не содержит параметров, характеризующих гидродинамику и конструкцию аппарата.

Все это позволяет утверждать, что усложнение модели процесса путем явного введения в нее все новых факторов имеет разумные границы. Сложность процесса заставляет исследователя выбирать существенные факторы и методы описания, соответствующие поставленной задаче, чтобы представить процесс в виде достаточно простой модели, поддающейся количественному расчету и качественному анализу. В данном случае теоретический подход совпадает с интуитивным стремлением к простоте описания процессов. В какой-то мере на практике это используется. Так, при исследовании на обогатимость обычно применяют уравнение первого порядка; если важен учет процессов, протекающих в пенном слое, то необходимо использовать двухфазные модели; если существенно влияние неоднородности материала, то следует применять одну из моделей с функцией распределения. Для расчета зависимости процесса от конструкции и характеристики аппарата наиболее подходят модели, включающие массоперенос и обратимость флотационного прилипания.

8.3. Методика расчета кинетических характеристик процесса

Исследование кинетики флотации состоит из двух стадий. На первой стадии определяют характер изменения извлечения ценного компонента во времени по экспериментальным данным и

строят график в координатах извлечение ϵ — время флотации t или приращение извлечения $\Delta\epsilon$ — время флотации t . При проведении эксперимента кондиционирование с реагентами производят до опыта, в процессе опыта реагенты не добавляют, расход воздуха сохраняют неизменным, концентрат снимают порционно, интервалы времени зависят от флотоактивности материала. Однако первые порции должны быть сняты за более узкие интервалы времени, чем последующие, число отсечек не менее пяти. Например, при флотации угольного шлама временные интервалы должны составлять 0,08; 0,25; 0,5; 0,75; 1,1 мин.

Вторая стадия — обработка полученной опытной зависимости: предлагают вид кинетического уравнения и проверяют соответствие его решения экспериментальной кривой. Если предложенное уравнение адекватно, то определяют значение кинетической константы; если нет, выбирают другое уравнение.

Принято определять кинетическую константу K_6 из уравнения К. Ф. Белоглазова по методу наименьших квадратов:

$$K_6 = \sum_{i=1}^n t_i \ln(1 - \epsilon_i) / \sum_{i=1}^n t_i^2 \quad (8.6)$$

Приведем пример расчета для зависимости

$$\ln[1/(1 - \epsilon)] = Kt. \quad (8.7)$$

Обозначим $y = \ln[1/(1 - \epsilon)]$, $a = K$. Необходимо отыскать минимум функции

$$z = \sum_{i=1}^n (y_i - at_i)^2,$$

где n — число экспериментальных точек.

Условие минимума — равенство нулю производной dz/da , откуда

$$\sum_{i=1}^n t_i [y_i - at_i] = 0.$$

Получаем уравнение для определения a :

$$a \sum_{i=1}^n t_i^2 = \sum_{i=1}^n t_i y_i,$$

$$a = \sum_{i=1}^n t_i y_i / \sum_{i=1}^n t_i^2.$$

Исходные данные по флотации угольного шлама и результаты расчета приведены в табл. 8.1. Опытные точки аппроксимируются кривой $\epsilon(t) = 1 - \exp(-0,0089t)$.

Применение константы в качестве оценки процесса корректно, как уже отмечалось, лишь в случае, когда все частицы гождественны по свойствам. Неоднородность материала можно

Таблица 8.1

Расчет кинетической константы

$t_i, \text{с}$	$\varepsilon_i, \%$	$y = \ln \frac{1}{1 + \varepsilon}$	$t_i y_i$	t_i^2	at	$\exp(-at)$	$\varepsilon_0, \%$
10	13,1	0,143	1,430	100	0,089	0,9148	8,5
20	21,2	0,238	4,760	400	0,178	0,8369	16,3
40	37,5	0,469	17,587	1 600	0,356	0,7005	30,0
60	50,4	0,700	54,000	3 600	0,534	0,5862	41,4
100	68,0	1,138	113,800	10 000	0,890	0,4106	58,9
160	81,5	1,685	269,600	25 600	1,424	0,2407	75,9
200	84,4	1,856	371,120	40 000	1,780	0,1686	83,1
260	85,2	1,908	496,080	67 600	2,314	0,0989	90,1

$$\sum 1328,38 \quad \sum 148\ 900$$

Примечание. $a = K = 1328,38/148\ 900 = 0,0089$.

учесть в первом приближении, применяя к описанию процесса уравнение с нефлотируемым остатком:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\max} [1 - \exp(-K_n t)]. \quad (8.8)$$

Соответственно, процесс характеризуется константой K_n скорости и максимально возможным в данных условиях извлечением ε_{\max} .

Если время флотации достаточно велико, то можно считать, что ε_{\max} равно извлечению, достигнутому в опыте. Остается определить K_n в уравнении (8.8). В противном случае следует рассчитать по экспериментальным данным K_n и ε_{\max} . Если ε_{\max} определено опытным путем, то из уравнения (8.8)

$$K_n = \frac{1}{t} [\ln 1/(1 - \varepsilon/\varepsilon_{\max})]. \quad (8.9)$$

Таким образом, для расчета K_n получено уравнение вида (8.9).

Сложнее обстоит дело в случае, когда не только K_n , но и ε_{\max} нужно определять расчетом по методу наименьших квадратов: необходимо минимизировать функцию

$$z = \sum_{i=1}^n \{y_i - a [1 - \exp(-bt_i)]\}^2,$$

где $y_i = \varepsilon(t_i)$; $a = \varepsilon_{\max}$; $b = K$, что приводит к системе уравнений:

$$\sum_{i=1}^n \{y_i - a [1 - \exp(-bt_i)]\} [1 - \exp(-bt_i)] = 0;$$

$$\sum_{i=1}^n \{y_i - a [1 - \exp(-bt_i)]\} t_i \exp(-bt_i) = 0.$$

Полученная система нелинейна. Ее решение не проще, чем непосредственное отыскание минимума функции z с помощью методов поиска экстремума. Очевидно, оба метода реально осуществимы лишь с помощью ЭВМ.

Более грубую оценку ε_{\max} можно получить графическим методом. По результатам кинетического эксперимента выбирают извлечение для двух моментов времени: $\varepsilon(t_r) = \varepsilon_r$ и $\varepsilon(t_{r-1}) = \varepsilon_{r-1}$. Обозначим $\Delta = t_r - t_{r-1}$. Тогда согласно уравнению (8.8)

$$\begin{aligned}\varepsilon_{r-1} &= \varepsilon_{\max} [1 - \exp(-K t_{r-1})]; \\ \varepsilon_r &= \varepsilon_{\max} \{1 - \exp[-K(t_{r-1} + \Delta)]\}.\end{aligned}$$

Затем вычислим $\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{r-1}$ и $\varepsilon_{\max} - \varepsilon_r$ и найдем их отношение:

$$\begin{aligned}(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{r-1}) / (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_r) &= \exp(-K\Delta) \\ \text{или } \varepsilon_{r-1} &= \varepsilon_r \exp(-K\Delta) + \varepsilon_{\max} [1 - \exp(-K\Delta)].\end{aligned}\quad (8.10)$$

Это — уравнение прямой линии $\varepsilon_{r-1} = a + b\varepsilon_r$. Для ее построения необходимо аппроксимировать экспериментальные результаты, отдавая предпочтение точкам, лежащим ближе к ε_{\max} . При значительном увеличении времени флотации извлечение должно достичь ε_{\max} , поэтому предел ε_r и ε_{r-1} равен ε_{\max} . Следовательно, для определения ε_{\max} необходимо найти точку пересечения построенной зависимости $\varepsilon_{r-1}(\varepsilon_r)$ с прямой $\varepsilon_{r-1} = \varepsilon_r$, т. е. с биссектрисой угла, образованного осями координат. Подставив найденное значение ε_{\max} в уравнение (8.10), определим кинетическую константу. Погрешность этого метода оценки константы складывается из погрешностей построения прямой и определения точки пересечения: чем меньше угол между прямыми, тем она больше.

Применение уравнения с нефлотируемым остатком вместо уравнения К. Ф. Белоглазова позволяет оценить ход процесса более точно, но не одним, а двумя числами: кинетической константой и извлечением нефлотируемого остатка.

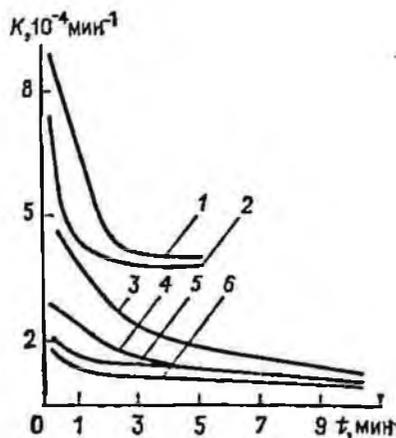
Дальнейшего увеличения точности приближения экспериментальных результатов можно достигнуть, разделив материал на легко- и труднофлотируемые фракции. Для этого нужно ввести в уравнение константы K_l и K_t скорости флотации этих фракций, тогда число искомых параметров увеличится до четырех:

$$\varepsilon = (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_r) [1 - \exp(-K_l t)] + \varepsilon_r [1 - \exp(-K_t t)].$$

Более полную характеристику флотоактивности материала можно получить, построив функцию распределения по флотируемости. Поскольку в процессе флотации снижается концентрация легкофлотируемых частиц и реагентов в камере, то это должно вызывать изменение скорости флотации во времени.

Рис. 8.1. Зависимость константы K скорости флотации от времени t :

1, 2—угольный шлак, расход Т-66 соответственно 100 и 50 г/т; 3, 4—флюоритовая руда, расход олеиновой кислоты 250 и 150 г/т; 5, 6—сурьмяная руда, расход бутилового ксантогената 22,5 и 16 г/т



Были проведены опыты по флотации различных полезных ископаемых для определения зависимости кинетической константы от времени (рис. 8.1). Значения константы в разные моменты времени определяют по формуле

$$K_t = -(1/t) \ln(1 - e/e_{\max}) \quad (8.11)$$

или графическим способом по углу наклона касательной в любой точке к кинетической кривой:

$$K_{tp} = \operatorname{tg} \alpha / [1 - e(t)], \quad \operatorname{tg} \alpha = \Delta e / \Delta t. \quad (8.12)$$

Анализ полученных кривых позволяет предложить уравнение, аппроксимирующее зависимость скорости флотации от времени

$$K = a + b \exp(-t/m), \quad (8.13)$$

и соответственно получить выражение для извлечения:

$$e(t) = e_{\max} \{1 - \exp\{-t[a + b \exp(-t/m)]\}\}. \quad (8.14)$$

Наблюдаемое изменение скорости флотации во времени определяется неоднородностью материала по флотируемости, так как в процессе флотации происходит изменение состава извлекаемого продукта, и в каждый момент времени основной вклад в значение кинетической константы дает соответствующий материал.

Параметры, входящие в уравнения (8.13) и (8.14), имеют следующий смысл. Параметр a — скорость извлечения не полезной фракции в концентрат в соответствующих технологических условиях; ее значение определяет положение горизонтальной асимптоты функции (8.13). Параметр b характеризует диапазон изменения скорости флотации. Значение $(a + b)$ соответствует скорости флотации в начале процесса и зависит от флотационных свойств материала и технологических условий. Параметр m — постоянная времени процесса. Касательная к кривой

Таблица 8.2

Кинетика флотации сурьмяной руды

t , мин	ε_3 , %	K , 10^{-4} мин $^{-1}$	ε_p , %	ε_p' , %
0,25	16,3	2,2	15,0	8,9
0,5	26,9	1,9	26,9	17,0
1	41,0	1,8	44,0	30,8
1,5	69,3	1,6	69,0	58,4
5	84,3	1,5	81,8	78,9
10	87,8	1,0	87,8	88,6

$K(t)$ в начале процесса при $t=0$ пересекает горизонтальную асимптоту в точке $t=m$. Значение m определяет затухание экспоненциальной функции. При $t=m$ функция затухает на 63 %, при $t=2m$ — на 87 % и т. д., при $t=5m$ экспонента затухает на 99 % и дальнейшим ее изменением можно пренебречь. Поэтому принимаем, что $T=5m$ является временем флотации.

Приведем пример расчета параметров уравнения (8.14) по экспериментальным результатам флотации сурьмяной руды при расходе бутилового ксантогената 200 г/т, $T=66-80$ г/т, азотнокислого свинца — 100 г/т (табл. 8.2). Примем следующие обозначения: ε_3 — экспериментальное извлечение для различных моментов времени; K — кинетическая константа, рассчитанная по формуле (8.13); ε_p — расчетное извлечение, определенное по формуле (8.14); ε_p' — извлечение, рассчитанное по формуле (8.9). Предельно возможное извлечение определено равным 90 %. Параметры a , b , m рассчитаны по результатам кинетического опыта при t , равном 20 и 600 с:

$$a = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ [т. е. } a < K(t_2) = K(600)\text{]};$$

$$b = 0,745 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; m = 328 \text{ с. Таким образом}$$

$$\varepsilon_p = 0,9 \{1 - \exp \{-t [0,5 \cdot 10^{-2} + 0,745 \cdot 10^{-2} \exp(-t/328)]\}\}.$$

Сопоставим полученные результаты с данными расчета кинетической константы K_n [см. уравнение (8.10)] по способу наименьших квадратов и извлечения по уравнению (8.9). Отклонение расчетного извлечения ε_p' от экспериментального в этом случае значительно больше, чем при расчете ε_p по предложенному методу. О точности метода свидетельствует и различие дисперсий адекватности $\sigma^2 = 1,85$ и $(\sigma^2)' = 9$.

Предложенный метод численного определения кинетических характеристик применим к исследованию влияния на скорость флотации технологических параметров процесса.

На рис. 8.2. представлена зависимость диапазона изменения скорости флотации (параметр b) от реагентного режима при обогащении угольного шлама при $a = 4 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$, $m = 0,5-0,7$ мин. Диапазон изменения скорости флотации растет с увеличением расхода собирателя и имеет экстремум при варьировании расхода пенообразователя и содержания твердого в пульпе.

Постоянная времени процесса (параметр m) может быть определена на основании известной информации о времени фло-

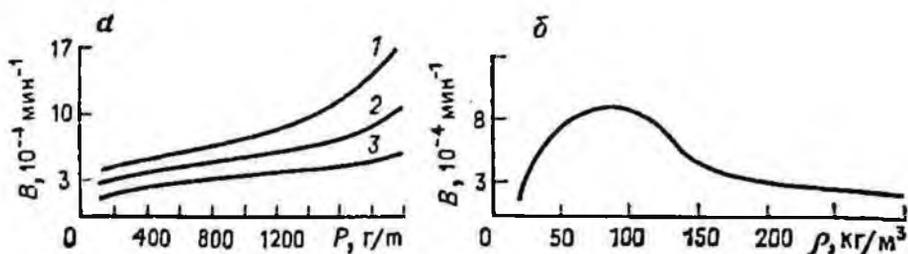


Рис. 8.2. Зависимость диапазона изменения скорости флотации угольного шлама от расхода P печного топлива (а) и содержания ρ твердого (б) при расходе вспенивателя Т-66, г/т:

1—100; 2—150; 3—200

тации различных руд. Задавая m , можно по результатам одного эксперимента определить ε_{\max} , a , b . При этом исходное уравнение для определения кинетических характеристик по данным одного опыта процесса флотации имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon(t_1) / \{1 - \exp(-t_1/m)\} \{1 - \exp[-t/m(1 - \exp(-t_1/m) + \exp(-t/m))]\}, \quad (8.15)$$

где t_1 — время флотации, для которого известно извлечение; t — текущее время.

Сравнение результатов экспериментов при флотации различных полезных ископаемых и расчетов по выведенным формулам показало хорошую сходимость опытных и расчетных данных, что позволяет использовать предложенные формулы для прогнозирования кинетических характеристик процесса флотации.

Для сравнительного анализа различных методов оценки кинетической константы были выполнены расчеты по результатам трех опытов по флотации угля при различном реагентном режиме. Значения кинетических кон-

Таблица 8.3

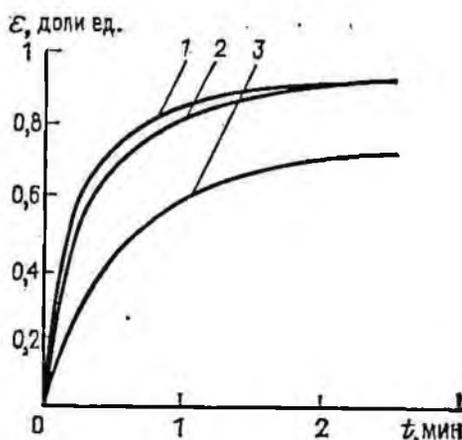
Кинетические константы

t , мин	ε_1	K_f	$K_{ГР}$	K^*	K_M	ε_2	K_f	$K_{ГР}$	K^*	K_M	ε_3	K_f	$K_{ГР}$	K^*	K_M
0,08	0,32	4,8	5,9	4,6	4,2	0,23	3,3	3,8	3,7	3,4	0,13	1,7	1,82	2,32	1,96
0,24	0,60	3,8	4,2	4,1	2,3	0,53	3,1	2,9	3,4	3,2	0,30	1,5	1,59	2,2	1,7
0,48	0,74	2,8	2,2	3,5	1,3	0,68	2,4	2,0	3,0	2,9	0,42	1,14	0,85	2,04	1,43
1,0	0,85	1,9	1,5	2,6	0,71	0,83	1,7	1,6	2,3	2,5	0,59	1,88	0,77	1,76	1,06
1,6	0,90	1,4	0,78	1,9	0,46	0,88	1,34	0,81	1,8	2,1	0,68	0,71	0,5	1,52	0,81
2,0	0,91	1,2	0,36	1,6	0,38	0,91	1,19	0,65	1,6	1,9	0,70	0,61	0,2	1,4	0,7
2,5	0,92	1,02	0,33	1,4	0,3	0,93	1,02	0,35	1,4	1,7	0,72	0,51	0,14	1,3	0,6

Примечание. Значения кинетических констант при расчете по уравнению (8.6) К. Ф. Белоглазова, K_G и по уравнению с нефлотируемым остатком (8.9), K_H равны, соответственно, для ε_1 : 1,25 и 1,6; ε_2 : 1,21 и 1,5; ε_3 : 0,62 и 1,4.

Рис. 8.3. Кинетические кривые флотации угля при расходе печного топлива и кубовых остатков бутиловых спиртов соответственно:

1—1000 и 100 г/т; 2—1000 и 150 г/т; 3—350 и 50 г/т



стант, определенных по формуле (8.6), (8.9), (8.11)—(8.13), приведены в табл. 8.3. Расчеты проводили соответственно по формулам: $K^* = 1 + 3,9 \exp(-t/1,1)$ (для ϵ_1); $K^* = 1 + 2,9 \exp(-t/1,2)$ (для ϵ_2); $K^* = 1 + 1,39 \exp(-t/1,64)$ (для ϵ_3). Кинетические кривые 1, 2 (рис. 8.3) относятся к режиму, соответствующему высокой флотоактивности материала (они различаются в начальной стадии процесса и совпадают в конце), кривая 3 — низкой флотоактивности. Как видно из табл. 8.3, кинетические константы, рассчитанные по уравнению К. Ф. Белоглазова, совпадают для кривых 1 и 2. Это указывает на то, что основное влияние на константу Белоглазова оказывают значения извлечения при большом времени флотации. Константы, вычисленные с учетом нефлотируемого остатка, оказались близкими для всех опытов, хотя доля нефлотируемого материала для кривых 1, 2 составляет 5 %, а для кривой 3 — 25 %. Значения K_b , K_{Gr} и K^* для кривых 1 и 2 различаются в начальные моменты времени, а в последующие — совпадают, т. е. они отражают характер различия между результатами флотации, особенно резко проявляющиеся для кривой 3.

Для определения точности рассматриваемых методов расчета была оценена дисперсия адекватности между экспериментальными значениями извлечения и рассчитанными по формулам (8.6)—(8.13) (табл. 8.4).

Таблица 8.4

Экспериментальные и расчетные значения извлечения

t, мин	$\epsilon_{\text{экс}}(t)$	$\epsilon_{\text{расч}}(t)$				
		$K_b=1,25$	$K_b=1,6;$ $\epsilon_{\text{max}}=0,95$	K_{Gr}	$a=1;$ $b=3,9;$ $m=1,1$	$p=0,78;$ $\lambda=1,06$
0,08	0,320	0,095	0,114	0,376	0,308	0,359
0,24	0,595	0,259	0,303	0,635	0,626	0,607
0,48	0,736	0,451	0,509	0,652	0,814	0,741
1,0	0,85	0,713	0,758	0,777	0,925	0,843
1,6	0,896	0,865	0,877	0,853	0,925	0,889
2,0	0,909	0,918	0,911	0,864	0,959	0,906
2,5	0,922	0,956	0,932	0,895	0,970	0,920
Среднее квадратическое отклонение адекватности, σ_f	—	0,044	0,031	0,0034	0,0036	0,0003

Самая высокая точность получена при включении в уравнение кинетики функции распределения материала по флотуемости. При этом дисперсия адекватности (0,0003) на порядок выше, чем у графического метода определения K_p и метода, основанного на расчете K по функции $K = f(t)$, и на два порядка выше, чем при расчете из уравнения Белоглазова или уравнения с нефлотуемым остатком.

Сопоставление различных методов оценки кинетических характеристик позволяет рекомендовать для оценки материала набор констант, представленных в виде функции распределения по флотуемости.

8.4. Построение функции распределения материала по флотуемости и их анализ

Методы построения распределения по характеристикам флотуемости можно разбить на три вида: экспериментальные, графические, численные. Это разделение условное, так как, в сущности, все методы построения являются экспериментальными, поскольку они опираются на опытные данные.

В исследованиях по флотуемости обычно изучают кинетику флотации отдельных классов крупности. По результатам флотации отдельных классов можно построить дискретный спектр:

$$\Phi(K) = \sum_{i=1}^n C_i \delta(K - K_i),$$

где C_i — выход i -го класса; δ — дельта-функция; K_i — константа кинетики i -го класса.

Более точные результаты можно получить, если рассчитывать константы по экспериментальным данным, определенным при флотации исходного материала с последующим рассевом на классы отдельных порций концентрата, полученных в различные моменты времени. При этом учитывается взаимовлияние разных классов крупности. Этот подход применим в основном для руд и углей, для которых флотуемость определяется преимущественно крупностью. О. Н. Тихоновым предложен метод выделения фракций разной флотуемости путем многократной флотации. Точного разделения анализируемой смеси на $K < K_p$ и $K > K_p$ (K_p — кинетическая константа разделения) однократная флотация не дает. Поэтому основную флотацию следует дополнить перечистными и контрольными операциями. Чем больше операций в схеме, тем ближе сепарационная характеристика схемы к идеальной, при которой почти все частицы с $K < K_p$ находятся в камерном продукте, а с $K > K_p$ — в пенном продукте. Проведя подобные опыты для ряда $K_{p1} < < K_{p2} < K_{p3} \dots$, можно получить n фракций разных диапазонов флотуемости.

Графический метод построения распределения, предложенный Имайцуми и Инуэ, сводится к последовательному выделению кинетических констант и массовых долей классов флотуемости (метод касательных). Экспериментальные и графические методы не нашли применения из-за неточности и трудоемкости.

Задача заключается в разработке метода построения функций распределения по минимальной экспериментальной информации — данным кинетического опыта. Для построения непрерывного распределения по флотуемости необходимо использовать численные методы. Задача ставится следующим образом: по экспериментально полученной зависимости извлечения от времени флотации $y(t)$ найти плотность распределения материала по флотуемости $\varphi(K)$. Математически она сводится к решению уравнения

$$\int_0^{\infty} \varphi(K) \exp(-Kt) dK = y(t), \quad (8.16)$$

которое является обобщением уравнения кинетики К. Ф. Белоглазова на случай флотации неоднородного по свойствам материала, а в теории интегральных уравнений классифицируется как интегральное уравнение Фредгольма I рода.

Анализ различных численных методов показывает, что всем им присуща одна особенность: при поиске набора значений K_i и C_i методом наименьших квадратов получается система линейных уравнений с определителем, близким к нулю, что приводит к неустойчивости при расчетах (и даже к бесконечно большому числу решений). При решении уравнения Фредгольма I рода или обращении преобразования Лапласа также возникает проблема неединственности решения. Задачи такого типа принято называть некорректными. Наиболее развитые методы решения некорректных задач получены в разработанной А. Н. Тихоновым теории регуляризации. В частности, созданы программы расчета дискретного спектра распределения. Тем не менее, задача разработки надежных алгоритмов расчета функции распределения остается актуальной.

Можно строить приближенное решение некорректной задачи, используя дополнительную информацию об искомом решении. Один из таких методов — метод подбора. Он заключается в априорном предположении вида функции распределения, зависящей от некоторых параметров: $\varphi = \varphi(K, P, \lambda)$. Подставляя выбранную зависимость в уравнение (8.16), получаем соотношение для определения параметров P, λ по значениям $y(t)$.

Примером такой функции может служить гамма-распределение, используемое Т. Инуэ и Т. Имайцуми, однако авторы не

учитывают наличие в материале нефлотируемой компоненты C с учетом нефлотируемой составляющей исходного материала функция распределения должна быть представлена в виде суммы:

$$\varphi(K) = C_{\infty} \delta(K) + (1 - C_{\infty}) \bar{\varphi}(K), \quad (8.17)$$

где C_{∞} — нефлотируемый остаток; $\delta(K)$ — дельта-функция;

$$\bar{\varphi}(K) = \exp(-K\lambda) K^{p-1} \lambda^p / \Gamma(p), \quad (8.18)$$

λ , p — параметры распределения; $\Gamma(p) = \int_0^{\infty} x^{p-1} \exp(-x) dx$ —

гамма-функция Эйлера, для целых значений p $\Gamma(p+1) = p!$ График такой функции можно изобразить в виде ординаты высотой $C_{\infty} \delta(K)$ при $K=0$ и непрерывной кривой $\varphi(K)$ при $K \neq 0$. Вид этой кривой зависит от значений параметров: при $p \leq 1$ — убывающая функция, в частности при $p=1$ $\bar{\varphi}(K) = \exp(-\lambda K) \lambda$; при $p > 1$ — унимодальная с максимумом в точке $K = (p-1)/\lambda$.

Можно ли представить бимодальные кривые с помощью функции (8.17)? Наличие двух максимумов связано с разницей флотационных свойств компонентов; в этом случае необходимо подобрать режим флотации, при котором слабофлотируемый компонент практически целиком остается в камерном продукте, т. е. составляет нефлотируемый остаток, а максимум на графике, соответствующий этому компоненту, исчезает. Если же принять, что кинетическая константа нефлотируемого остатка не равна нулю, то формулу (8.17) можно записать в виде суммы двух гамма-функций.

Необходимо определить параметры λ , p функции распределения $\varphi(K)$ из экспериментов. Подставив формулу (8.17) в уравнение кинетики (8.16) и проведя преобразования, получим:

$$y(t) = C_{\infty} + (1 - C_{\infty}) [\lambda / (\lambda + t)]^p \quad (8.19)$$

или

$$[y(t) - C_{\infty}] / (1 - C_{\infty}) = [\lambda / (\lambda + t)]^p. \quad (8.20)$$

Для расчета параметров λ , p , C_{∞} и построения функции распределения $\varphi(K)$ составлена программа на языке ФОРТРАН.

По экспериментальным данным (см. рис. 8.3) были рассчитаны параметры $\varphi(K)$ для всех кривых: 1 — $C_{\infty} = 0$, $\lambda = 0,106$, $p = 0,79$; 2 — $C_{\infty} = 0,099$, $\lambda = 2,373$, $p = 8,296$; 3 — $C_{\infty} = 0,224$, $\lambda = 0,998$, $p = 2,117$. Значения K_m в любой момент времени определяют по формуле

$$K_m = p / (\lambda + t). \quad (8.21)$$

Значения K_m для трех кинетических кривых приведены в табл. 8.3. Полученные значения константы близки к рассчитанным по формуле (8.12)

Рис. 8.4. Функции распределения по фло-
тируемости:
1-3—см. рис. 8.3

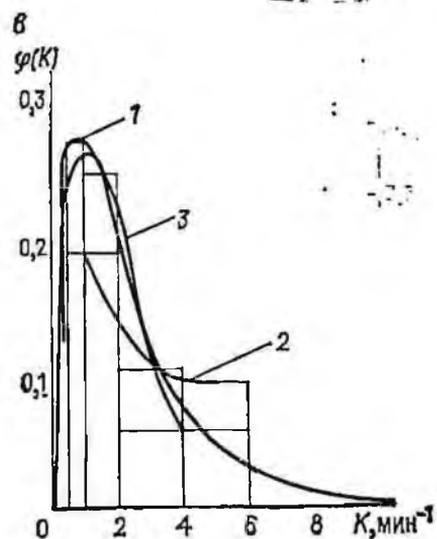
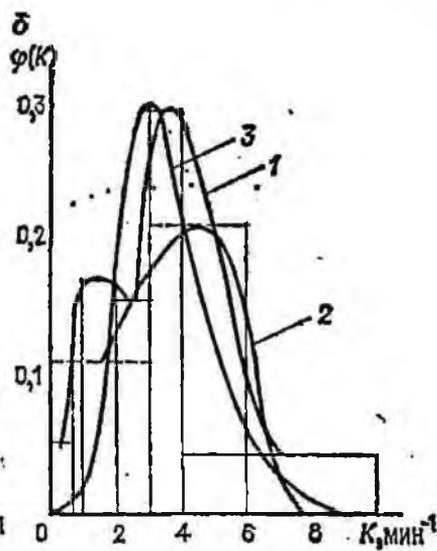
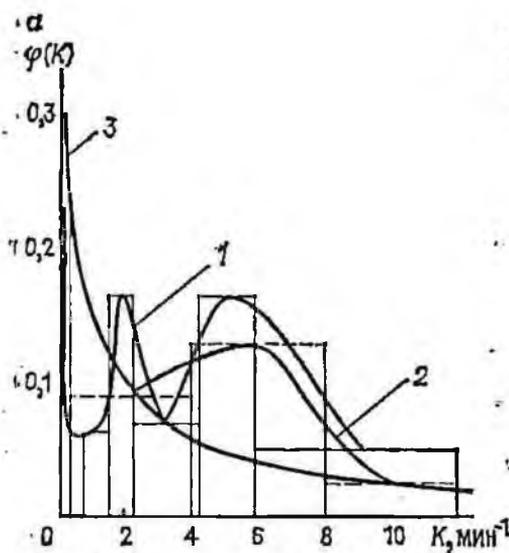
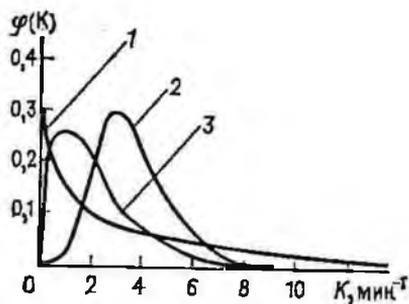


Рис. 8.5. Функции распределения по
фло-тируемости, построенные различ-
ными методами:

а, б, в—соответствует 1-3 на рис. 8.3;
1—дискретный; 2—фло-тометрический;
3—численный

только для второго опыта при $t = 2,5$ мин, $K_m = 1,7$, $K_{гр} = 0,35$ и для первого опыта при $t = 2,5$ мин, $K_m = 0,3$, $K_{гр} = 0,33$, а извлечение к этому моменту времени для обоих опытов совпадает. Различие в значениях констант связано с тем, что в первом опыте флотация практически закончилась, кривая $e(t)$ достигла насыщения и перешла в горизонтальную линию, а во втором опыте к этому времени в камере еще остался флотоактивный материал (рис. 8.4).

По формуле (8.17) для всех кинетических кривых были определены значения функции распределения и построены графики (см. рис. 8.4). Для сравнения различных методов построения функций распределения по этим же опытам строили дискретные распределения по флотиремости, используя для расчета K формулу (8.13), и по графической методике. Сравнение плотности распределения (рис. 8.5) показывает, что точность метода возрастает с ростом числа фракций, на которое разделен материал: по графической методике при $n = 3$ $\Delta K = 3$ мин⁻¹; дискретный (расчет K по формуле 8.13) при $n = 6$ $\Delta K = 1,5$ мин⁻¹; для непрерывного распределения при $n \rightarrow \infty$ $\Delta K \rightarrow 0$.

Отметим, что в методе касательных число фракций не больше 4, т. е. точность метода построения дискретного распределения выше, так как в последнем случае $n = 6 \div 7$. Следовательно, для расчета функции распределения по флотиремости можно рекомендовать численный метод. Как было показано (см. табл. 8.4), точность этого метода на порядок выше графического. Правильность выбранного вида функции подтверждает соответствие расчетных распределений экспериментальным, построенным по данным графического метода определения K .

Знание $\varphi(K)$ позволяет определять выход концентрата и хвостов. Как и любой обогатительный аппарат, флотационная машина разделяет материал по определенному физическому параметру, в данном случае — по флотиремости. Поэтому, аналогично плотности разделения δ_p для гравитационных аппаратов, для оценки флотации О. Н. Тихоновым введена кинетическая константа разделения K_p .

Значение K_p определяется свойствами флотируемого материала, типом и расходом реагентов, плотностью пульпы, продолжительностью флотации, гидродинамикой аппарата. Примем, следуя О. Н. Тихонову, константу разделения такую, что

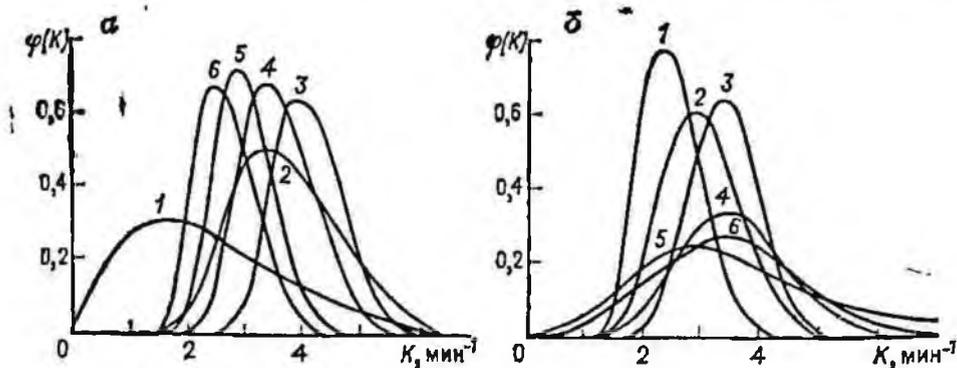


Рис. 8.6. Распределение материала по флотоактивности по результатам флотации узких классов крупности угля (а) и исходного шлама с рассевом продуктов (б):

1-6 — классы крупности соответственно $-0,04$; $-0,08 + 0,04$; $-0,16 + 0,08$; $-0,25 + 0,16$; $-0,5 + 0,25$; $-1 + 0,5$ мм

материал с $K < K_p$ уходит в хвосты, а с $K > K_p$ попадает в концентрат, тогда выход соответственно в концентрат и в отходы:

$$\gamma_{\text{конц}} = \int_{K_p}^{K_{\text{max}}} \varphi(K) dK; \quad \gamma_{\text{отх}} = \int_0^{K_p} \varphi(K) dK. \quad (8.22)$$

Для перехода к оценке качества продуктов разделения необходимо определить функцию $\beta(K)$, характеризующую зависимость содержания ценного в питании флотации от флотиремости:

$$\beta_K = \frac{\int_{K_p}^{K_{\text{max}}} \beta(K) \varphi(K) dK}{\int_{K_p}^{K_{\text{max}}} \varphi(K) dK};$$

$$\beta_{\text{отх}} = \frac{\int_0^{K_p} \beta(K) \varphi(K) dK}{\int_0^{K_p} \varphi(K) dK}. \quad (8.23)$$

По кинетическим кривым, полученным при флотации узких классов и при флотации исходного материала с рассевом отдельных порций концентрата, определены параметры λ , ρ и C_{∞} и плотность распределения, показывающие диапазон изменения флотоактивности узких классов крупности угля. Пределы изменения константы для каждого класса не позволяют считать классы крупности однородными с точки зрения флотоактивности. Значения константы, соответствующие экстремальной плотности распределения, близки для различных классов крупности.

Рассмотрим результаты, полученные при флотации угля (рис. 8.6). Пределы изменения K увеличиваются с возрастанием крупности. Отметим наличие материала с одинаковой флотиремостью во всех классах крупности. Например, материал с $K = 2 \text{ мин}^{-1}$ есть во всех классах, и по кривым распределения можно оценить его содержание. Экстремальные значения плотности распределения находятся при $K = 2,5 \div 4 \text{ мин}^{-1}$.

Анализ полученных результатов еще раз подтверждает, что зависимость между крупностью и флотиремостью неоднозначна. В противном случае кривая распределения по флотиремости для каждого класса имела бы импульс в точке $K = K_i$. Переход от раздельной флотации классов к флотации исходного материала частично нивелирует различие между их флотоактивностью, размывая пределы изменения кинетической константы для всех классов. Вывод о лучшей флотиремости тонких классов в смеси подтверждается для всех углей. Несколько снижается флотоактивность у средних классов крупности при переходе от раздельной флотации к смеси и заметно ухудшается флотация крупных классов.

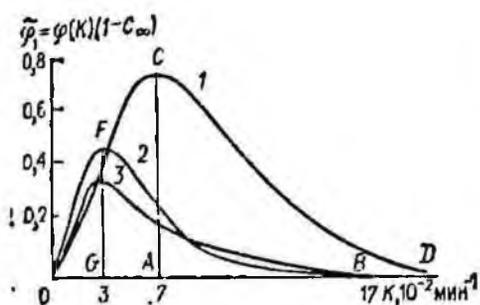


Рис. 8.7. Функции распределения по флотуемости:

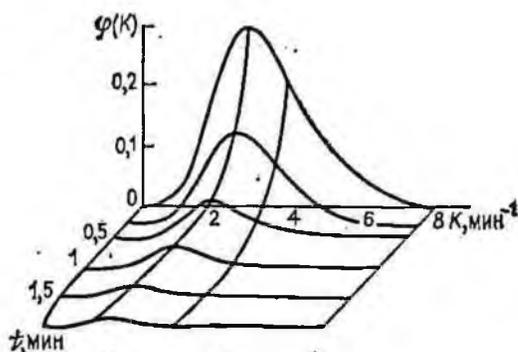
f — размеры пузырьков соответственно 0,7; 1,2; 3,1 мм

Рассмотрим возможности оценки флотоактивности материала по функциям распределения. Так, например, на рис. 8.7 показаны графики функций распределения для угольного шлама, флотируемого пузырьками разной крупности, построенные по результатам опытов, выполненных на аппарате беспенной флотации. С увеличением размера пузырьков увеличивается выход нефлотируемого остатка (с 49 до 85 %) и уменьшается математическое ожидание распределения, что означает снижение флотоактивности; убывает и дисперсия, характеризующая в данном случае диапазон кинетической константы флотируемого материала в конкретных условиях процесса. Изменение характеристик функции распределения подтверждает вывод об увеличении флотоактивности пузырьков с уменьшением их размера: с ростом размера пузырька снижаются средняя флотуемость шлама и пределы изменения константы скорости.

Отметим различие между математическим ожиданием исследуемых распределений материала по флотуемости и константой Белоглазова, полученной аппроксимацией кинетической кривой с помощью экспоненты. Так, при флотации пузырьками диаметром 0,7; 1,2; 3,1 мм константа Белоглазова равна соответственно $8 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $1,5 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$; максимальные значения кинетической константы флотации не превосходят соответственно $5 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$. В то же время, материал содержит компоненты с большей константой скорости (см. рис. 8.7). Противоречия здесь нет. При аппроксимации экспонентой получается усредненная оценка скорости флотации всего материала; функция распределения позволяет оценить долю материала с той или иной скоростью флотации. Для этого нужно приближенно вычислить соответствующие площади под кривой распределения. Например, можно определить, что площадь криволинейного треугольника OCD , т. е. вся флотуемая часть материала, составляет примерно 51 %, что соответствует выходу флотоактивного материала в концентрат в эксперименте.

По кинетической кривой можно построить распределение по флотуемости для исходного материала. Поскольку в процессе флотации качественный состав материала меняется, то и функ-

Рис. 8.8. Изменение функции распределения во времени



ция распределения должна измениться так, чтобы в конце опыта она была представлена только сингулярной частью — нефлотируемым остатком.

При использовании кинетической кривой для построения распределения в различные моменты времени уменьшается точность описания $\varphi(K)$, поскольку для разных t пропадает часть соответствующей информации; за достаточно большой период времени необходимо иметь много опытных точек на кинетической кривой.

Однако можно оценить характер изменения функции распределения, исходя из элементарных понятий кинетики. Действительно, зависимость концентрации в камерном продукте частиц, флотируемость которых оценивается константой Белоглазова K , от времени выражается формулой $C(t)/C_0 = \exp(-Kt)$. Если частицы распределены по флотируемости с плотностью $\varphi(K)$, то в момент времени t доля частиц, для которых константа находится в пределах от K до $K + dK$, равна $\varphi(K) \exp(-Kt) dK$. Следовательно, точнее писать не $\varphi(K)$, а $\varphi(K, t)$; функция плотности распределения частиц исходного материала по флотируемости может быть записана как $\varphi(K, 0)$. Изобразим для наглядности функцию $\varphi(K, t)$ в трехмерной системе координат (рис. 8.8). Проследим за эволюцией функции распределения во времени. Максимум на кривых уменьшается и сдвигается влево, а дисперсия убывает: в камерном продукте остаются все менее флотоактивные частицы.

8.5. Особенности изучения кинетики методами планирования эксперимента

Методы планирования экстремальных экспериментов в последнее десятилетие стали традиционными при исследовании различных процессов разделения, в том числе и флотации. При этом подавляющее большинство работ посвящено определению оптимальных режимов процесса, характеристик аппаратов, свойств сырья и реагентов, а также выделению значимых факторов. Однако практически нет работ, посвященных закономер-

ностям протекания флотационного разделения во времени и изучению переходных процессов, несмотря на их важность для построения моделей процесса, расчета аппаратов и схем флотации, решения вопросов масштабного перехода. Это обусловлено методическими сложностями планирования кинетических экспериментов.

Например, с использованием плана второго порядка была изучена флотуемость сфалерита в зависимости от времени аэрации x_1 , расхода ксантогената x_2 и медного купороса x_3 и продолжительности флотации x_4 . План является ротатабельным для первых трех факторов и ортогональным при введении в рассмотрение четвертого фактора.

По извлечению для пяти фиксированных уровней x_4 построены регрессионные уравнения, учитывающие влияние только трех факторов. Проверка по критерию Фишера показала, что все пять моделей адекватны, а анализ одноименных коэффициентов регрессии в уравнениях — что все они в значительной степени зависят от x_4 . Затем были проанализированы уравнения II порядка, учитывающие продолжительность флотации. Они оказались неадекватными для извлечения и скорости флотации, поскольку скорость флотации убывает с течением времени. Была сделана попытка учесть это изменение, представив кинетическую константу как функцию времени и других факторов флотации. Однако при аппроксимации этой зависимости полиномами I и II степени не получено адекватное представление процесса. Дальнейшее усложнение уравнения, по-видимому, не имеет смысла. Увеличение порядка уравнения затрудняет его анализ и интерпретацию, а главное, не позволяет надеяться на успешное решение задачи.

Обычный способ получения модели флотации в зависимости от регулирующих параметров — исключение времени как фактора путем усреднения коэффициента K в каждом опыте. Допуская, что в данных условиях K не зависит от времени флотации, для каждого опыта вычисляли среднее K^* из пяти частных значений K , полученных при различном времени флотации x_4 . При таком допущении уравнение оказалось адекватным.

Таким образом, традиционные методы планирования неприменимы для описания кинетики флотации. Адекватная модель может быть получена только, если рассматривать время как независимый фактор, некоррелированный с остальными. В действительности концентрация реагентов, содержание твердого в пульпе, минерализованность пузырьков и другие факторы зависят от времени, т. е. нарушается условие некоррелированности факторов, необходимое при использовании методов активного планирования эксперимента.

Достаточно широкое распространение получил метод построения математической модели в условиях аддитивного дрейфа характеристик объекта, согласно которой параметр оптимизации является линейной функцией искомым коэффициентов:

$$g = a_0(t) + \sum_{i=1}^k a_i f_i(x),$$

где $a_0(t)$ и a_i — неизвестные коэффициенты; t — время; $f_i(x)$ — заданная система функций; x — вектор входных (независимых) переменных объектов.

Для построения модели используют специальные планы, осуществление которых предусматривает вычисление полиномов Чебышева, генерирование случайных равномерно распределенных чисел и другие процессы, относящиеся к весьма сложным и трудоемким. С учетом этого можно заменить $f_i(x)$ на x_i .

В соответствии с описанной методикой были проведены опыты по флотации угольного шлама при варьировании удельных расходов собирателя x_1 и пенообразователя x_2 . При этом принимали, что $f_i(x) = x_i$; $a_0(t) = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3$. Продолжительность флотации варьировали от 0 до 600 с с интервалом 50 с. Полученная модель

$$y = 52,5 + 2,95x_1 + 7,1x_2 + 2,2t + 0,4t^2 - 2,2t^3$$

оказалась неадекватной $S_{ад}^2 = 87,9$.

Применение методики аддитивного дрейфа было рассмотрено на упрощенной модели взаимосвязи параметров оптимизации с технологическими факторами процесса. Введение в модель членов, учитывающих эффекты квадратичные и взаимодействия факторов, резко увеличивает объем вычислений, что не позволяет практически использовать данную методику.

С учетом рассмотренных особенностей кинетику процесса флотации исследовали на модели вида

$$\begin{aligned} y &= (a_0 + a_1 t + a_2 t^2) + \sum_{i=1}^n (a_{0i} + a_{1i} t + a_{2i} t^2) x_i + \\ &+ \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n (a_{0ij} + a_{1ij} t + a_{2ij} t^2) x_i x_j + \sum_{i=1}^n (a_{0ii} + a_{1ii} t + a_{2ii} t^2) x_i^2 = \\ &= \psi(a, x, t), \end{aligned} \quad (8.24)$$

где y — параметр оптимизации процесса, функция отклика; a — коэффициенты; t — время; x_i — кодированные значения технологических факторов.

Данная модель получена в результате построения и синтеза моделей вида

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2,$$

которые составляют для каждого момента времени флотации.

Коэффициенты b в этих моделях рассматривают как функции времени:

$$b = \varphi(a, t).$$

Из анализа экспериментальных данных следует, что для описания этой зависимости наиболее подходит уравнение параболы. Несмотря на то, что почти для всех параметров оптимизации флотации зависимость коэффициента b_0 от времени хорошо аппроксимируется модифицированной экспонентой, для

Таблица 8.5

Коэффициенты и статистические характеристики уравнения регрессии угольного шлама

b	γ, %			A _к ^c , %		
	a ₀	a ₁ ·10 ⁴	a ₂ ·10 ⁶	a ₀	a ₁ ·10 ⁴	a ₂ ·10 ⁶
b ₁	9,45	-200,6	23,46	0,751	+17,5	-1,2
b ₂	5,11	1,3	-4,5	0,743	+9,7	0,2
b ₁₂	-5,72	44,4	11	-0,689	-8,3	0,6
b ₁₁	13,73	-75,7	2	1,478	-18,1	2,1
b ₂₂	-4,6	-43,5	10,1	0,182	4,6	-12
b ₀	50,38	1028,28	-111,7	7,354	15,0	+6,3
S _{ад} ² = 20,1; F _p = 1,21			S _{ад} ² = 0,29; F _p = 1,59			
b	E _y , отн. ед.			K, с ⁻¹		
	a ₀	a ₁ ·10 ⁴	a ₁ ·10 ⁶	a ₀	a ₂ ·10 ⁶	a ₂ ·10 ⁸
b ₁	81,6	33,8	30	13,1	-12,4	-4,9
b ₂	17,8	2185	-296,9	2,3	7,9	-1,9
b ₁₂	-39,9	429,6	43,7	3,7	13,2	-1,3
b ₁₁	102,5	1967,3	-274,5	4,2	-22,8	2,2
b ₂₂	54,9	1629,6	-230,6	2,3	-6,3	1,5
b ₀	317,6	2211,7	-314,1	23,6	-66,3	-5,5
S _{ад} ² = 191; F _p = 1,12			S _{ад} ² = 0,25 · 10 ⁻⁶ ; F _p = 1,63			

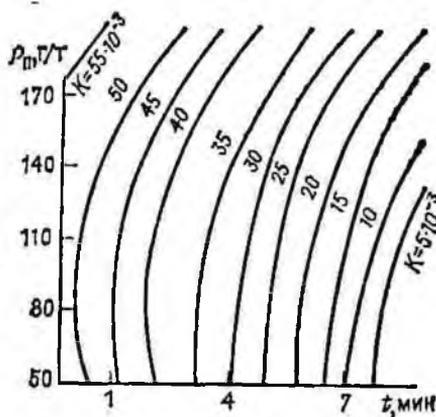
Примечание. F_{0,05(5,36)} = 2,48.

общности представления эту зависимость аппроксимировали: также параболой.

Исследовали флотацию угольного шлама при варьировании расхода печного топлива от 500 до 1800 г/т и расхода Т-66 от 50 до 200 г/т. Время флотации варьировали от 45 до 540 с (шесть точек). Использовали центральное ортогональное композиционное планирование II порядка. В табл. 8.5 приведены результаты расчетов коэффициентов уравнения (8.24) регрессии, выполненные для следующих технологических критериев оптимизации процесса: выход γ концентрата, зольность A_к^c концентрата, относительная эффективность E_y флотации по Циперовичу.

Полученные уравнения регрессии можно использовать для проведения технико-экономического анализа процесса флотации, например определения условий флотации при ограничении на зольность концентрата A_к^c ≤ 8,5 % и необходимости получения максимального выхода γ → шах. Эту задачу не-

Рис. 8.9. Регулировочная диаграмма скорости K флотации от времени t и удельного расхода P_n пенообразователя



линейного программирования решали методом штрафных функций. Указанное условие выполняется при времени флотации 405 с, расходе печного топлива 500 г/т и Т-66 112 г/т. Выход концентрата составил 78,8 %.

В соответствии с полученными уравнениями строили регулировочную диаграмму коэффициента K скорости флотации от времени t флотации и расхода пенообразователя P_n при расходе собирателя $P_c = 500$ г/т (рис. 8.9). Скорость K флотации нелинейно убывает с увеличением времени процесса и соответственно возрастает при увеличении расхода пенообразователя.

8.6. Определение кинетических характеристик промышленного процесса

Существует несколько способов классификации флотационных машин. Общеупотребительной является классификация по способу аэрации пульпы. Такая классификация делит машины на четыре типа: механические, пневматические, пневмомеханические и с пониженным давлением. Анализ процессов, протекающих в камерах флотационных машин, требует введения и других признаков для их классификации. Это — непрерывность операции и режим движения пульпы. По первому признаку машины можно разделить на аппараты периодического и непрерывного действия. В аппараты периодического действия пульпа и реагенты загружаются одновременно перед началом процесса, а через определенное время, необходимое для достижения заданной степени разделения, выгружаются продукты. Процесс в этих аппаратах — неустановившийся, поскольку качественный состав пульпы (плотность, содержание ценного компонента, гранулометрическая характеристика, концентрация реагентов) изменяется во времени. Продолжительность разделения измеряется непосредственно.

Во флотационных камерах непрерывного действия пульпа и реагенты загружаются, а концентрат и отходы выгружаются непрерывно. Такие аппараты, как правило, работают в установившихся режимах, за исключением периода пуска и остановки. При постоянстве расхода и плотности пульпы, концентрации и

качества вводимых реагентов, расхода и степени диспергирования воздуха в любой точке камеры концентрация частиц, пузырьков и реагентов не меняется во времени; постоянна и скорость флотации во времени и по фронту флотации. В этом случае вместо времени флотации, которое не может быть непосредственно измерено, пользуются номинальным временем пребывания частиц в камере, определяемым как отношение объема V камеры к объему Q пульпы, поступающей в единицу времени:

$$\bar{t}_N = V/Q; [\bar{t}_N] = L^3/(L^3/T) = T.$$

Величина, обратная времени пребывания частиц в камере, называется объемной скоростью

$$V_0 = 1/\bar{t}_N; [V_0] = T^{-1}.$$

Например, $V_0 = 6 \text{ ч}^{-1}$ означает, что при данных условиях объем пульпы, поступающей за 1 ч в машину, численно равен ее шестикратной вместимости. Время пребывания, которое составляет, например, 10 мин., означает, что объем пульпы, поступающей в машину каждые 10 мин, численно равен вместимости камеры.

Изменение объемного расхода пульпы, поступающего в камеру, оказывает влияние на гидродинамику потоков в камере, время пребывания частиц в машине и кинетику промышленного процесса. Вопрос об оптимальном времени пребывания пульпы в камере не имеет однозначного ответа. Поскольку время пребывания пульпы в камере связано с флотоактивностью материала и общим временем флотации, то для определения оптимальной объемной производительности при заданном числе камер или расчета фронта флотации, соответствующего заданной нагрузке, необходимо проводить кинетический эксперимент при различном расходе пульпы.

Приведем пример такого исследования, проведенного на шестикамерной машине МФУ-6 с камерой вместимостью $6,3 \text{ м}^3$. Машина была опробована при расходе пульпы 161,2; 253,1; 304,8 и $390,7 \text{ м}^3/\text{ч}$, зольности питания 13,3% и среднем содержании твердого 105 г/л. Пробы отбирали при установленном режиме работы машины из исходного питания, концентратов по камерам (специальным лотком по всей длине лопатки пеногона) и камерных продуктов.

Выход G_k концентрата по массе

$$G_k = \sum_{i=1}^m G_{ki}; G_{ki} = P_i a b n / l,$$

где P_i — масса сухой пробы концентрата в i -й камере; $a = 1$ и $a = 2$ — соответственно при двустороннем и одностороннем отборе проб; b — число лопаток на пеногоне; n — частота вращения пеногона; l — частота съема концентрата в лоток.

Производительность машины соответственно по твердому и по пульпе:

$$G_T = 100G_K/\gamma; \quad Q = G_T/\Pi,$$

где Π — содержание твердого в питании.

Выход концентрата в одной камере

$$\gamma_i = \gamma G_{ki}/G_K.$$

Для расчета времени t_i пребывания пульпы в камере определяют входной расход пульпы

$$Q_i = Q - \sum_{i=1}^{m-1} Q_{ki}/\Pi_{ki};$$

$$t_i = 2V(1 - \Phi)/(Q_i + Q_{i+1}),$$

где Φ — газосодержание пульпы.

Проведенные исследования показали, что увеличение расхода пульпы приводит к снижению общего выхода концентрата, извлечения горючей массы и зольности отходов, но к улучшению качества концентрата, зольность которого возрастает от головной камеры к хвостовой. Тем не менее скорость флотации при этом повышается, на что указывает увеличение приращения выхода концентрата за единицу времени (рис. 8.10).

С увеличением расхода пульпы выход концентрата в первых камерах снижается в большей степени, чем в последних. В результате долевое участие последних камер растет, а первых падает, хотя общий выход концентрата снижается. Эффективность флотации в последних камерах увеличивается, что особенно важно при коротком фронте (5—7 камер).

Наличие как положительных, так и отрицательных последствий увеличения потока пульпы в машину не позволяет сделать однозначный вывод при определении оптимального расхода. Необходим критерий, имеющий экстремальную зависимость от основных технологических показателей флотации. В качестве такого критерия В. К. Романовым предложен

$$K_e = 0,01n \sum_{i=1}^n (\epsilon_i t_i) / \sum_{i=1}^n t_i,$$

где n — число камер в машине; ϵ_i — доля извлечения горючей массы, приходящейся на камеру, %; t_i — время пребывания пульпы в камере.

Экстремальный характер зависимости K_e от расхода Q_n пульпы (рис. 8.11) свидетельствует о том, что каждому числу камер машины соответствует определенный критический расход, превышение которого приводит к снижению эффективности разделения.

С целью прогнозирования результатов флотации при изменении расхода пульпы экспериментальные данные аппроксимированы уравнением

$$\epsilon = \epsilon_0 [1 - \exp(a_0 + a_1 t_\Phi + a_2 Q_n)],$$

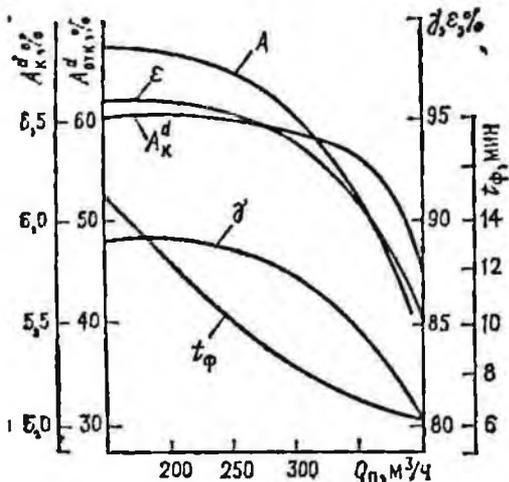


Рис. 8.10. Зависимость выхода γ и зольности A_k^d концентрата, извлечения ϵ горючей массы, зольности $A_{отх}^d$ отходов и времени t_ϕ флотации от расхода Q_n пульпы

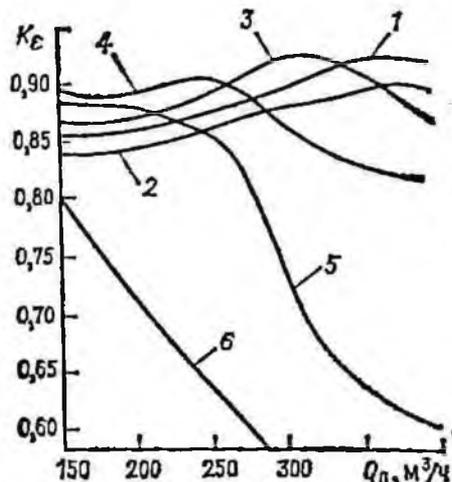


Рис. 8.11. Зависимость критерия K_e от расхода пульпы Q_n и числа n камер для машины МФУ-6: 1-6 — n соответственно равно 7; 8; 6; 5; 4; 3

где ϵ и ϵ_0 — соответственно прогнозируемое и предельно возможное извлечение горючей массы, %; a_0, a_1, a_2 — коэффициенты.

Расчеты по уравнению показывают, что расширение фронта флотации до семи камер при расходе пульпы $300 \text{ м}^3/\text{ч}$ позволяет увеличить извлечение на 1,2 %. Тем не менее, возможность увеличения производительности машины по пульпе ограничена, поскольку то же извлечение, что и на шести камерах, достигается при расходе пульпы всего лишь $330 \text{ м}^3/\text{ч}$. Таким образом, для углей, на которых проводились исследования, оптимальное число камер машины МФУ-6 равно шести, а оптимальный расход пульпы — около $300 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Проведенные исследования позволили установить зависимость между технологическими показателями процесса, расходом пульпы и числом камер машины. Предложенный критерий имеет экстремальную зависимость от этих параметров, а его максимум совпадает с оптимальным режимом флотации.

9. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И АЭРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЛОТАЦИОННЫХ МАШИН

9.1. Постановка задачи

Задачи расчета и моделирования флотационных машин тесно связаны с развитием представлений о механизме процесса. Показатели флотации определяются взаимовлиянием физических,

физико-химических и технологических факторов. Задача оптимизации условий процесса разделяется на две. Первая из них — определение оптимального технологического режима флотации, вторая — оптимизация гидродинамических характеристик машины.

Обычно поиск режима проводится на лабораторной флотационной машине. Затем необходимо воспроизвести полученные результаты на промышленной машине. Технологические параметры перенести достаточно просто, а основная сложность заключается в воспроизведении гидродинамических условий, соответствующих найденному режиму.

Закрепление частицы на пузырьке определяется относительной скоростью их соударения при постоянстве физико-химических характеристик поверхности. Эта скорость в основном зависит от структуры потоков в камере, т. е. от гидродинамики. Кроме того, интенсивность осыпания частиц, прилипших к пузырькам, при транспортировании в пену зависит не только от прочности флококомплекса, но и от структуры потоков. Таким образом, гидродинамические условия в камере, с одной стороны, способствуют созданию агрегата частица — пузырек, с другой стороны, разрушают его.

Оптимальной для флотации следует признать такую организацию гидродинамики, когда отсутствует макроциркуляция пульпы, повышающая механический вынос и обратное перемешивание, а относительная скорость движения частиц и пузырьков удовлетворяет следующим условиям: вероятность столкновения частиц и пузырьков максимальна; сила прилипания превышает сумму сил капиллярного давления и гидродинамических сил отрыва для частиц полезного компонента, для частиц породы соотношение между указанными силами обратное.

Для расчета флотационных аппаратов, оптимизации их конструктивных и технологических параметров необходима информация об общей и локальной структуре потоков всех фаз [46—48].

9.2. Методы исследования структуры многофазных потоков

При исследовании структуры потоков в аппаратах наиболее широко применяют метод трассера, который может дать исчерпывающую информацию о распределении времени пребывания (РВП) фаз.

Определение оптимального времени пребывания пульпы (или ее твердой фазы) в камере — важный этап при проектировании новых машин, переходе от лабораторных образцов к промышленным, разработке и внедрении технологических режимов. Невоспроизводимость лабораторных результатов в условиях фабрик во многих случаях можно объяснить широкими

колебаниями времени пребывания частиц в машине, что обусловлено изменением режима перемешивания.

Метод трассера заключается во введении в пульпу динамически пассивной (движущейся вместе с потоком и не оказывающей на него влияния) поверхностно-неактивной примеси с малым коэффициентом молекулярной диффузии. Концентрация примеси во времени в точке подачи (обычно совпадающей с местом ввода исследуемой фазы в аппарат) меняется по известному закону. В качестве трассера можно использовать красители, электролиты, магнитные включения, тепловой поток, радиоактивные изотопы, фотохромные жидкости и др.

В результате прохождения индикатора через машину по виду реакции на ее выходе можно судить о характере РВП частиц, т. е. о структуре потока. Функция РВП и ее моменты являются формальной оценкой структуры потока, не содержащей физических параметров, характеризующих поток. Следует найти такие параметры и установить связь между ними и моментами распределения, что позволяет вернуться от формального описания к описанию, содержащему физические характеристики потока в аппарате.

В общем случае поток можно определить двумя членами: конвективным и диффузионным, причем последний приближенно описывает совокупное влияние молекулярной и турбулентной диффузии и неравномерности поля скоростей:

$$\partial c / \partial t = -v \partial c / \partial x + D \partial^2 c / \partial x^2, \quad (9.1)$$

где c — концентрация; v — скорость движения потока; D — коэффициент диффузии; x — осевая координата.

Продольным и радиальным перемешиванием можно ограничиться в случае осесимметричного потока, например при рассмотрении колонных аппаратов. В общем случае уравнение должно содержать члены, учитывающие перемешивание по всем трем пространственным осям, однако пока для простоты ограничимся введением в модель осевого перемешивания.

Структура потока зависит не только от D , но и от характерного размера L аппарата и скорости v потока. Для оценки продольного перемешивания применяют обобщающий параметр

$$Pe = vL/D.$$

Критерий подобия Pe аналогичен диффузионному критерию Пекле. При идеальном перемешивании $Pe = 0$ ($D = \infty$); при идеальном вытеснении $Pe = \infty$ ($D = 0$); в неидеальных аппаратах $0 < Pe < \infty$. Этот критерий связан с моментами плотности РВП:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= Pe^{-2} \{2 [Pe - 1 + \exp(-Pe)] + (\alpha + \beta) (1 - \exp(-Pe)) + \\ &+ \alpha \beta \exp(-Pe)\} + 3 [\alpha^2 + \beta^2]; \\ \bar{i} &= (V/Q) (1 + Pe^{-1}). \end{aligned} \quad (9.2)$$

где α и β — коэффициенты, определяемые условиями на границах потока; V — объем аппарата; Q — объемный расход жидкости.

Для потока, не имеющего конечных застойных зон, $\alpha = \beta = 0$ и

$$\sigma^2 = 2 Pe^{-1} \{1 - Pe^{-1} [1 - \exp(-Pe)]\}. \quad (9.3)$$

При достаточно больших значениях Pe (практически более 10) кривые распределения хорошо аппроксимируются кривой нормального распределения с дисперсией

$$\sigma^2 = 2D/vL = 2/Pe. \quad (9.4)$$

Для потока, имеющего конечную застойную зону на входе в аппарат, граничные условия имеют вид $\alpha = 1$, $\beta = 0$, откуда

$$\sigma^2 = Pe^{-2} (2Pe + 3). \quad (9.5)$$

При экспериментальном определении структуры потоков в аппарате применяют различные способы ввода трассера в поток: импульсный, ступенчатый, синусоидальный, циклический. Техническая реализация каждого способа сопряжена с определенными трудностями. Так, при импульсном способе трассер вводят в тонкий поперечный слой потока по всему свободному сечению. Для качественного проведения эксперимента длительность импульса не должна превышать 0,02 с. Выбор того или иного способа ввода не сказывается на процессе диффузии индикатора в потоке, однако, существенно влияет не только на метод обработки экспериментальных данных, но и на точность определения гидродинамических характеристик. При импульсном вводе индикатора, сигнал на выходе из аппарата отражает как низкочастотные, так и высокочастотные гидродинамические явления, происходящие в камере, поэтому ему следует отдавать предпочтение при исследовании структуры потоков во флотационных аппаратах.

Краткое описание методики, применяемой для исследования структуры потоков в камерах флотационных машин. В качестве трассера используют, в основном, красители (главным образом, метиленовый голубой), определяя их концентрацию фотоколориметрическим методом. Предварительно определяют эффективный объем камеры; в процессе опыта соблюдают стационарный режим потока; по завершении опыта вычисляют концентрацию трассера, оставшегося в камере, для установления общего баланса массы. Постоянство объемного расхода обеспечивают, устанавливая промежуточный бак; объемный расход контролируют в начале и конце каждого опыта.

В момент, принимаемый за начало опыта, трассер импульсно вводится в поток жидкости, поступающей на вход камеры. Концентрацию трассера измеряют поточным колориметром

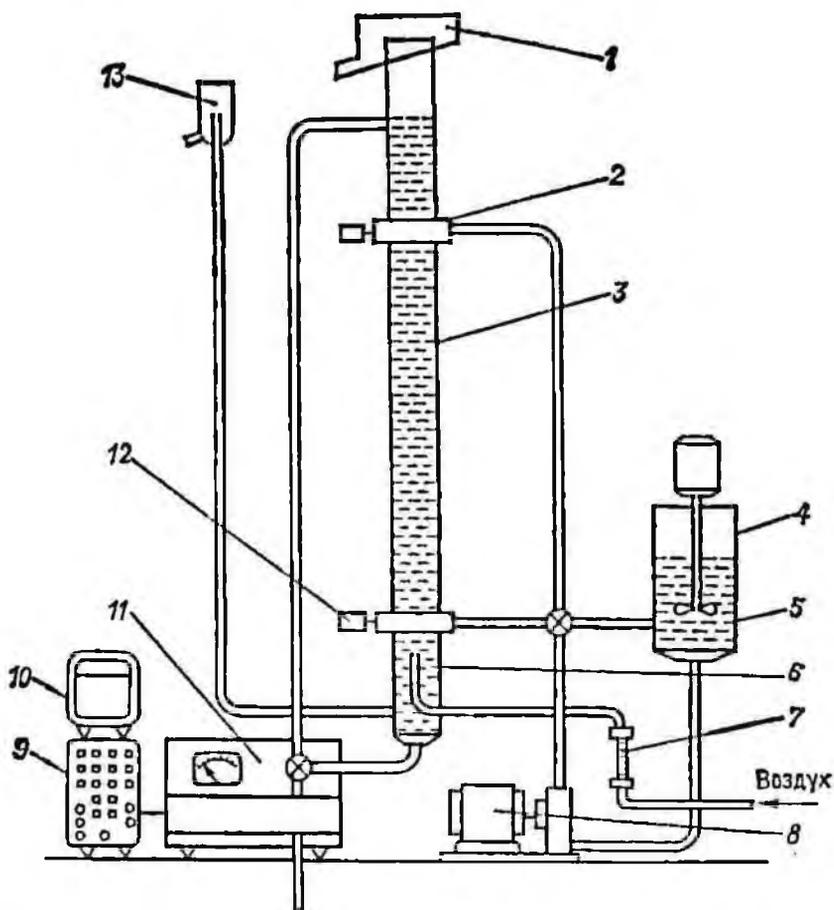


Рис. 9.1. Схема экспериментального стенда:

1— пеноприемник; 2— распределитель питания; 3— колонна; 4— контактный чан; 5— переключатель; 6— аэратор; 7— ротаметр; 8— насос; 9— усилитель И-37; 10— самописец И-37; 11— нефелометр ЛМФ-69; 12— устройство ввода индикатора; 13— сифон

ЛМФ-69; электрический сигнал от него через усилитель подается на самописец (ампер-вольтметр И-37 (рис. 9.1)). Опыт прекращают, когда прибор перестает фиксировать присутствие индикатора в жидкости. Какое-то количество трассера еще остается в камере; его можно приблизительно оценить, умножив объем жидкости на концентрацию трассера, соответствующую порогу чувствительности прибора. Точность измерений можно повысить, заменив жидкий трассер твердыми частицами; повышение точности достигается за счет преимуществ взвешивания перед определением концентрации, но опыты с твердым трассером более трудоемки.

По данным опытов с жидким и твердым трассером установлено, что коэффициент турбулентной диффузии частиц флотационной крупности в колонной машине совпадает с коэффициентом диффузии жидкой фазы в пределах экспериментальной и

расчетной погрешности метода. Это косвенно свидетельствует о значительном больших размерах турбулентных вихрей по сравнению с размером частиц.

По кривой изменения концентрации C_T трассера на выходе из аппарата, полученной на ленте самописца, определяют среднее время пребывания частиц, кривую распределения и ее дисперсию:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C_T(t) dt}{\int_0^{\infty} C_T(t) dt}; \quad E(t) = \frac{C_T(t)}{\int_0^{\infty} C_T(t) dt};$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C_T(t) dt}{\bar{t}^2 \int_0^{\infty} C_T(t) dt} - 1. \quad (9.6)$$

Эти формулы предназначены для расчета параметров распределения при непрерывной регистрации концентрации трассера; если C_T измеряют в дискретные моменты времени, то для расчетов в соответствующих формулах интеграл заменяют на сумму.

График распределения необходимо преобразовать, перейдя к безразмерному времени, для чего значения t нормируют по среднему времени пребывания. Необходимость такой нормировки проявляется при сравнении разных аппаратов по функциям распределения. Если, например, сравнивают аппараты разной вместимости, то графики в приведенных координатах совпадают при идентичности характеристик перемешивания.

Рассмотрим пример расчета среднего времени пребывания в камере проточной механической лабораторной флотационной машины вместимостью 1 л. Концентрация C_n индикатора на выходе из машины за равные промежутки времени (индикатор вводится импульсно) составит:

t, c	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	Σ
$C_n, г/л$	0	0	1	4	11	10	7	4	2	0,5	0	39,5
t, C_n	0	0	20	120	440	500	420	280	160	45	0	1985

Так как $C_n = 0$ при $t > 100$ с (весь индикатор покинул аппарат), то верхний предел интегрирования в формуле (9.6) можно принять равным 100.

Вычисляем $\bar{t} = 1985/39,5 = 50,2$ с. Разделив значения моментов времени t на $\bar{t} = 50,2$, получим приведенное время θ ; вычислим среднюю концентрацию C_n индикатора в объеме камеры, разделив $\Sigma C_n = 39,5$ на вместимость машины 1 л, затем пронормируем на эту величину значения C_n . Отложив приведенные значения времени пребывания и концентрации на осях координат, можно построить график дифференциальной функции РВП индикатора в камере машины.

Кривая плотности РВП характеризует структуру потоков во флотационных машинах.

Для определения коэффициента диффузии необходимо кроме критерия Пекле знать скорость жидкости в аппарате с учетом того, что часть объема аппарата, равная α , занята газом, поэтому «живое сечение» $S_{ж.с}$ меньше геометрической площади S :

$$S_{ж.с} = S(1 - \alpha).$$

Следовательно, скорость U конвективного потока жидкости

$$U = Q_1 / [S(1 - \alpha)],$$

где Q_1 — объемный расход воды.

Объемную долю α дисперсной фазы можно определить как непосредственными измерениями, так и расчетным путем. В первом случае измеряют относительное увеличение высоты столба жидкости при подаче воздуха или понижение границы раздела пульпа — пена при одновременном прекращении подачи воды и воздуха. Аэрация при этом определяется соотношением

$$\alpha = \Delta H / (H + \Delta H),$$

где H и ΔH — соответственно уровень жидкости (пульпы) в камере и его прирост при подаче воздуха.

Расчетный способ определения α основан на постоянстве относительной скорости жидкости и пузырьков в широком диапазоне изменения расхода фаз.

Кроме коэффициента D для оценки структуры потоков в камере можно использовать функцию интенсивности $\lambda(t)$. По физическому смыслу $\lambda(t)$ — мера вероятности выхода из аппарата в течение малого промежутка времени $[t; t + dt]$ элемента жидкости, который находился в потоке в течение времени t . Она равна отношению числа элементов красителя, вышедшего за промежуток $[t; t + dt]$ из аппарата, к общему их числу в момент t и интервалу времени dt :

$$\lambda(t) = dF / [(1 - F) dt] = -d [\ln(1 - F) / dt] \approx -\Delta \ln(1 - F_t) / \Delta t,$$

$$\text{где } F(t) = \int_0^t E(t) dt, \quad F_t = \Delta t \sum_{j=1}^t E(t_j) = \sum_{j=1}^t C_j / \sum_{j=1}^n C_j.$$

Зависимость $F(t)$ определяет долю трассера, покинувшего аппарат к моменту t . Она совпадает с функцией отклика системы на ступенчатое возмущение. Спустя некоторый промежуток времени после начала процесса красителя в аппарате не останется и $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = 1$ при $t \rightarrow \infty$. Для произвольного потока при отсутствии застойных зон, в частности потока, подчиняющегося уравнению (9.1), зависимость $\lambda(t)$ монотонно возра-

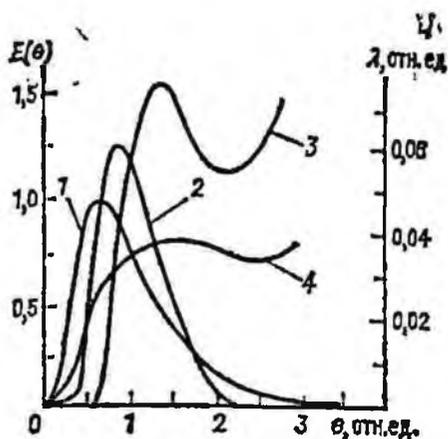


Рис. 9.2. Кривые распределения по времени пребывания жидкости в колонном аппарате (1, 2) и функции интенсивности (3, 4) при прямоочном (1, 3) и противочном (2, 4) движении фаз

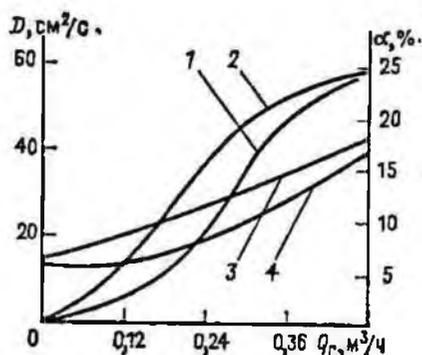


Рис. 9.3. Зависимость степени аэрации α (1, 2) и коэффициента диффузии D (3, 4) от расхода Q_r воздуха при прямоочном (1, 4) и противочном (2, 3) движении фаз

стает: чем дольше данная частица трассера пребывает в аппарате, тем она находится ближе к выходному отверстию и тем выше вероятность ее перехода в следующий интервал времени.

Для потока идеального вытеснения ($Pe \rightarrow \infty$) $F(t) = 0$ при $t < L/U$, $F(t) = 1$ при $t > L/U$, а $\lambda(t)$ представляет собой дельта-функцию Дирака: $\lambda(t) = 0$ при $t \neq L/U$, $\lambda(t) \rightarrow \infty$ при $t = L/U$, $\int_0^{\infty} \lambda(t) dt = 1$. В другом предельном случае для потока

идеального перемешивания ($Pe = 0$) вероятность выхода частицы из аппарата не зависит от времени, т. е. $\lambda = \text{const}$.

При наличии застойных зон, байпасирования или потоков, отличающихся средней направленной скоростью, функция интенсивности может иметь перегиб или экстремум.

Таким образом, функция интенсивности дает наглядное представление о структуре потоков в аппарате и наличии застойных зон. Получение такой информации при использовании традиционных методов обработки опытов с трассером практически невозможно.

В качестве примера на рис. 9.2 приведены кривые отклика для различных гидродинамических параметров лабораторной модели колонной флотационной машины с площадью сечения 25 см^2 и высотой 240 см .

Основная погрешность, неизбежно возникающая при расчетах по методу моментов, связана с отсечением «хвоста» кривой отклика. При больших значениях времени функция $S(t)$ асимптотически стремится к нулю и, начиная с некоторого времени t^* , значение S не превышает чувствительности измерительной

аппаратуры. Особенность моментов высокого порядка заключается в том, что, как ясно из последнего соотношения, различные участки кривой отклика имеют разный «вес» при их вычислении и погрешность определения концентрации в области больших t существенно сказывается на окончательном результате.

Так, при $Pe = 1$ прекращение измерения концентрации трассера при $t^* = 10t_m$ приводит к десятикратному занижению вычисленного значения дисперсии РВП по сравнению с истинным. При менее интенсивном перемешивании (большие значения Pe) разность моментов, вычисленных по «полной» и «усеченной» кривым РВП, быстро уменьшается. Для уменьшения влияния «хвоста» кривой предложены различные методы: замена в этой области функции отклика экспонентой, расчет параметров по моментам отрицательного порядка; расчет по усеченным кривым.

Основная погрешность, возникающая при использовании метода моментов, связана с отсечением «хвоста» кривой отклика. Другая погрешность связана с применением для относительно небольших значений критерия Пекле аппроксимационной формулы (9.4). При подстановке в уравнение (9.3) $Pe = 8$ выражение в квадратных скобках составляет примерно 0,85, т. е. погрешность аппроксимации находится в пределах 15 %. Решение трансцендентного уравнения (9.4) требует применения итерационных методов, реализация которых возможна лишь при использовании ЭВМ.

Анализ результатов расчета функции интенсивности показывает, что имеется участок, где $\lambda(\theta)$ имеет убывающий характер (рис. 9.2), а это противоречит уравнению (9.1). Наличие такого участка может быть объяснено влиянием застойной зоны, образующейся выше точки подачи питания в колонну.

Интересно сопоставить данные опытов при одинаковом расходе фаз, но различных направлениях движения жидкости. Как и следовало ожидать, аэрация при прямоточном режиме значительно меньше, чем при противоточном (соответственно 4 и 10 %). Диффузия при сонаправленном движении фаз также несколько ниже, однако это различие не столь существенно, так как значительную роль в перемешивании играют силы внутреннего трения, возникающие в пристенном слое. Очевидно, эти силы не зависят от направления потока, а определяются только скоростью.

По результатам проведенных экспериментов можно определить зависимость газосодержания и коэффициента диффузии от технологических параметров и определить оптимальные значения последних (рис. 9.3).

Итак, применение рассмотренных методов исследования и обработки данных позволяет описать структуру потоков в камерах флотационных машин с целью оптимизации гидродина-

мических и аэрационных характеристик и разработки высокоэффективных аппаратов.

С помощью метода трассера невозможно установить модель структуры потоков, однако применяются следующие косвенные методы проверки адекватности диффузионной одномерной модели: измерение коэффициентов продольного перемешивания различными методами (в случае применимости диффузионной модели значение D не должно сильно зависеть от метода обработки данных); определение коэффициента диффузии методом наименьших квадратов (в случае применимости диффузионной модели значения D , определенные по различным участкам кривой отклика, должны совпадать в пределах экспериментальной погрешности, а остаточное отклонение должно быть мало); определение интенсивности перемешивания при различной высоте барботажного слоя в колонне (в случае применимости диффузионной модели значение D не должно зависеть от высоты колонны, длины и расположения измерительного участка); определение функции интенсивности $\lambda(\theta)$, которая не должна монотонно возрастать.

Кривую отклика на импульсный ввод трассера можно использовать для идентификации параметров моделей структуры потоков, отличных от диффузионной. Так, учет конечного времени релаксации τ_p (поперечное выравнивание концентрации) приводит к следующему выражению для диффузионного потока j :

$$j = D_{||} \frac{\partial c}{\partial x} - \tau_p \left(\frac{\partial j}{\partial t} + u \frac{\partial j}{\partial x} \right),$$

где c — концентрация; $D_{||}$ — коэффициент диффузии в осевом направлении; x — осевая координата.

Подставив последнее соотношение в уравнение диффузии, приведя получающееся уравнение гиперболического типа к безразмерному виду и решив его при заданных граничных условиях на входе в колонну, можно получить выражения для первых моментов. Малое значение τ_p свидетельствует о применимости диффузионной одномерной модели — предельного случая модели, учитывающей релаксационные явления.

С помощью метода трассера можно изучать интенсивность перемешивания и другие параметры потока в промышленной флотационной машине, работающей в замкнутом цикле и в непрерывном режиме. В этом случае трассер частично возвращается в машину вместе с циркулирующей нагрузкой, поэтому форма сигнала на входе системы отличается от идеальной (импульсной или ступенчатой), а кривая отклика не совпадает с плотностью или функцией РВП. Для определения РВП при исследовании гидродинамики машин в условиях замкнутых промышленных схем предложено использовать методы Фурье-анализа.

9.3. Методы исследования локальных гидродинамических характеристик аппаратов

Существенный недостаток метода трассера — возможность определения только интегральных характеристик потока, причем вид модели должен задаваться априори. Для определения локальных характеристик и измерения величин, связанных со взаимодействием фаз, например дисперсности воздуха или газосодержания, следует применять другие экспериментальные методы.

Экспериментальное исследование многофазных потоков — стремительно развивающаяся область техники, основанная на последних достижениях в области разработки средств измерения и обработки данных. Выбор конкретной методики зависит от задач исследования, а также имеющихся в арсенале экспериментатора приборов. Для моделирования элементарного акта флотации необходимо иметь информацию о локальном распределении пузырьков по размерам, газосодержанию, скорости носительного движения фаз и интенсивности перемешивания.

Для измерения локальной скорости фаз рекомендуется применять лазерную доплеровскую анемометрию, имеющую две основные разновидности. Первая из них заключается в измерении сдвига частоты монохроматического излучения лазера, происходящего при отражении луча от неоднородностей потока или дисперсных включений. При реализации второй разновидности исследуемую точку помещают в пересечение двух когерентных лучей, полученных от одного и того же лазера. В интерференционной картине, отраженной частицами, наблюдаются максимумы интенсивности излучения при определенной длине волны, обратно пропорциональной скорости в исследуемой точке. На этом принципе основана система измерения скорости в барботажных устройствах, разработанная в Японии. Благодаря значительному отражению света от поверхности пузырьков можно одновременно измерять локальную скорость жидкости и пузырьков. Фотоумножитель, улавливающий сигнал от жидкой фазы, устанавливают на оптической оси системы, а другой фотоумножитель, по выходному сигналу которого определяют скорость пузырьков, — перпендикулярно этой оси.

Недостатки лазерной анемометрии: сложность аппаратурного оформления; возможность измерения только вблизи стенок или при малом газосодержании (до 30 %) из-за интенсивного внутреннего отражения и рассеяния света на поверхности пузырьков.

Если использование лазерной анемометрии по тем или иным причинам невозможно, то рекомендуется применение термоанемометрии для определения скорости сплошной фазы и

точечных оптических или электрических датчиков для исследования потока диспергированного газа. Общий недостаток этих методов — введение фона и исследуемую точку, что искажает структуру потоков и вносит систематическую погрешность в измерения.

Для оценки влияния размеров датчика на его показания Л. З. Шендеровым с соавторами получены следующие соотношения. Минимальный диаметр $d_{b \min}$ пузырька, накалывающегося на датчик размером b ,

$$d_{b \min} = (6b\sigma/\rho_l g)^{1/3}, \quad (9.7)$$

где σ — поверхностное натяжение; ρ_l — плотность жидкой фазы для системы вода — воздух без ПАВ при $b = 0,1$ мм, $d_{b \min} = 0,8$ мм; g — ускорение свободного падения.

Относительная погрешность δ при измерении скорости пузырька по промежутку времени между прохождением двух датчиков, расположенных друг над другом,

$$\delta \leq 6b\sigma/(d_b^3 \rho_l g). \quad (9.8)$$

Последняя формула получена на основе оценки относительного замедления подъема пузырька при контакте с датчиком. Получаемые оценки параметров носят статистический характер, среднее квадратическое отклонение Δ среднего значения от истинного (при пуассоновском распределении вероятностей числа смен значения измеряемого параметра S в единицу времени)

$$\Delta/S = \sqrt{(1-S)/(\lambda ST)}, \quad (9.9)$$

где T — время измерения. При определении газосодержания $S = \varphi$, λ — удвоенная частота прохождения пузырьков в данной точке.

Последняя формула позволяет по времени измерения T , экспериментальному значению газосодержания φ и частоте появления пузырьков $\lambda/2$ определить точность измерения, а также решить обратную задачу: по требуемой точности рассчитать необходимое время усреднения. Входящую в формулу величину λ легко определить по осциллограмме получаемого сигнала или с помощью специального датчика.

В связи с непрозрачностью флотационной пульпы и сложностью преобразования сигнала волоконно-оптический метод имеет ограниченное применение при исследовании гидродинамики флотационных машин. В то же время он весьма перспективен для изучения двухфазных потоков газ — жидкость. В настоящее время разработаны волоконные датчики диаметром менее 100 мкм, что позволяет регистрировать пузырьки флотационной крупности (более 0,4 мм). Для получения более четких

сигналов, идентифицирующих фазу, можно использовать эффект полного внутреннего отражения на границе стекло — воздух и неполного отражения на границе стекло — вода.

Термоанемометрия — один из основных методов измерения локальной скорости в однофазных потоках. Он основан на зависимости температуры нагреваемого датчика от скорости омывающего его потока. Чувствительный элемент датчика — терморезистор или нагреваемый спай термопары. Зависимость сопротивления терморезистора R_n от скорости потока жидкости U_i описывается уравнением

$$I^2 R_n = (R_n^* - R_D) (A + B \sqrt{U_i}),$$

где I — сила тока; A и B — коэффициенты, определяемые экспериментально по калибровочной кривой; R_D — предельное значение сопротивления терморезистора.

В зависимости от размеров и формы датчика и инерционности измерительной системы с помощью термоанемометрии можно получить информацию о модуле скорости, ее направлении, а также оценить интенсивность турбулентных пульсаций различных масштабов. При измерениях в барботажных системах датчик (микротерморезистор или спай термопары) может оказаться в газовой фазе, поэтому необходимо иметь методику идентификации сигналов, соответствующих пульсациям скорости жидкости и изменениям температуры, вызванным накачиванием пузырька. Обычно сигналы, связанные с переходом чувствительного элемента из одной фазы в другую, имеют большую амплитуду и иную частоту, чем вызванные пульсации скорости. Для выделения этих сигналов используются электронные преобразователи (фильтры) или ЭВМ, работающие в режиме реального времени. При скорости потока около 1 см/с для улавливания пульсаций масштаба 0,1 мм инерционность прибора должна составлять не более нескольких миллисекунд.

Термоанемометрическое измерение может быть реализовано с помощью схем непосредственного и косвенного нагрева. В первом случае измерительный элемент нагревают током, пропускаемым через него, а во втором — нагреватель и датчик разнесены. Схемы косвенного нагрева применяют обычно при измерении высокой скорости, когда для нагрева необходимо пропускание через терморезистор тока, превышающего предельно допустимые значения.

При использовании схем с непосредственным нагревом применяют метод постоянного тока или метод постоянной температуры. В первом методе силу тока, проходящего через терморезистор, поддерживают постоянным, независимо от сопротивления. Измерения скорости потока в этом случае связаны с изменением температуры датчика, а следовательно, и его сопротивления и разности потенциалов на концах.

Другой способ определения скорости жидкой фазы в барботажных колоннах основан на электрохимической реакции. Он также связан с введением в точку измерения датчика. Этот метод, развиваемый в работах В. Е. Накорякова с соавторами, основан на поляризации электрода в растворе электролитов, диффузии анионов к катоду и протекании на его поверхности быстрой электрохимической реакции. В определенной области разности потенциалов между катодом и анодом сила тока не зависит от приложенного напряжения (режим предельного диффузионного тока), а определяется только диффузией ионов. Движение ионов к поверхности в условиях высокой электропроводности раствора (исключающей миграцию под действием электрического поля) подчиняется диффузионному уравнению, на основании решения которого при известном профиле скорости вблизи поверхности электрода можно вычислить скорость потока жидкости. В зависимости от формы электродов можно измерять как модуль, так и вектор скорости с учетом пульсационной составляющей. Калибровочная зависимость обычно имеет вид

$$I = A + B \sqrt{U_i},$$

где U_i — скорость потока жидкости; A и B — константы для определенного датчика при данной концентрации активных ионов.

При вычислении средней скорости из полученной осциллограммы должны быть исключены участки, соответствующие пребыванию катода в газовой фазе. Для определения момента перехода от жидкости к газу и наоборот в одном устройстве совмещают электрохимический метод измерения скорости и метод точечного электрода. Принцип работы схемы заключается в следующем.

Напряжение, подаваемое на датчик, содержит постоянную и переменную составляющую, причем последняя имеет значение до 10 мВ и частоту несколько сот килогерц. В результате ток датчика также содержит две составляющие: низкочастотную, которая меняется с изменением скорости жидкости, и высокочастотную (с частотой питающего напряжения), амплитуда которой принимает два фиксированных значения, соответствующих жидкой и газовой фазам на датчике. Эти составляющие разделяются на два канала фильтрами. Из высокочастотной составляющей формируется «сигнал фазы», имеющий вид прямоугольных импульсов, который управляет ключом, пропускающим на выходной усилитель низкочастотную составляющую только в моменты времени, соответствующие жидкой фазе.

В качестве катодной электрохимической реакции часто используется окисление ионов феррицианида. Анод, расположенный в произвольном месте внутри колонны, имеет поверхность

значительно большую, чем катод. Для создания высокой электропроводности измерения проводят в растворе едкого натра в дистиллированной воде.

Метод, основанный на пьезоэлектрическом эффекте, давно применяют для измерения локальных давлений. В зонде, разработанном в ГДР, чувствительным элементом является керамическая пластинка, на которую нанесен слой пьезолана. При пьезоэлектрическом способе измерения турбулентности возникают трудности, связанные с тем, что нельзя полностью избежать собственных колебаний зонда. Встречное включение второго датчика позволяет в значительной мере компенсировать эту помеху. Определение спектра турбулентных пульсаций жидкости основано на соотношении:

$$\sqrt{U'_1(f)^2} / \bar{U}_1 \approx \sqrt{0,25 + \sqrt{\rho'(f)^2 / (\rho_1 \bar{U}_1^2)}} - 0,5,$$

где ρ_1 — плотность жидкости; $\sqrt{\rho'(f)^2}$ — среднее квадратическое значение составляющей давления, меняющейся с частотой f , рассчитываемое с помощью спектрального анализа снимаемых с зондов электрических сигналов при предварительной динамической градуировке в напорной камере.

Значительные сложности при использовании данного метода связаны с необходимостью применения чувствительной электроизмерительной аппаратуры, а также предварительной калибровки. Необходимо учитывать и «выбросы», связанные с прохождением пузырька вблизи датчика. Кроме этого, переход от спектра турбулентной составляющей скорости потока к интегральным характеристикам турбулентной диффузии требует дополнительной информации.

Для оценки скорости жидкости в определенной области при известных параметрах потока используют метод, заключающийся в локальном вводе трассера и измерении его концентрации точечными датчиками, расположенными вдоль линии тока. В приборе, разработанном А. Г. Лопатиным и А. М. Думовым, в качестве трассера используют электролит, а в качестве датчика — пару игольчатых электродов. Метод не требует калибровки, но чувствителен к попаданию пузырька в область измерения.

Для определения скорости дисперсной фазы применяют методы, основанные на локальных измерениях электропроводности, оптических свойств или других физических параметров, имеющих различное значение для жидкой или газовой фазы. Этим методам свойствен недостаток, присущий всем устройствам, связанным с введением зонда: искажение структуры потока вблизи точки измерения.

Наиболее распространен при измерениях локальных аэрационных характеристик метод точечного электрода, позволяю-

щий определить газосодержание, размеры и скорость пузырьков. Метод точечного электрода заключается во введении в поток тонкой проволоки, полностью изолированной, за исключением места измерения. Размер неизолированного участка должен быть значительно меньше размера измеряемых пузырьков [см. формулу (9.7)]. Второй электрод имеет значительно большую поверхность и постоянно находится в жидкой фазе. Если среда электропроводна, то при подаче на электроды разности потенциалов через них будет протекать некоторый ток. При накаливании игольчатого электрода на пузырек электрическая цепь размыкается, и ток падает до нулевого значения.

Для однозначной идентификации момента смены фаз на датчике получаемые сигналы должны иметь форму, приближающуюся к прямоугольной. Отличие формы первичного сигнала от идеальной объясняется взаимодействием датчика с пузырьком (утонышение водной прослойки, эластичность и смачиваемость поверхности пузырька, конечные размеры электрода), а также электрохимическими явлениями. Если поверхность электрода хорошо смачивается жидкостью, то длительность импульса, порождаемого пузырьком, может быть только меньше или равна истинному времени пребывания точечного электрода в пузырьке. Поэтому для получения сигналов прямоугольной формы, удобных для последующей обработки, в измерительную цепь включают триггер Шмитта с порогом включения, несколько превышающим уровень помех.

При использовании рассматриваемого метода на электроды можно подавать как постоянное, так и переменное напряжение. При работе на постоянном напряжении наблюдается поляризация и протекание электролиза на датчике и изменение вследствие этого его сопротивления, а при включении системы в цепь переменного тока она становится чувствительной к емкостной составляющей сопротивления, поэтому появление крупных пузырьков вблизи электрода без их накаливания может в этом случае вызвать ложные сигналы. Кроме того, при использовании переменного напряжения усложняется преобразовательная часть измерительной схемы. Частота подаваемого на датчик напряжения должна быть значительно выше частоты появления пузырьков на точечном электроде, в противном случае идентификация момента смены фаз становится практически невозможной.

Скорость всплывания пузырька определяется по интервалу времени между накаливанием пузырька на два точечных электрода, расположенных друг над другом на известном расстоянии. При значительной приведенной скорости воздуха частота накаливания пузырьков на датчик весьма высока (до 20 Гц), что значительно усложняет идентификацию по осциллограмме прохождения одним и тем же пузырьком последовательных

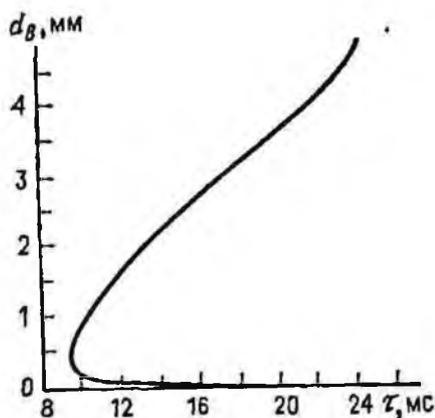


Рис. 9.4. Зависимость времени τ замыкания электрической цепи от размера d_b пузырька

датчиков. Отличие траектории пузырьков от вертикальной прямой приводит к тому, что часть пузырьков накаливается на один из датчиков, что дополнительно затрудняет интерпретацию данных экспериментов. Использование методики с двумя датчиками для

определения скорости подъема пузырьков возможно при низких расходах воздуха (приведенная скорость до 1 см/с).

Размеры пузырьков в режиме с интенсивной аэрацией оценивают по формуле

$$R = \tau u_b, \quad (9.10)$$

где R — длина хорды, по которой датчик пересекает пузырек; τ — время пребывания датчика в пузырьке; u_b — скорость коллективного подъема пузырька.

Используя эмпирические зависимости $u_b(d_b)$, можно получить соотношение, связывающее размер пузырька с τ (рис. 9.4). Для получения более точного соотношения следует учесть стесненность подъема пузырьков:

$$u_b = u_{b\infty} (1 - \varphi)^2, \quad (9.11)$$

где $u_{b\infty}$ — скорость подъема одиночного пузырька диаметром d_b ; φ — газосодержание, оцениваемое с помощью этого же точечного электрода.

Поскольку точка контакта датчика с пузырьком не обязательно совпадает с его верхним полюсом, то полученное по формуле (9.10) множество значений R не совпадает с плотностью распределения пузырьков по размерам. Для оценки распределения $f(d_b)$ следует воспользоваться методами математической статистики. Математическое ожидание этого распределения (средний размер пузырька) при одинаковой вероятности накаливания сферического пузырька датчиком в любой точке его поверхности

$$\bar{d}_b = 16 \sum_{i=1}^n R_i / (\pi^2 n), \quad (9.12)$$

где R_i — длина пути датчика в i -м пузырьке, оцениваемая по формуле (9.10); n — число пузырьков, контактировавших с датчиком за время измерения.

Для определения d_{a_i} при оценке скорости пузырька по эмпирическим соотношениям следует применять формулу

$$\bar{R} = \pi^2 d_B / 16, \quad (9.13)$$

где \bar{R} — средняя длина хорды, по которой датчик пересекает пузырек.

При определении среднего размера пузырька с помощью метода точечного электрода необходимо, таким образом, использовать следующий алгоритм:

по доле времени, когда датчик находится в газовой фазе, определить газосодержание ϕ [погрешность оценивается по формуле (9.9)];

на основе формулы (9.13), эмпирических соотношений, связывающих скорость одиночного пузырька $u_{s\infty}$ с его диаметром d_s и свойствами фаз, и соотношения (9.11) построить зависимость $u_s(R)$;

на основе соотношения (9.10) построить график $R(\tau)$, аналогичный приведенному на рис. 9.4;

с помощью построенного графика по экспериментальному набору τ_i определить значения R_i . При этом следует учесть, что пузырьки диаметром менее $d_{s\min}$ [см. формулу (9.7)] не накалываются на датчики, поэтому значение R_i выбирается на верхней ветви графика (см. рис. 9.4);

определить значение \bar{d}_s по формуле (9.12).

Необходимо подчеркнуть, что полученное значение \bar{d}_s равно среднему размеру относительно крупных пузырьков, к пузырькам диаметром менее $d_{s\min}$ метод точечного электрода не чувствителен.

Для измерения среднего газосодержания в аппарате используют метод отсечки, заключающийся в одновременном прекращении аэрации и потока жидкости через колонну. Газосодержание равно относительному уменьшению объема жидкости по сравнению с объемом газо-жидкостной смеси. По кинетике дегазации (скорость перемещения верхней и нижней границы барботажного слоя) можно судить о распределении пузырьков по размерам. Недостатки метода: необходимость выключения аппарата для произведения каждого измерения; снижение точности при неодновременном отключении входного и выходного трубопроводов жидкости и подачи газа.

Метод отсечки можно применять и для оценки дисперсного состава пузырьков во флотационной колонне. Создана методика преобразования кривой кинетики понижения уровня пульпы при отключении подачи пульпы и воздуха в плотность распределения пузырьков по размерам.

Для измерения среднего газосодержания в поперечном сечении колонны применяют метод, основанный на измерении электропроводности системы. Электропроводность материала,

как известно, зависит от длины проводящего участка, которая связана с извилистостью пути тока ξ . Первая расчетная формула, полученная Максвеллом,

$$\xi = 1 - 0,5 \ln(1 - \varphi).$$

В исследованиях Янатоса с соавторами получены более простые формулы, определяющие взаимосвязь извилистости и газосодержания: для гомогенного барботажного режима ($\varphi < 0,3$), $\xi = 1 + 0,55\varphi$; для ячеистой полиэдрической пены ($\varphi = 0,6 \div 0,95$) $\xi = 2,315\varphi$. Течения с газосодержанием от 0,3 до 0,6 во флотационных машинах практически не используются. Отношение проводимости γ и γ_0 соответственно в барботажном слое и чистой жидкости

$$k = \gamma/\gamma_0 = (1 - \varphi)/\xi.$$

Следовательно, газосодержание барботажного слоя можно вычислить по формуле

$$\varphi = (1 - k)/(1 - 0,55k),$$

предложенной Финчем и Янатосом, или по формуле

$$k = 1 - c\varphi/(1 - \varphi^{1/3}),$$

предложенной Шубертом. В последней формуле c — постоянная прибора. Формулы применимы при $\varphi = 5 \div 60$ %. Различия вычисленных по данным формулам значений газосодержания не превышают 3—5 %.

Экспериментальная установка включает два электрода размером несколько квадратных сантиметров, расположенных на одинаковой высоте в противоположных стенках колонны. На электроды подается переменное напряжение частотой около 1 кГц для избежания поляризации. Фиксируется ток, протекающий между электродами при отсутствии подачи воздуха и в исследуемом режиме, и вычисляется газосодержание. Наиболее высокой точностью обладает метод измерения электропроводности, который можно применять в системах оперативного регулирования процесса флотации. В общем случае, при значительной диэлектрической проницаемости жидкости наряду с активным сопротивлением следует учитывать и реактивную составляющую, однако для флотационных систем емкостное сопротивление значительно больше активного, поэтому проводимость определяется ионной силой жидкой фазы и приведенные выше соотношения применимы с достаточной точностью.

При неравномерном распределении воздуха по сечению аппарата результаты, полученные методом электропроводности значительно зависят от однородности электрического поля, т. е. от числа и формы электродов. Например, для получения сред-

них данных для колонных машин большого диаметра можно использовать несколько пар электродов, подключенных последовательно и расположенных друг против друга по всему периметру колонны. При введении нескольких пар цилиндрических коаксиальных электродов внутрь колонны можно измерить распределение газосодержания по радиусу колонны $\varphi(r)$.

Экспериментальная установка (рис. 9.5) позволяет изучать влияние типа материала и числа азраторов, расхода воздуха и жидкой фазы в противоточном режиме, концентрации ПАВ, высоты барботажного слоя на локальные аэрогидродинамические характеристики. Относительно большой диаметр колонны позволяет избежать влияния пристенных эффектов на структуру потоков и моделировать параметры промышленных флотационных колонн.

Датчиками являются торцы эмалированной нихромовой проволоки диаметром 0,12 мм. При измерении скорости пузырьков используют два идентичных датчика, расположенных друг над другом на расстоянии 3—5 мм. Для измерения газосодержания и диаметра пузырьков используют только нижний датчик. Полупроводниковый преобразователь предназначен для передачи сигнала от датчика в виде прямоугольных импульсов и их усиления. Скорость электрохимического окисления металла, приводящего к выходу датчика из строя, пропорциональна силе протекающего тока, поэтому разность потенциалов между датчиками и электродом с большой поверхностью должна быть минимальной. Преобразователь позволяет проводить эксперименты при силе рабочего тока 0,07 мА.

Измерительная система может функционировать в двух режимах. В первом, предназначенном для измерения размеров или скорости пузырьков, оба частотомера включены в режиме счета числа импульсов от внутреннего высокочастотного генератора. Начало измерений соответствует размыканию измерительной цепи нижнего датчика (накальванию на него пузырька). Окончание измерения для первого частотомера задается замыканием цепи нижнего датчика (уход с него пузырька), а для второго — размыканием цепи верхнего датчика. Таким образом, показания второго частотомера (время, за которое пузырек преодолевает известное расстояние между датчиками) являются данными для определения скорости пузырька, а показания первого частотомера (время прохождения пузырьком датчика) — для вычисления его диаметра. Во втором режиме фиксируется суммарная длительность размыкания измерительной цепи и число импульсов за все время измерения. На основе этих значений можно рассчитать локальное газосодержание и средний размер пузырька [еще раз подчеркнем, что метод позволяет измерить только пузырьки размером более $d_{s, \min}$, который определяется формулой (9.7)].

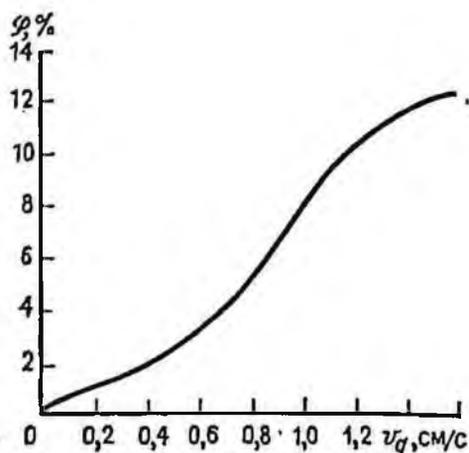
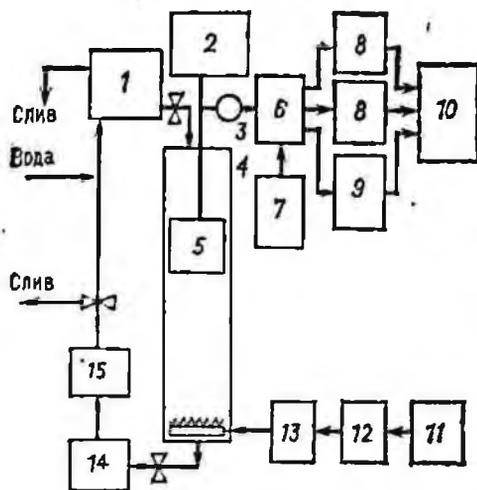


Рис. 9.5. Схема экспериментальной установки:

1—напорный бак; 2—управление двухкоординатным перемещением; 3—миллиамперметр; 4—камера; 5—датчик; 6—преобразователь; 7—источник тока; 8—частотомер Ф5041; 9—счетчик импульсов Ф5007; 10—транскриптор Ф5033К; 11—компрессор; 12—ротаметр; 13—манометр; 14—расходомер; 15—насос

Рис. 9.6. Экспериментальная зависимость газосодержания ϕ от приведенной скорости v_g воздуха

С целью отработки экспериментальной методики была проведена серия измерений. Гистограмма распределения длительности пребывания точечного электрода в пузырьке (табл. 9.1) соответствует аналитическим представлениям с учетом $d_{a \min}$ и $\tau(d_a)$ (см. рис. 9.4). При уменьшении подачи воздуха средняя величина τ несколько возрастает в центральной зоне колонны и снижается в пристенном слое. Очевидно, что при значении приведенной скорости воздуха $v_g > 1,5$ см/с наблюдается интенсивная циркуляция жидкости, приводящая к увеличению скорости пузырьков в осевой части потока. При уменьшении скорости воздуха циркуляция и ее скорость снижаются.

Таблица 9.1

Гистограмма распределения (%) времени пребывания точечного электрода в пузырьке

Приведенная скорость воздуха, см/с	Время, мс						
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12
1,7	3	7	20	21	13	14	22
1,1	7	14	18	26	15	7	13
0,6	5	13	20	19	14	10	19

Один из основных параметров, влияющих на процесс колонной флотации, — газосодержание ϕ . Зависимость $\phi(v_g)$ в непроточной по жидкой фазе колонне приведена на рис. 9.6. Перегиб на кривой (рис. 9.6) объясняется тем, что при малом расходе воздуха наблюдается псевдогомогенная структура, для которой с ростом ϕ снижается скорость стесненного (коллективного) подъема пузырьков u_a . Следовательно, $\phi = v_g/u_a$ растет при увеличении v_g быстрее, чем по линейному закону. Однако, начиная с некоторого значения v_g , наличие крупномасштабной циркуляционной структуры приводит к увеличению u_a и перегибу на графике зависимости $\phi(v_g)$. Данные исследования методом электропроводности показывают, что газосодержание ϕ практически не меняется по высоте зоны минерализации колонной флотационной машины при $v_g < 1,5$ см/с. Значения ϕ , определенные методами электропроводности и отсечек, близки (относительное различие не превышает 5%), что позволяет рекомендовать датчик электропроводности для применения в качестве первичного прибора в системе управления подачей воздуха в колонную машину.

Таким образом, методика точечного электрода и электропроводности позволяет определить аэрационные характеристики флотационных машин и оптимизировать их параметры.

Метод электропроводности широко применяется для определения кратности пены $\beta = (1 - \phi)^{-1}$. Коэффициент $B = k/\beta$ зависит от распределения жидкости между пленками и каналами в пене. В случае, когда вся жидкость сосредоточена в пленках, $B = 1,5$. Если же пену можно рассматривать как каркас из жидких каналов (пренебрегая проводимостью пленок), то $B = 3$. В промежуточном случае с увеличением дисперсии распределения пузырьков в пене по размерам B убывает.

На основе обобщения многочисленных экспериментальных данных К. Б. Канном и В. Н. Феклистым получена эмпирическая зависимость $\beta = 0,65k^{-0,9}$, применимая для пены низкой и средней кратности ($\beta = 6 \div 200$), которая образуется в процессе флотации. Р. Лемлих предложил другую аппроксимационную формулу, применимую при $\beta > 10$: $\phi = 1 - 3k^{-1} + 2,5k^{-4/3} - 0,5k^{-2}$, а В. А. Нелидов на основе изучения электропроводности слоя жидкости, засыпанной непроводящими частицами, получил

$$k^{-1} = 1 + 3\phi/[2(1 - \phi - 0,1\phi^{10/3})].$$

Расчеты по приведенным формулам для пен с $\phi = 70 \div 95$ %, показывают, что различие вычисляемых значений газосодержания не превышает 3—5 %.

Для более точных измерений газосодержания можно использовать методы, основанные на измерении абсорбции рентгеновского или гамма-излучения, комптоновского рассеяния

электромагнитного излучения (обычно гамма-лучи) или рассеяния быстрых нейтронов. Абсорбционные методы широко применяют для исследования гидродинамики аппаратов химической технологии. Их преимущества — точность и простота, а недостаток — использование ионизирующих излучений.

Ряд авторов считает, что метод, основанный на локальных оптических измерениях, дает более правильное представление о характере движения газовой фазы, чем использование точечного электрода. Существует множество вариантов этого метода, основанных на использовании волоконной оптики. Разработаны датчики диаметром всего несколько десятков микрометров, способные с достаточной точностью определять размер пузырьков до 0,4 мм. Световой поток мощностью, зависящей от среды, в которой находится торец стекловолокна, преобразуется фотоэлементом в электрический ток, поступающий на регистрирующее или записывающее устройство. Для получения более четких сигналов можно использовать эффекты полного внутреннего отражения света на границе стекло — воздух и неполного отражения на границе стекло — вода (из-за большого коэффициента преломления жидкости). В этом случае оптическая система конструируется таким образом, чтобы луч, выходящий из осветительного волокна и отраженный от его поверхности попадал на датчик (торец второго волокна). Общий поперечный размер зонда при использовании этого принципа составляет 0,3 мм.

Разработаны также локальные датчики, идентифицирующие фазу, в которой они находятся, основанные на использовании других физических явлений, например на различии интенсивности поглощения радиоволн в жидкости и газе. Система включает в себя расположенные на небольшом расстоянии точечный источник радиоволн определенной частоты и приемную антенну диаметром 25 мм. К недостаткам системы относится отличие получаемых импульсов от прямоугольных, так как моменты накалывания приемной и передающей антенн пузырьком могут не совпадать.

Классический способ определения средней по объему поверхности раздела газ — жидкость — химический метод. Исследуемый аппарат заполняют жидкостью, химически взаимодействующей с кислородом, и измеряют падение его парциального давления в воздухе, покидающем барботажный слой. Обычно в качестве жидкой фазы используют раствор сульфида натрия, окисляющегося на воздухе до сульфата. Степень поглощения кислорода пропорциональна удельной поверхности пузырьков и времени их пребывания в растворе (время всплывания). Если средняя крупность пузырьков известна, то можно определить скорость их подъема и рассчитать удельную поверхность пузырьков, связанную с газосодержанием.

10. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА

10.1. Обработка результатов измерений

В большинстве случаев статистические данные являются результатом наблюдения конечной совокупности случайных величин x_1, x_2, \dots, x_n . Совокупность наблюдаемых случайных величин называют выборкой, величины x_i — элементами выборки, число n элементов — объемом выборки.

Применение методов математической статистики при исследовании флотационного процесса связано, прежде всего, с анализом экспериментального материала и компактным представлением полученных результатов. На практике возникает необходимость свести первоначальную массу данных к небольшому числу показателей, которые достаточно полно характеризуют свойства всей совокупности.

Результат всякого измерения имеет малую ценность до тех пор, пока не определена погрешность, с которой оно выполнено. Никакое измерение не может быть выполнено абсолютно точно. Его результат всегда содержит некоторую погрешность.

Рассмотрим результаты 63 опытов по флотации молибденовой руды при постоянном реагентном режиме. Полученные значения извлечения металла изменяются в пределах 71,26—86,26 %. Определим размах колебаний изменения этой случайной величины: $\Delta = x_{\max} - x_{\min} = 86,26 - 71,26 = 15 \%$.

Разобьем значения извлечения в опытах на группы (например, на шесть) с интервалом извлечения $\Delta/6 = 2,5 \%$. Определим число опытов m , в которых были получены значения извлечения, относящиеся к каждой группе данных, и частоту $p_m = m/n$. В соответствии с теоремой Я. Бернулли, при неограниченном увеличении n частота события p_m сколь угодно мало отличается от его вероятности, т. е. в данном примере частота событий m характеризует вероятность попадания извлечения в заданные интервалы. Суммируя p_m , получаем накопленную частоту. Очевидно, что вероятность попадания извлечения в интервал 71,26—86,26 равна единице, т. е. сумма вероятностей по всем шести интервалам также равна единице. Вероятность попадания извлечения в интервал 73,76—76,26 % не зависит от вероятности попадания в интервал 83,76—86,26 % и другие, т. е. имеются несовместные события.

Эти данные являются непрерывными случайными величинами. Представим их в виде гистограммы. Для этого по оси абсцисс отложим отрезки, соответствующие интервалам извлечений, и на них построим прямоугольники, вертикальные стороны которых равны p_m (рис. 10.1, а).

Гистограмма характеризует закон распределения случайной величины — правило, устанавливающее связь между возможными значениями случайной величины и соответствующими им вероятностями. При одновременном увеличении числа интерва-

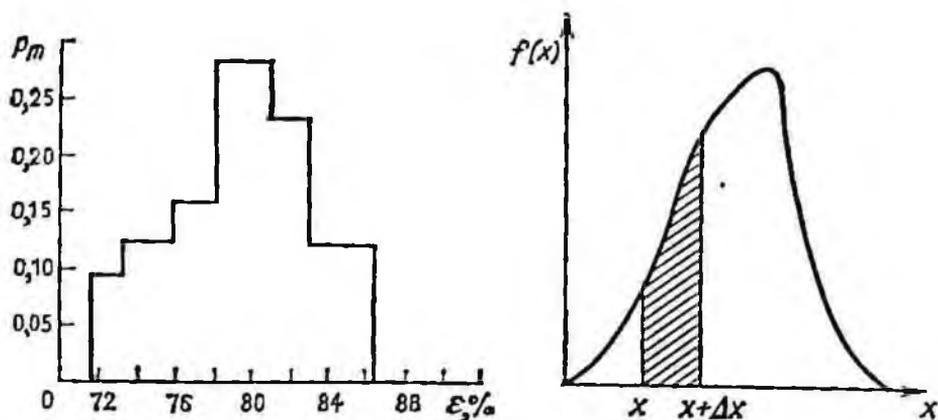


Рис. 10.1. Графическая интерпретация статистических характеристик: а — гистограмма распределения результатов флотации молибденовой руды; б — график функции плотности вероятностей

лов разбиения и исходных данных частоты все точнее соответствуют вероятностям, а гистограмма — кривой, представляющей закон распределения, или функцию $f(x)$ плотности вероятностей непрерывной случайной величины X . Иногда функцию плотности вероятностей называют функцией плотности или плотностью распределения. Плотность распределения непрерывной случайной величины x определяет функцию распределения вероятности случайной величины

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx.$$

Функция распределения вероятности $F(x)$ определяет для каждого значения x вероятность того, что случайная величина X примет значение меньше x , т. е. $F(x) = P(X < x)$.

Если площадь под кривой плотности распределения вероятностей примем равной единице, то площадь под частью этой кривой, ограниченной прямыми x и $x + \Delta x$, равна вероятности того, что непрерывная случайная величина X попадает в интервал $[x, x + \Delta x]$ (рис. 10.1, б).

Одна из задач статистической обработки материала заключается в нахождении такой функции распределения, которая, с одной стороны, достаточно хорошо описывала бы наблюдаемые значения случайной величины, а другая, была бы удобна для дальнейшего статистического анализа.

Аналитические выражения функций распределения содержат одну или несколько постоянных величин, которые называются параметрами распределения. Если известен закон распределения случайной величины, то она может быть пол-

ностью охарактеризована численными значениями таких параметров.

При обработке экспериментального материала данную систему наблюдений над случайной величиной принято рассматривать как случайную выборку из некоторой гипотетической генеральной совокупности, которая представляет собой совокупность всех мыслимых наблюдений над случайной величиной при данных условиях эксперимента. Задача статистического анализа состоит в том, чтобы оценить параметры генеральной совокупности по результатам данной случайной выборки с учетом того элемента неопределенности, который вносится ограниченностью экспериментального материала. В статистическом анализе всегда приходится проводить четкое разграничение между выборочными параметрами и параметрами генеральной совокупности.

Любую функцию $Q_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ от результатов выборочных наблюдений x_1, x_2, \dots, x_n называют статистикой. Статистики применяются для статистических оценок параметров Q генеральной совокупности. Статистику Q_n , применяемую как оценку Q , называют точечной оценкой.

Существенной характеристикой статистической совокупности является ее объем, т. е. число проведенных экспериментов. При увеличении числа наблюдений обобщающие показатели становятся более точными.

К важнейшим характеристикам распределения вероятностей непрерывной случайной величины относятся: первый начальный момент μ_1 непрерывной случайной величины — математическое ожидание

$$\mu_1 = E(x) = \mu = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx;$$

второй центральный момент ν_2 непрерывной случайной величины — дисперсия (момент инерции)

$$\nu_2 = D(x) = \sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 f(x) dx.$$

Дисперсия $D(x) = \sigma^2$ случайной величины x характеризует ее рассеяние вокруг математического ожидания. Квадратный корень из дисперсии называют средним квадратическим отклонением или выборочным стандартным отклонением σ .

Относительное стандартное отклонение, выраженное в процентах от математического ожидания, называют коэффициентом вариации

$$V = 100\sigma/\mu.$$

Коэффициент вариации позволяет сравнивать варьированность случайных величин, имеющих разные размерности.

Рассмотрим выборочные характеристики распределений для n наблюдений значений x_1, x_2, \dots, x_n случайной величины X .

Выборочное математическое ожидание (оценка математического ожидания)

$$\bar{x} = n^{-1} \sum_1^n x_i;$$

выборочная дисперсия

$$S^2 = (n-1)^{-1} \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (10.1)$$

Распределение непрерывной случайной величины, плотность вероятности которого имеет график колоколообразной формы, введено Карлом Фридрихом Гауссом. Оно называется нормальным.

Нормальное распределение описывает большую часть случайных явлений, таких как погрешность измерений содержания полезного компонента в минеральном сырье, погрешность измерений линейных величин (длина, высота и т. п.), распределение измеряемых величин при определении, например, мощности, потребляемой флотационной машиной, или уровня шума мельницы.

Часто случайную величину, не подчиняющуюся нормальному распределению, можно преобразовать таким образом, чтобы она была распределена нормально; некоторые случайные величины можно считать приближенно нормально распределенными.

При увеличении объема выборки n случайная величина X имеет функцию распределения, приближающуюся к нормальному закону, независимо от того, из какой генеральной совокупности извлечена выборка.

Функция плотности $f(x)$ нормального распределения вероятностей с математическим ожиданием μ и дисперсией σ^2

$$f(x) = \sigma^{-1} (2\pi)^{-1/2} \exp [-(x - \mu)^2 / (2\sigma^2)];$$

функция нормального распределения

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx = \sigma^{-1} (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^x \exp [-(x - \mu)^2 / (2\sigma^2)] dx.$$

Вероятность того, что случайная величина X , распределенная нормально, примет какое-либо значение в интервале $a < x < b$,

$$F(b) - F(a) = \sigma^{-1} (2\pi)^{-1/2} \int_a^b \exp [-(x - \mu)^2 / (2\sigma^2)] dx.$$

Для нормирования гауссова распределения характерны $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 1$. Нормировка заключается во введении новой случайной величины

$$z = (x - \mu)/\sigma,$$

которая соответствует стандартному нормальному распределению. Обычно для нормировки данных применяют оценки \bar{x} и S .

Иногда для обозначения того, что случайная величина нормирована и распределена нормально, применяют обозначение $N(0, 1)$, при этом 0 обозначает математическое ожидание, а 1 — дисперсию.

Для нормированного гауссова распределения плотность вероятности

$$\varphi(z) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-z^2/2),$$

а функция распределения

$$\Phi(z) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^z \exp(-x^2/2) dx,$$

где x — переменная интегрирования.

Приблизительное рассеивание результатов относительно математического ожидания μ характеризуется в единицах σ . Для функции плотности нормального распределения случайной величины в интервале $-\sigma \leq \mu \leq \sigma$ содержится не менее 68,26 % всех результатов; в интервале $-2\sigma \leq \mu \leq 2\sigma$ — не менее 95,44 % и в интервале $-3\sigma \leq \mu \leq 3\sigma$ — не менее 99,7 %. Таким образом, за пределы последнего интервала попадают три реализации из 1 тыс.

Например, содержание свинца в питании флотации распределено приближенно по нормальному закону с математическим ожиданием 1,8 % и средним квадратическим отклонением 0,35 %. Требуется определить, у какой части проб пульпы можно ожидать содержание свинца более 2 %.

Переходя к нормированному распределению, получаем $z = (2 - 1,8)/0,35 = 0,5714$. По таблицам математической статистики определяем значение функции распределения $\Phi(0,5714) = 0,71616$. Поскольку функция распределения вероятности определяет вероятность того, что случайная величина x окажется меньше заданной x , интересующая нас вероятность $1 - \Phi(x) = 1 - 0,71616 = 0,28384$, т. е. в 28,4 % случаев содержание свинца в пульпе будет больше 2 %.

Вероятность того, что измеренное значение содержания свинца в пульпе будет в пределах 1,7—1,9 %, можно определить, следующим образом: $z_1 = (1,7 - 1,8)/0,35 = -0,2857$; $z_2 = (1,9 - 1,8)/0,35 = 0,2857$. По таблицам $\Phi(z_1) = 0,3874$; $\Phi(z_2) = 0,6126$. Искомая вероятность $\Phi(z_2) - \Phi(z_1) = 0,2252$. При определении $\Phi(z_1)$ использовано равенство $\Phi(-z) = 1 - \Phi(z)$, так как таблицы распределения нормированных случайных величин составляются обычно для $z \geq 0$. Таким образом, $P(1,7 \geq x \leq 1,9) = 0,2252$.

Пусть измеряемая величина z является суммой (или разностью) двух величин x и y , результаты измерений которых

независимы. Тогда можно доказать, что, если S_x^2 , S_y^2 и S_z^2 — дисперсии величин x , y и z , то

$$S_z^2 = S_x^2 + S_y^2, \text{ или } S_z = \sqrt{S_x^2 + S_y^2}.$$

Если z является суммой не двух, а большего числа слагаемых, то закон сложения погрешностей будет таким же, т. е. средняя квадратическая погрешность суммы (или разности) двух (или нескольких) независимых величин равна корню квадратному из суммы дисперсий отдельных слагаемых.

Среднее арифметическое из ряда измерений отягчено меньшей погрешностью, чем результат каждого отдельного измерения. Пусть x_1, \dots, x_n — результаты отдельных измерений, причем каждое из них характеризуется одной и той же дисперсией S^2 . Образум величину

$$y = \sum_1^n x_i/n.$$

Но y — это среднее арифметическое \bar{x} из всех величин x_i . Его дисперсия

$$S_y^2 = S_{\bar{x}}^2 = S^2/n, \text{ или } S_y = S/\sqrt{n}.$$

Это — закон возрастания точности при росте числа наблюдений. Из него следует, что, желая повысить точность измерений в 2 раза, необходимо сделать вместо одного четыре измерения; чтобы повысить точность в 3 раза, — увеличить число измерений в 9 раз; увеличение числа наблюдений в 100 раз приведет всего к десятикратному увеличению точности измерений.

Некоторые результаты выборочной статистической совокупности могут далеко отстоять от среднего значения, тогда возникают сомнения, является ли это результатом маловероятных, но все же возможных больших отклонений от центра соответствующей генеральной совокупности или же в рассматриваемую выборку попали результаты, принадлежащие к другой генеральной совокупности, и являются ли данные эмпирические совокупности выборками из одной и той же генеральной совокупности. Нулевая гипотеза состоит в том, что данные эмпирические совокупности являются выборками из одной и той же генеральной совокупности, так что между генеральными совокупностями, выборками из которых являются данные эмпирические совокупности, нет реального различия.

Правильность нулевой гипотезы можно проверить следующим образом. Предположив справедливость нулевой гипотезы, т. е. отсутствие реального различия, вычисляют вероятность того, что из-за случайности выборки расхождение может достигнуть фактически наблюдаемой величины; если эта вероятность окажется очень малой, то нулевая гипотеза отвергается

(т. е. маловероятно, что расхождение вызвано случайными причинами, а не реальным различием).

Оценить параметр генеральной совокупности, например дисперсию σ^2 , можно одним числом (точечная оценка) или с помощью интервала $S_1^2 \leq \sigma^2 \leq S_2^2$. Величины S_1^2 и S_2^2 , называемые границами доверительного интервала, с любой наперед выбранной вероятностью определяют область, в которой находится неизвестное значение параметра. Эту вероятность, обозначаемую $1 - \alpha$, называют доверительной вероятностью, надежностью или уровнем значимости, а величину α — вероятностью погрешности или мерой риска. Можно записать $p(S_1^2 \leq \sigma^2 \leq S_2^2) = 1 - \alpha$. Иногда говорят о 100 $(1 - \alpha)$ %-м доверительном интервале.

Если $1 - \alpha = 0,95$, то только в пяти случаях из ста истинное значение параметра находится вне границ интервала, но если $\alpha = 0,5$, т. е. $1 - \alpha = 0,5$, то с вероятностью 0,5 истинное значение параметра может быть и в интервале, и вне его. При слишком высоких доверительных вероятностях доверительный интервал увеличивается и оценка становится более неопределенной.

В случае симметричности распределения случайной величины вероятность погрешности равна $\alpha/2$.

Если случайная величина x распределена нормально, то доверительные интервалы оценки математического ожидания и дисперсии:

$$\begin{aligned} \bar{x} - St/\sqrt{n} < \mu < \bar{x} + St/\sqrt{n}; \\ S^2(n-1)/\chi_1^2 < \sigma^2 < S^2(n-1)/\chi_2^2, \end{aligned} \quad (10.2)$$

где \bar{x} , S , S^2 — оценки соответственно математического ожидания, среднего квадратического отклонения и дисперсии; t — критерий Стьюдента с уровнем значимости $1 - \alpha/2$ и $(n - 1)$ степенями свободы; n — объем выборки; χ_1^2 , χ_2^2 — критерий χ^2 со степенями свободы $n - 1$ и уровнями значимости соответственно $1 - \alpha$ и α .

Например, имеются четыре результата определения извлечения металла в концентрат: 0,84; 0,83; 0,85; 0,83. Тогда $\bar{x} = 0,8375$; $S^2 = 9,16 \cdot 10^{-5}$. Допустим, что данная выборка произведена из нормально распределенной генеральной совокупности, тогда для $1 - \alpha = 0,95$ и $t(3; 0,975) = 3,182$ $\chi_1^2 = \chi^2(3; 0,95) = 7,81$; $\chi_2^2 = \chi^2(3; 0,05) = 0,352$.

По формулам (10.2) определим доверительные интервалы оценки математического ожидания и дисперсии: $0,8223 < \mu < 0,8527$; $3,5 \cdot 10^{-5} < \sigma < 7,8 \cdot 10^{-4}$. Погрешность в оценке дисперсии больше 100 %, что обусловлено слишком большой неопределенностью в выборке малого объема.

Так как t -распределение Стьюдента при увеличении n стремится к нормированному нормальному распределению, практически при $n > 20$ можно говорить о доверительных интервалах

математического ожидания, равных $\mu \pm 2\sigma$ и $\mu \pm 3\sigma$, которые соответствуют доверительным вероятностям 95 и 99,5 % (такие интервалы называют двух- и трехсигмовыми).

Решим обратную задачу. Пусть плановое извлечение металла в концентрат находится в пределах 0,79—0,8. Какова вероятность получения брака, если по результатам $n = 10$ опробований оценка среднего квадратического отклонения извлечения $S = 0,05$?

Применим формулу (10.2). Так как t -распределение симметрично, $St\sqrt{n} = (0,80 - 0,79)/2 = 0,005$. Отсюда $t = 0,316$, при этом число степеней свободы $\nu = n - 1 = 9$. Из таблицы t -распределения находим, что $t = 0,3$ при $\nu = 9$ только при доверительной вероятности 0,62. Таким образом, $1 - \alpha/2 = 0,62$, откуда $\alpha = 0,76$ или 76 %. Поскольку извлечение больше планового нельзя считать браком, в данном случае вероятность получения брака составляет 38 %.

Особое место в статистике занимает проверка статистических гипотез, т. е. предположений о виде или параметрах распределения случайных величин.

Гипотеза либо принимается, либо отвергается. Принятие гипотезы не означает того, что она единственно правильная. Принятая статистическая гипотеза — это правдоподобное не противоречащее опыту утверждение.

При исследовании нового реагента определяли извлечение полезного компонента в концентрат. После 10 опробований получили следующие значения извлечения, %: 75,1; 70,3; 71,4; 73,5; 74,6; 72,3; 71; 70; 74,9; 73,2. Данные об извлечении металла при использовании принятого на фабрике реагента приведены по результатам восьми определений, %: 74,3; 73,1; 72,1; 74,5; 75,1; 70,1; 69,8; 71,2.

Рассмотрим статистическую нулевую гипотезу: $\mu_1 = \mu_2$, т. е. равенство выборочных средних x_1 и x_2 .

Для этого проверим сначала гипотезу о равенстве дисперсий: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$. Выборочные значения дисперсий: $S_1^2 = 3,54$; $S_2^2 = 4,18$. Сформируем F -отношение: $F = S_2^2/S_1^2 = 1,18$, при этом обычно (если специально не оговаривается) большее значение дисперсии ставят в числитель. Полученное F -отношение должно быть сравнено с F -критерием Фишера со степенями свободы $\nu_1 = m - 1$ и $\nu_2 = n - 1$ и уровнем значимости α , где число опробований $n = 8$ и $m = 10$.

Если выборочное значение F -отношения попадает при заданном α в критическую область ($F > F_{кр}$), то нулевая гипотеза отклоняется, если $F < F_{кр}$, то гипотеза принимается и допускается $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$. Примем $\alpha = 0,05$, тогда табличное значение F -критерия Фишера с $\nu_1 = 7$ и $\nu_2 = 9$ $F_{кр} = 3,29$, т. е. $F = 1,18 < 3,29$ и нулевая гипотеза $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ принимается с уровнем значимости $1 - \alpha = 0,95$. Гипотезу о равенстве выборочных средних проверим с помощью t -критерия Стьюдента:

$$t = |(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)/\bar{S}| \sqrt{nm/(m+n)};$$

$$\bar{S}^2 = [(n-1)S_1^2 + (m-1)S_2^2] / [n+m-2]^{-1}.$$

Если $t > t_{кр}$, где $t_{кр}$ — табличное значение t -критерия Стьюдента (двустороннего), т. е. с уровнем значимости $1 - \alpha/2$ и степенью свободы $\nu = n + m - 2$, то нулевая гипотеза отвергается с мерой риска α . В рассматриваемом примере $t = |(72,65 - 71,2)/1,95| \sqrt{10 \cdot 8/18} \approx 1,57$. Поскольку при

$\alpha = 0,05 t_{кр}(0,975; 16) = 2,21$ и $t < t_{кр}$ гипотеза о равенстве средних принимается с уровнем значимости 0,95. Таким образом, можно допустить, что применение нового реагента не позволит улучшить процесс.

Подобным образом можно проверить гипотезу о постоянстве математического ожидания, т. е.: $\mu = a$. Если выполняется неравенство $|\bar{x} - a| \sqrt{n}/S > t_{кр}(1 - \alpha/2, \nu)$ при $\nu = n - 1$, то гипотеза отвергается.

Если гипотезу $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ принять нельзя (допускается неоднородность дисперсий), то гипотезу $\mu_1 = \mu_2$ можно проверить лишь приближенно при $n = m = p$, т. е. при равном объеме выборок

$$t = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \sqrt{p} / \sqrt{S_1^2 + S_2^2}$$

Критическое значение t -критерия Стьюдента определяют со степенью свободы

$$\nu = (p - 1) / [c^2 + (1 - c)^2],$$

где $c = S_1^2 / (S_1^2 + S_2^2)$. При этом значении ν округляют до ближайшего целого числа.

В рассматриваемых примерах проверяется нулевая гипотеза, альтернативная ей: $\mu_1 \neq \mu_2$. Если $\mu_1 > \mu_2$, то для проверки гипотезы необходимо применить односторонний критерий Стьюдента с уровнем значимости $1 - \alpha$. Для сравнения нескольких средних величин используют критерий Дункана, а для сравнения нескольких дисперсий — критерии Бартлета или Кохрена.

Сравним результаты опытов по флотации угольного шлама в лабораторных флотационных машинах:

емкость камеры, см ³	500	1000	1500	2000
число опытов	10	15	10	20
дисперсия извлечения, %	40,1	78,3	106,4	80,7

Для каждой серии опытов определим число степеней свободы $\nu_i = n_i - 1$, $M = 2,107$. Как показал Бартлет, при

$$M = N \ln \left[\sum_1^n \nu_i S_i^2 / N \right] - \sum_1^k \nu_i \ln S_i^2,$$

где $N = \sum_1^k \nu_i$; $\nu_i = n_i - 1$.

С учетом исходных данных имеем: $k = 4$; $N = 9 + 14 + 9 + 19 = 51$; $M = 2,107$. Как показал Бартлет, при $\nu_i > 3$ гипотеза $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2$ верна, если отношение M/c приближенно распределено как χ^2 со степенями свободы $k - 1$. Здесь $c = 1 + [3(k - 1)]^{-1} / [(\sum \nu_i^{-1}) - N^{-1}] = 1,34$, отношение $M/c = 2,04$. Сравним его с критерием χ^2 при уровне значимости $\alpha = 0,95$ и $\nu = 3$; $\chi^2(0,95; 3) = 7,81$, т. е. $M/c < \chi^2$. Таким образом, гипотеза принимается, т. е. погрешность результатов флотационных опытов не зависит от емкости камеры флотационной машины.

В случае равенства $v_1 = v_2 = \dots = v_k$, т. е. при равном числе опытов $n_i = n$; $i = 1, 2, \dots, k$, применяют более простой критерий Кохрена, статистика которого определяется следующим образом:

$$G = S_{\max}^2 / \sum_1^k S_i^2; \quad S_{\max}^2 = \max \{S_1^2, S_2^2, \dots, S_k^2\}.$$

Таблицы значений критериев Бартлета и Кохрена приведены в специальной литературе.

Каждый экспериментатор знает, что даже одна грубая погрешность может сильно исказить результаты небольшого ряда измерений. Единственный вполне надежный метод выявления грубых погрешностей — детальный анализ условий эксперимента, позволяющий исключить те наблюдения, при которых были нарушены стандартные условия измерения. В этом случае сомнительные измерения отбрасываются независимо от их значения. Практически не всегда удается провести анализ условий измерений. Для оценки грубых погрешностей приходится обращаться к статистическим критериям, которые оказываются также полезными при решении таких сложных аналитических задач, как изучение межлабораторных ошибок воспроизводимости, исследование неоднородности материала, оценка методических погрешностей при малом числе стандартных образцов и эталонов и т. д.

Задача формулируется следующим образом: проверить гипотезу об однородности (совместимости) результатов измерений, т. е. гипотезу о том, что все измерения, входящие в данную совокупность, можно рассматривать как значения одной и той же случайной величины, подчиняющейся нормальному распределению.

Допустим, что имеется n определений x_1, x_2, \dots, x_n и по тем или иным причинам возникает подозрение, что некоторое определение x_i несовместимо с остальными. Подсчитаем \bar{x} и S_x , пользуясь всеми n значениями случайной величины, и определим относительное отклонение для i -го определения:

$$r_i = (x_i - \bar{x}) / [S_x \sqrt{(n-1)/n}].$$

Если найденное абсолютное значение r_i для любого i -го измерения не превосходит табличного значения r для выбранного уровня значимости, то можно принять гипотезу об однородности результатов измерений. При больших значениях \sqrt{v} r -распределение весьма близко к нормальному распределению. Поэтому при достаточно больших \sqrt{v} для проверки гипотезы об однородности измерений можно пользоваться критерием 3σ , полагая, что в этом случае выборочная дисперсия достаточно хорошо характеризует генеральную. Если ни одно из отклонений при

большом числе измерений не превосходит по абсолютному значению утроенного среднего квадратического отклонения, то допустимо считать все измерения совместимыми [49, 50].

10.2. Статистические методы планирования эксперимента

Планирование эксперимента — это постановка опытов по некоторой заранее составленной схеме (матрице), обладающей специальными свойствами. Оно предполагает применение математических методов на всех этапах: при анализе априорной информации, планировании эксперимента, обработке его результатов и принятии решений на промежуточных этапах (выбор стратегии исследования) и в конце работы (интерпретация данных).

С усложнением объектов исследований эффективность традиционного подхода к осуществлению активного эксперимента, согласно которому варьируется один фактор, а остальные поддерживаются на постоянном уровне, резко снижается, так как не учитываются взаимовлияние факторов, возмущающее воздействие среды и наличие обратных связей. Кроме того, при традиционном подходе требуется проведение большого числа опытов, а надежность и достоверность результатов, компактность их представления весьма невысоки.

Оптимальное экспериментирование позволяет технологическому исследователю по-иному подойти к решению задач. При активном планировании эксперимента все факторы, определяющие процесс, изменяют (варьируют) одновременно в соответствии с правилами планирования, а результаты эксперимента «свертывают» в виде математической модели. Согласно Ю. П. Адлеру, выделяют следующие этапы планирования: сбор и анализ априорной информации; выбор зависимых и независимых переменных, области изменения независимых переменных; выбор математической модели; выбор плана эксперимента; определение метода анализа данных; осуществление эксперимента; проверка статистических предпосылок для получения данных; обработка результатов; интерпретация, представление результатов; выдача рекомендаций.

При исследовании обогатительных процессов очень важно выявить все влияющие факторы, а также оценить степень их влияния на процесс. Если какой-либо из значимых факторов не включен в рассмотрение, но флуктуирует в некотором интервале значений, то погрешность результатов эксперимента резко возрастает.

Последовательная запись условий всех необходимых опытов в виде таблицы, каждая строка которой определяет один опыт, называется матрицей планирования экспериментов. Центр эксперимента носит название нулевой точки,

или основного уровня. Чем ближе эта точка к экстремуму, тем меньше экспериментов предстоит провести.

Изменение фактора от нулевой точки до любого из уровней называется интервалом варьирования. Интервал варьирования должен быть больше удвоенной погрешности измерения факторов, так как в противном случае значения факторов на верхнем и нижнем уровнях могут оказаться статистически не различимыми. В то же время интервал варьирования ограничен сверху областью определения факторов и необходимостью по возможности точно уловить направление движения к оптимальной области. При статистическом планировании в каждом опыте одновременно варьируется несколько переменных и поэтому отдельные опыты не поддаются интерпретации. Но каждый коэффициент уравнения определяется по результатам всех опытов в матрице N , и поэтому дисперсия определения коэффициента в N раз меньше дисперсии воспроизводимости опыта.

Применение статистических методов планирования требует выполнения следующих условий: численное значение всех влияющих на объект факторов должно быть установлено и фиксировано в каждом эксперименте; опыты должны обладать воспроизводимостью; необходимо иметь параметр оптимизации, однозначно оценивающий результаты опыта.

Структуру модели выбирают, исходя из априорных сведений и интуиции, при этом выбор модели зависит от знания объекта, математического аппарата и целей исследований. Математические методы исследования не подавляют интуицию исследователя, а поднимают ее на более высокий уровень, позволяя оперировать более четкими логическими понятиями. При изучении, например, кинетики процессов разделения принято пользоваться дифференциальными уравнениями. Если же вид функции отклика неизвестен, то ее складывают в степенные ряды и представляют в виде полиномов. Полиномиальные модели оказались весьма эффективными, о чем свидетельствует многолетний опыт их применения. При определенных условиях разложение в степенные ряды возможно для всех функций.

Полиномиальная модель функции отклика $y = y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ имеет вид

$$y = \beta_0 + \sum_1^n \beta_i x_i + \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_1^n \beta_{ii} x_i^2 + \dots$$

Используя данные эксперимента, получают оценки параметров этой модели:

$$y = b_0 + \sum_1^n b_i x_i + \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_1^n b_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (10.3)$$

где \hat{y} — оценка отклика (параметра оптимизации); b — оценки коэффициентов.

Для определения оценок коэффициентов применяют метод наименьших квадратов. Чтобы убедиться в правильности оценки, осуществляют статистический анализ, при котором проверяют значимость коэффициентов и адекватность модели. Под проверкой значимости коэффициента подразумевается проверка гипотезы о равенстве его нулю, под адекватностью понимается соответствие модели опытным данным.

Очевидно, что выбор факторов, диапазона их изменения и вида моделей, влияющих на адекватность описания явлений, к сожалению, не формализован, а определяется лишь интуицией и искусством экспериментатора [50, 51].

Факторное планирование. В полном факторном эксперименте (ПФЭ) реализуют все возможные неповторяющиеся комбинации уровней факторов; число комбинаций равно 2^n (где n — число факторов).

Например, если в каком-то эксперименте по флотации варьировать два фактора — расход собирателя и вспенивателя, так чтобы они принимали значения соответственно 60 и 100 г/т и 20 или 40 г/т, то опыт, в котором расход собирателя был 100 г/т, а вспенивателя 20 г/т, запишется в кодовом обозначении следующим образом: $x_1 = +1$ и $x_2 = -1$, а кодовое обозначение $x_1 = -1$ и $x_2 = +1$ указывает на то, что опыт следует проводить при расходе собирателя 60 г/т и вспенивателя 40 г/т.

Матрица факторного плана составляется по правилу: частота смены знака (уровня) каждого последующего фактора вдвое меньше, чем предыдущего (табл. 10.1).

В табл. 10.1 введены упрощения в системе обозначений: символы $+1$ и -1 обозначены знаками «+» и «-»; в последней графе приведено условное обозначение строк. Буквы a, b

Таблица 10.1
 Полный факторный эксперимент для трех ($n = 3$)
 независимых переменных (планирование типа 2^3)

№ опыта	Фактор				Кодовое обозначение строк	Параметр оптимизация y
	x_0	$A(x_1)$	$B(x_2)$	$C(x_3)$		
1	+	-	-	-	(1)	y_1
2	+	+	-	-	a	y_2
3	+	-	+	-	b	y_3
4	+	+	+	-	ab	y_4
5	+	-	-	+	c	y_5
6	+	+	-	+	ac	y_6
7	+	-	+	+	bc	y_7
8	+	+	+	+	abc	y_8

и c означают, что в соответствующих строчках на уровне $+1$ был только один из факторов x_1 , x_2 или x_3 . Произведение двух букв ac , ab и bc означает, что в соответствующих строчках на верхних уровнях было два фактора: x_1 и x_2 , x_2 и x_3 и т. д. Произведение трех букв abc указывает на то, что на верхнем уровне были все три фактора. Наконец, символ (1) означает, что все факторы были на нижних уровнях.

Пользуясь матрицей, представленной в табл. 10.1, можно определить свободный член, основные эффекты A , B и C , эффекты взаимодействия первого порядка AB , BC и AC и взаимодействия второго порядка ABC , построить модель в виде

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3. \quad (10.4)$$

ПФЭ типа 2^n обладает свойствами ортогональности (скалярное произведение всех векторов-столбцов равно нулю) и симметричности относительно центра эксперимента (алгебраическая сумма элементов вектора-столбца матрицы плана для каждого фактора равна нулю). Выполняется также условие нормировки — сумма квадратов элементов каждого столбца равна числу опытов.

При увеличении числа факторов число вариантов варьирования в ПФЭ возрастает по показательному закону, например для исследования влияния 15 факторов с помощью ПФЭ требуется постановка $2^{15} = 32\,768$ опытов. Реализовать столько экспериментов практически невозможно. Кроме того, при проведении исследований во многих случаях достаточно получить лишь линейную аппроксимацию функции отклика без оценки некоторых эффектов взаимодействия.

Уменьшить необходимое число опытов можно введением в план 2^n факторов в большем количестве, чем предусматривается матрицей планирования, т. е. насыщением плана до числа опытов, кратного двум. Например, для трехфакторного плана надо поставить четыре опыта (2^2), для десятифакторного — шестнадцать (2^4), то же число опытов необходимо для изучения влияния 15 факторов. Для сокращения числа опытов в матрицу планирования следует ввести дополнительные столбцы, характеризующие эффекты взаимодействия, которыми можно пренебречь [52]. Например, для трехфакторного плана надо ввести фиктивный фактор x_3 , варьируя его как вектор-столбец x_1x_2 . Таким образом, можно поставить четыре опыта вместо $2^3 = 8$.

Обычно планы дробного факторного эксперимента (ДФЭ) обозначают 2^{n-p} . Из множества n факторов отбирают p вспомогательных и $n-p$ основных факторов, для которых строят полный факторный план. Этот план затем дополняют p столбцами, соответствующими оставшимся факто-

рам. Каждый из p столбцов получают поэлементным перемножением не менее двух и не более $n - p$ столбцов, соответствующих основным факторам.

Способ образования каждого из p столбцов определяется генераторами плана ДФЭ — произведениями основных факторов. В случае плана 2^{n-p} должно быть p генераторов. В случае ДФЭ с планом 2^{3-1} генератор плана $x_3 = x_1x_2$.

Полученный план

x_1	x_2	$x_3 = x_1x_2$
+	-	-
-	-	+
-	+	-
+	+	+

является полуреplikой (половиной) полного факторного плана 2^3 , полученной вычеркиванием строк $(---)$, $(+ - +)$, $(- + +)$, $(+ + -)$ плана ПФЭ. При этом все свойства исходного полного факторного плана сохранены. Если в качестве генератора плана возьмем $x_3 = -x_1x_2$, то получим иную полуреplikу плана 2^{3-1} .

Применяя один из генераторов ($x_4 = x_1x_2$; x_1x_3 ; x_2x_3 ; $x_1x_2x_3$), можно построить четыре различных дробных плана 2^{4-1} , которые предполагают проведение по восемь опытов вместо шестнадцати. Приведенные генераторы являются полуреplikами плана 2^{4-1} и в то же время четвертью реплики ПФЭ $= 2^5$ для задачи с пятью факторами. Шестнадцать опытов соответствуют $1/2048$ части реплики от ПФЭ 2^{15} , обозначаемой 2^{15-11} .

Таким образом, постановка ДФЭ 2^{5-2} возможна по двенадцати различным планам с двумя генераторами, выбранными из совокупности восьми возможных генераторов ($\pm x_1x_2$; $\pm x_1x_3$; $\pm x_2x_3$; $\pm x_1x_2x_3$). Какой из них выбрать? При выборе дробных реплик необходимо определить и проанализировать, учитывая априорную информацию, смешивание оценок коэффициентов модели. Для этого вычисляют определяющий контраст ДФЭ. Поясним это на примере дробной реплики 2^{3-1} .

Для произведения трех столбцов матрицы выполняется соотношение $x_1x_2x_3 = +1$ — это и есть определяющий контраст. Если бы был взят генератор $x_3 = -x_1x_2$, то определяющий контраст равнялся бы $x_1x_2x_3 = -1$. Таким образом, контраст — это произведение левой и правой частей равенства, определяющего генераторы плана.

В зависимости от выбора генераторов получают дробные факторные планы с различной разрешающей способностью. Число элементов в контрасте определяет разрешающую способность плана.

Для оценок коэффициентов и анализа моделей с использованием ДФЭ и ПФЭ применяют одни и те же формулы:

$$\begin{aligned}
 b_i &= N^{-1} \sum_{u=1}^N \bar{y}_u x_{iu}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n; \\
 b_{ij} &= N^{-1} \sum_{u=1}^n \bar{y}_u x_{iu} x_{ju}, \quad i \neq j; \\
 b_{ijk} &= N^{-1} \sum_{u=1}^N \bar{y}_u x_{iu} x_{ju} x_{ku}, \quad i \neq j \neq k; \\
 b_0 &= N^{-1} \sum_{u=1}^N \bar{y}_u.
 \end{aligned} \tag{10.5}$$

Таким образом, любой коэффициент уравнения регрессии получается суммированием опытных значений функции отклика y , взятых с соответствующим знаком, указанным в матрице планирования.

Рассмотрим применение ДФЭ для исследования влияния на флотацию молибденовой руды пяти факторов: x_1 — расход олеата натрия, г/т; x_2 — продолжительность измельчения, мин; x_3 — расход алкилсульфата, г/т; x_4 — расход соды, г/т; x_5 — расход керосина, г/т.

В качестве зависимой переменной y рассматривается извлечение молибдена в концентрат. Уровни и интервалы варьирования факторов приведены ниже.

Фактор	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
Уровень:					
основной	120	27	10	300	335
верхний	150	32	20	450	385
нижний	90	22	0	150	285
Интервал варьирования	30	5	10	150	50

Для планирования экспериментов использована полуреплика ПФЭ 2^{5-1} с генератором $x_5 = -x_1 x_2 x_3 x_4$, позволяющая отдельно оценить влияние каждого из факторов и всех взаимодействий первого порядка.

Определяющий контраст равен $x_1 x_2, x_3 x_4 x_5$, следовательно, на оценки коэффициентов влияют эффекты высоких порядков.

Оценки коэффициентов при линейных эффектах и эффектах взаимодействия первого порядка, рассчитанные в соответствии с выражением, не коррелированы друг с другом вследствие ортогональности плана ДФЭ.

Получено уравнение регрессии

$$\begin{aligned}
 \hat{y} &= 87,76 + 1,29x_1 + 1,43x_2 + 0,97x_3 - 0,03x_4 + 1,1x_5 + 0,55x_1x_2 + \\
 &+ 0,15x_1x_3 - 0,52x_1x_4 + 0,6x_1x_5 - 0,29x_2x_3 - 0,26x_2x_4 - 0,84x_2x_5 - \\
 &- 0,2x_3x_4 - 0,59x_3x_5 - 0,25x_4x_5.
 \end{aligned}$$

После определения коэффициентов уравнения регрессии проводят его статистический анализ. Прежде всего определяют оценку дисперсии воспроизводимости экспериментальных данных $S^2 = 4,38$ со степенью свободы $\nu = 16$. Для оценки значимости коэффициентов уравнения используют t -статистику Стьюдента:

$$t = |b| / S\{b\},$$

где $S\{b\}$ — среднее квадратическое отклонение оценки коэффициента b ; $S^2\{b\} = S^2/Nm$ со степенью свободы $\nu = N(m-1)$.

Если $t > t_{кр}(1-\alpha/2, \nu)$, где $t_{кр}$ — табличное значение t -критерия Стьюдента со степенью свободы $\nu = N(m-1)$ и мерой риска α , то коэффициент считается значимым с надежностью $1-\alpha$.

Оценка дисперсии и среднего квадратического отклонения коэффициентов равна соответственно $S^2\{b\} = 0,155$ со степенью свободы $\nu = 16$, $S\{b\} = 0,394$. Критическое значение t -критерия Стьюдента со степенью свободы $\nu = 16$ при $\alpha = 0,05$ равно $t_{кр} = 2,12$. Критическое значение оценки коэффициентов $|b_{кр}| = 0,836$. Все коэффициенты, для которых $|b| > |b_{кр}|$, считаются значимыми с 95 %-ной надежностью. Уравнение регрессии после исключения незначимых коэффициентов:

$$\hat{y} = 87,76 + 1,29x_1 + 1,43x_2 + 0,97x_3 + 1,1x_5 - 0,84x_2x_5.$$

Причины незначимости коэффициента регрессии:

интервал варьирования для фактора близок к «почти стационарной области»;

узкий интервал варьирования, так как, чем меньше интервал варьирования, тем более вероятно, что даже сильно влияющий фактор не проявит себя как существенный;

параметр оптимизации процесса не зависит от варьирования фактора.

Если имеют место первая или третья причины, то значение фактора стабилизируется на определенном уровне; во втором случае увеличивают интервал варьирования.

Далее необходимо проверить гипотезу адекватности представления результатов исследования полиномом I степени. Смысл такой проверки состоит в том, что по критерию Фишера сравнивают дисперсию относительно модели с дисперсией воспроизводимости опыта:

$$F = S_{ад}^2/S^2;$$

$$S_{ад}^2 = m^{-1}(N-d)^{-1} \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y}_p)^2, \quad (10.6)$$

где y_u — экспериментальные значения параметра оптимизации; \bar{y}_p — рассчитанные значения параметра оптимизации (по регрессионной модели); N — число опытов; m — число параллельных опытов; d — число оцениваемых коэффициентов в уравнении регрессии.

Параметры оптимизации рассчитывают, подставляя в уравнение регрессии значения факторов x_1, x_2, \dots, x_k каждого опыта из матрицы планирования.

Если F -критерий не превосходит табличного значения для выбранного уровня значимости, то гипотеза линейного приближения может быть принята.

В нашем примере дисперсия адекватности $S_{ад}^2 = 4,06$ при степени свободы $\nu = N - d = 16 - 6 = 10$. Отношение дисперсий $F = S_{ад}^2/S^2 = 1,22$, критическое значение F -критерия Фи-

шера со степенями свободы $\nu = N - d = 10$ и $\nu = N(m - 1) = 16$ и уровнем значимости 0,95 равно $F_{кр} = 2,49 > F$, т. е. модель признается адекватной с надежностью 95 %.

В случае непринятия гипотезы об адекватности модели следует перейти к рассмотрению более сложной модели, например II порядка, или провести эксперимент с меньшим интервалом варьирования факторов.

При осуществлении эксперимента не всегда можно продублировать опыты в соответствии с матрицей планирования, а следовательно, и проверить однородность оценок дисперсий воспроизводимости в факторном пространстве. Их принимают однородными с определенной долей риска. Кроме того, из-за невозможности выделения погрешности эксперимента не удается проверить значимость оценок коэффициентов уравнения регрессии и его адекватность. В таких случаях значимость коэффициентов модели проверяют по формуле $t = |b|/S\{b\}$, подставляя в нее

$$S\{b\} = \sqrt{S_{ад}^2/N},$$

где $S\{b\}$ — среднее квадратическое отклонение оценки коэффициента b .

Оценку дисперсии адекватности определяют по формуле (10.6).

Для оценки информационной способности модели проверяют нулевую гипотезу о равенстве дисперсии адекватности модели $S_{ад}^2$ и общей дисперсии функции отклика $S_{общ}^2$, которая оценивает общее рассеяние результатов определения y по отношению к общему среднему по всем опытам.

Если нулевая гипотеза отклоняется, т. е. $S_{общ}^2/S_{ад}^2 \geq F(\alpha; \nu_1; \nu_2)$, где $\nu_1 = Nm - 1$; $\nu_2 = N - d$, то модель описывает результаты опытов лучше, чем простейшая $\hat{y} = y_{общ}$. Если же $S_{общ}^2/S_{ад}^2 < F(\alpha; \nu_1; \nu_2)$, то модель, несмотря на сложный вид и затраты на ее построение, не имеет информационной ценности. В случае отклонения нулевой гипотезы необходимо учитывать уменьшение погрешности прогнозирования по сравнению с моделью $\hat{y} = \text{const}$, которое равно

$$\theta_u = 100 (S_{общ}/S_{ад} - 1). \quad (10.7)$$

При $\theta_u < (30-50) \%$ (в зависимости от условий задачи) не следует пользоваться моделями.

Общая дисперсия функции отклика $S_{общ}^2 = 11,45$, отношение дисперсий $S_{общ}^2/S_{ад}^2 = 2,82$; табличное значение F -критерия со степенями свободы $\nu_1 = Nm - 1 = 31$ и $\nu_2 = N - d = 10$ и уровнем значимости 0,95 равно $F_{кр} = 2,69 < 2,82$. Поскольку погрешность прогнозирования по рассматриваемой модели на 67,9 % меньше, чем по модели $\hat{y} = \text{const}$, рассматриваемую модель можно признать информативной.

В принятом диапазоне варьирования факторов извлечение молибдена в концентрат не зависит от расхода соды (x_4). Оно достигает максимума

91,7 % при максимальных расходах олеата натрия, алкилсульфата, керосина и максимальном времени измельчения.

Изменение времени измельчения и расхода керосина влияет на процесс сильнее при варьировании их порознь, а не одновременно.

При оформлении результатов факторного эксперимента обязательно представлять матрицу планирования и экспериментальные значения функции отклика, однако необходимо привести данные об уровнях и интервалах варьирования факторов. При использовании ДФЭ следует указать применяемую часть реплики ПФЭ, генераторы плана и определяющий контраст, а затем оценку дисперсии воспроизводимости опытных данных с указанием степеней свободы, оценку дисперсии отклонения коэффициентов $S^2\{b\}$ и уровень надежности исключения незначимых коэффициентов. После этого следует записать уравнение регрессии (модель), указать дисперсию адекватности $S_{ад}^2$, число ее степеней свободы и уровень надежности адекватности модели. Приводить стандартные расчетные формулы и коэффициенты модели необязательно, однако в случае оценки ее информативности рекомендуется описать применяемую методику.

Корректность представления результатов предполагает соблюдение вышеизложенных рекомендаций.

Метод Бокса — Уилсона. Метод поиска оптимальной области процесса, предложенный Боксом и Уилсоном, базируется на движении по градиенту. Он состоит в следующем. Исследователь, поставив на первом этапе дробный факторный эксперимент и описав небольшой участок пространства параметров полиномом I степени, осуществляет дальнейшие эксперименты в направлении градиента линейного приближения, продвигаясь к оптимуму по кратчайшему пути. Вследствие этого метод Бокса — Уилсона называется также методом крутого восхождения. Области, далекие от оптимума, описывают линейными уравнениями, т. е. определяют только направление движения, не описывая поверхности отклика.

Для определения направления движения и шага факторы изменяют пропорционально их коэффициентам регрессии с учетом знака коэффициента. Для этого вычисляют произведения коэффициентов и интервалов варьирования соответствующих факторов. Фактор, которому соответствует максимальное произведение, принимают за базовый. Шаги варьирования d_i других факторов

$$d_i = (b_i/b_B) \Delta_i,$$

где b_i — коэффициент регрессии i -го фактора; b_B — коэффициент регрессии базового фактора; Δ_i — интервал варьирования i -го фактора.

Если одного линейного приближения оказывается недостаточно, то ставится новая небольшая серия опытов и находится новое направление для движения по поверхности отклика. Такой шаговый процесс движения по поверхности отклика продолжается до тех пор, пока исследователь не попадает в почти стационарную область, где линейное приближение оказывается уже недостаточным.

Рассмотрим задачу по определению оптимальных условий процесса флотации цинковой руды.

Выбор факторов, нулевой точки и интервалов варьирования проводился на основании фабричного режима. Изучалось влияние шести факторов (x_1 — время перемешивания с медным купоросом, мин; x_2 — расхода бутилового ксантогената, г/т; x_3 — расход медного купороса, г/т; x_4 — время аэрации, мин; x_5 — время флотации, мин; x_6 — расход дитиофосфата, г/т) на три параметра оптимизации (y_1 — извлечение ϵ ; y_2 — индекс селективности Годэна; y_3 — экономический). Здесь

$$y_2 = \sqrt{\epsilon(1-R) / [R(1-\epsilon)]}; \quad y_3 = \gamma\beta C(\beta),$$

где R — извлечение непроизводительной части в концентрат, доли ед.; γ — выход концентрата, %; β — содержание ценного компонента, %, $C(\beta)$ — функция стоимости концентрата.

Нулевой уровень и интервалы варьирования факторов

Фактор	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
Уровень:						
основной	3	15	50	7,5	8	10
верхний ($x_i = +1$)	5	25	65	15	10	16
нижний ($x_i = -1$)	1	5	35	0	6	4
Интервал варьирования	2	10	15	7,5	2	6

Использовали 1/4 реплики полного факторного эксперимента типа 2^{6-2} . По результатам эксперимента получены оценки коэффициентов регрессии для выбранных параметров оптимизации.

Линейные уравнения регрессии, вычисленные для всех параметров оптимизации, имеют вид:

$$y_1 = 76,82 + 0,20x_1 + 2,78x_2 - 0,78x_3 - 0,39x_4 + 3,21x_5 + 3,15x_6;$$

$$y_2 = 11,9 + 0,03x_1 + 0,768x_2 - 0,196x_3 - 0,197x_4 + 0,31x_5 + 0,44x_6;$$

$$y_3 = 4,41 - 0,05x_1 + 0,14x_2 - 0,11x_3 - 0,05x_4 + 0,09x_5 + 0,16x_6.$$

Анализ уравнений регрессии

Параметр оптимизации	y_1	y_2	y_3
Дисперсия:			
воспроизводимости	4	3,3	0,148
коэффициентов регрессии	0,25	0,143	0,0091
адекватности	6,79	6,74	0,4
Доверительный интервал	0,25	0,188	0,047
Критерий Фишера (расчетный)	1,7	2,05	2,84

Критерий Фишера $F_T = 2,55$ для числа степеней свободы в числителе $f_1 = 9$, в знаменателе $f_2 = 16$ и 95 %-й доверительной вероятности. Для y_3 аппроксимирующая функция оказалась нелинейной.

Максимальные значения данного критерия соответствуют опытам с высоким качеством концентрата, но средним извлечением. Этого следовало ожи-

дать, так как стоимость концентрата резко возрастает с повышением качества и критерий предполагает такой же резкий выигрыш эффективности процесса в последующих операциях при повышении качества концентрата основной флотации. С этой точки зрения результаты первой серии являются достаточно высокими.

Попытка движения по градиенту не привела к возрастанию y_3 . Вероятно, мы попали в почти стационарную область. Уравнения y_1 и y_2 адекватны, и для них возможно движение по градиенту.

Значение коэффициента при x_1 незначимо при расчете y_2 . Поэтому было решено время агитации с медным купоросом стабилизировать на верхнем уровне.

Результаты экспериментов при движении по градиенту для y_1

№ опыта	1	2	3	4	5
ϵ , %	74,83	80,24	88,76	96,49	96,75
β , %	36,26	29,97	26,07	21,00	16,56

Совершенно очевидно, что с увеличением расхода собирателя и времени флотации выход концентрата и извлечение будут увеличиваться, но при этом будет снижаться качество концентрата.

Движение по градиенту для y_2 представлено в табл. 10.2 более подробно.

Наилучший результат получился в четвертом опыте крутого восхождения.

Таким образом, методом крутого восхождения были определены оптимальные условия процесса флотации цинковой руды: расход ксантогената 55 г/т; расход медного купороса 38 г/т; время аэрации 4,5 мин; время флотации 11 мин; расход дитиофосфата 21,5 г/т; время перемешивания с медным купоросом 5 мин. Эксперимент с шестью факторами закончился после постановки 22 опытов.

Планирование II порядка. Движение по градиенту прекращают, когда доминирующими становятся коэффициенты регрессии, характеризующие эффекты взаимодействия. При планиро-

Таблица 10.2

Движение по градиенту для y_2

Показатель	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	y_2	β	ϵ
Коэффициенты регрессии	0,768	-0,196	-0,198	0,31	0,438	—	—	—
Произведение b_i на интервал варьирования	7,68	-2,94	-1,485	0,620	2,628	—	—	—
Шаг, соответствующий изменению x_2 в 1,3 раза	10	-3,8	-1,931	0,806	3,416	—	—	—
Округление	10	-4,0	-1,0	1,0	3,5	—	—	—
Исходный уровень	15	50	7,5	8,0	10,0	—	—	—
Значение фактора в опыте:								
1	25	46	6,5	9,0	13,5	—	—	—
2	35	42	5,5	10,0	17,5	14,86	35,63	87,61
3	45	38	4,5	11,0	21,5	16,43	34,80	90,0
4	55	34	3,5	12,0	25,0	17,65	30,58	93,16
5	65	30	2,5	13,0	28,5	15,83	39,91	91,57
6	75	26	1,5	14,0	32,0	14,36	37,42	86,36

вании эксперимента в области оптимума ставится задача детального изучения поверхности отклика. Для выполнения этой задачи представление поверхности отклика полиномом I степени уже недостаточно. Обычно используют полином II степени и в редких случаях приходится обращаться к полиному более высоких порядков.

Для построения полиномиальных моделей II порядка используют различные планы: ортогональные центральные композиционные, ротатабельные и Рехтшафнера.

Полиномы II степени

$$\begin{aligned} \theta = & b_0 + b_1x_1 + \dots + b_nx_n + b_{12}x_1x_2 + \dots \\ & \dots + b_{(n-1)n}x_{n-1}x_n + b_{11}x_1^2 + \dots + b_{nn}x_n^2 \end{aligned} \quad (10.8)$$

содержат d коэффициентов:

$$d = 2n + 1 + n(n - 1)/2.$$

При изучении полинома II степени необходимо рассмотреть три уровня варьирования факторов для оценивания коэффициентов b_{ij} . Применение полного факторного эксперимента 3^n для получения некоррелированных оценок коэффициентов полинома (10.7) иррационально, так как предполагает увеличение числа опытов. Обычно используют композиционные планы, которые получают добавлением специальных точек к «ядру», состоящему из плана 2^n или 2^{n-1} для линейной модели.

Если к «ядру» добавляют эксперименты в центре плана с координатами $(0, 0, \dots, 0)$ и $2n$ экспериментов в так называемых звездных точках с координатами $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, \pm\alpha)$, то получают центральный композиционный план (впервые предложен Боксом). При этом возможно построение ортогональных и ротатабельных центральных композиционных планов, которые формируются выбором параметра α , называемого звездным плечом, и числа опытов в центре плана.

Рассмотрим влияние параметров подготовки угольной пульпы перед флотацией на технологические результаты разделения. В качестве факторов приняты: содержание твердого в пульпе x_1 (кг/м³); окружная скорость импеллера x_2 (м/с) и продолжительность перемешивания x_3 (с).

Уровень и интервалы варьирования факторов

Фактор	x_1	x_2	x_3
Уровень:			
основной	225	6,28	300
верхний	287	7,58	498
нижний	163	5	102
Интервал варьирования	62	1,29	198
Звездная точка:			
верхняя	300	7,85	540
нижняя	150	4,7	60

Таблица 10.3

Матрица плана и результаты опытов

Элементы	Номер опыта	Кодированные значения факторов			Относительная эффективность флотации	
		x_1	x_2	x_3	$E_{ц}$	$\hat{E}_{ц}$
Ядро	1	—	—	—	442,3	440,1
	2	+	—	—	559,5	560,5
	3	—	+	—	558,0	560,1
	4	+	+	—	609,7	609,9
	5	—	—	+	539,8	541,9
	6	+	—	+	633,1	633,4
	7	—	+	+	665,5	661,9
	8	+	+	+	683,3	682,9
Звездные точки	9	-1,215	0	0	558,0	559,8
	10	+1,215	0	0	646,1	645,7
	11	0	-1,215	0	525,7	523,8
	12	0	+1,215	0	626,4	626,8
	13	0	0	-1,215	511,5	511,0
	14	0	0	+1,215	615,4	617,2
Центр	15	0	0	0	576,0	575,3

Примечание. +1,215 и -1,215—верхняя и нижняя звездные точки.

Условия подготовки пульпы исследовали по центральному ортогональному композиционному плану (ЦОКП) (табл. 10.3).

Пробы пульпы постоянной плотности подавали в камеру лабораторной установки. После перемешивания в течение 1 мин добавляли реагенты (250 г/т осветительного керосина, 39 мг/л Т-66), а затем флотировали уголь в течение 2 мин при окружной скорости импеллера 6,28 м/с и удельном расходе воздуха 2 м³/(мин·м³).

В качестве функции отклика рассматривалась относительная эффективность флотации по Циперовичу:

$$E_{ц} = \gamma A_{отх}^d / A_{к}^d,$$

где γ — выход концентрата, %; $A_{к}^d$, $A_{отх}^d$ — зольность соответственно концентрата и отходов.

ЦОКП построен так, что коэффициенты уравнения (10.8) некоррелированы друг с другом. Плечо звездных точек α выбирают, исходя из условия ортогональности получаемого плана (в данном примере $|\alpha| = 1,215$). Число точек в центре плана обычно принимают равным единице.

Формулы для оценок коэффициентов:

$$\begin{aligned}
 b_j &= c_1 \sum_{\mu=1}^N x_{i\mu} y_{\mu}; \\
 b_{ij} &= c_2 \sum_{\mu=1}^N x_{i\mu} x_{j\mu} y_{\mu}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n; \quad i \neq j; \\
 b_{ii} &= c_3 \sum_{\mu=1}^N (x_{i\mu}^2 - \beta) y_{\mu}; \\
 b_0 &= N^{-1} \sum_{\mu=1}^N y_{\mu} - \beta \sum_{i=1}^n b_{ii},
 \end{aligned} \tag{10.9}$$

где C_1, C_2, C_3 — элементы дисперсионной матрицы с ЦОКП.

Повторение опытов в центре плана ($n_0 = 6$) позволило рассчитать оценку дисперсии воспроизводимости опытов $S_y^2 = 25,1$.

Коэффициенты модели рассчитывали по формулам (10.9) с использованием данных табл. 10.4.

Например:

$$b_1 = (-442,3 + 559,5 - 558 + 609,7 - \dots + 683,3 - 1,215 \cdot 558 + 1,215 \cdot 646,1) 0,0913 = 35,9;$$

$$b_{12} = (442,3 - 559,5 - 558 + 609,7 - \dots + 683,3) 0,125 = -17,6$$

$$\begin{aligned}
 b_{22} &= [(1 - 0,73) (442,3 + 559,5 + 558 + \dots + 683,3) + \\
 &+ (0 - 0,73) (558 + 646,1) + (1,125^2 - 0,73) (525,7 + 626,4) + (0 - 0,73) \times \\
 &\times (511,5 + 615,4 + 576)] 0,2298 = -0,9.
 \end{aligned}$$

Уравнение регрессии

$$\begin{aligned}
 \hat{E}_c &= 574,6 + 35,9x_1 + 42,4x_2 + 43,7x_3 - 17,6x_1x_2 - 7,2x_1x_3 + \\
 &+ 1,25x_2x_3 + 18,6x_1^2 - 0,9x_2^2 - 7,6x_3^2; \quad |x_i| \leq 1,215.
 \end{aligned}$$

Таблица 10.4

Параметры ЦОКП

Размерность	Ядро плана	N	α	β	Элементы матрицы			
					c_0	c_1	c_2	c_3
2	2^2	9	1,00	0,6667	0,1111	0,1667	0,2500	0,5000
3	2^3	15	1,215	0,7300	0,0667	0,0913	0,1250	0,2298
4	2^4	25	1,414	0,8000	0,0400	0,0500	0,0625	0,1250
5	2^{5-1}	27	1,547	0,7700	0,0370	0,0481	0,0625	0,0871
6	2^{6-1}	45	1,722	0,8430	0,0220	0,0264	0,0312	0,0564
7	2^{7-1}	79	1,885	0,9000	0,0127	0,0141	0,0156	0,0389
8	2^{8-2}	81	2,001	0,8889	0,0123	0,0139	0,0156	0,0312

Коэффициенты считаются значимыми, если выполняются неравенства:

$$\begin{aligned} |b_i| &> (t_{кр} \sqrt{c_1}) S_y; & |b_i| &> t_{кр} S\{b_i\}; \\ |b_{ij}| &> (t_{кр} \sqrt{c_2}) S_y; & |b_{ij}| &> t_{кр} S\{b_{ij}\}; \\ |b_{ii}| &> (t_{кр} \sqrt{c_3}) S_y; & |b_{ii}| &> t_{кр} S\{b_{ii}\}. \end{aligned} \quad (10.10)$$

где $t_{кр}$ — критическое значение t -критерия Стьюдента со степенью свободы $\nu = n_0 - 1$ и заданным уровнем значимости $(1 - \alpha/2)$; c_m — элементы дисперсионной матрицы; S_y — оценка среднего квадратического отклонения погрешностей воспроизводимости опытов; $S\{b\}$ — оценки средних квадратических отклонений погрешностей определения коэффициентов.

Если в каждой точке плана опыты повторяются m раз, то $\nu = N(m - 1)$.

В рассматриваемом примере $\nu = 6 - 1 = 5$ при $\alpha = 0,05$, $t_{кр}(5; 0,975) = 2,5$. С помощью неравенств (10.10) и табл. 10.4 определяем, что $\beta_{23} = \beta_{22} = 0$ с надежностью 95 %. Поскольку $b_{22} = 0$, то b_0 также изменится: $b_0 = 575,3$. Окончательно имеем $E_{ц} = 575,3 + 35,3x_1 + 42,4x_2 + 43,7x_3 - 17,6x_1x_2 - 7,2x_1x_3 + 18,6x_1^2 - 7,6x_3^2$, $|x_i| \leq 1,215$.

Оценка дисперсии b_0

$$S^2\{b_0\} = S_y^2(c_0 + kb^2c_3).$$

$S^2\{b_0\} = 10,9$, т. е. $\beta_0 = b_0 \pm t_{кр} S\{b_0\} = 575,3 \pm 8,6$. Вычисленные оценки функции отклика $E_{ц}$ приведены в табл. 10.3.

Дисперсия адекватности модели оценена по формуле: $S_{ад}^2 = 5,57$ со степенью свободы $\nu = N - d$, где $d = 8$ — число значимых коэффициентов в уравнении регрессии. Отношение дисперсий адекватности $S_{ад}^2$ и воспроизводимости S_y^2 меньше единицы, т. е. модель адекватна с надежностью 100 %. Как принято, проверим неравенство $F_{кр}(\nu_1, \nu_2, 1 - \alpha) > F$, где $\nu_1 = Nm - 1$, $\nu_2 = N - d$; $F = S_{ад}^2/S_y^2$.

Общая дисперсия функции отклика $S_{общ}^2 = 4208$. Тогда $F = S_{общ}^2/S_{ад}^2 = 755,5$. При $\alpha = 0,05$, $\nu = N(m - 1) = 14(m - 1)$ и $\nu_2 = N - d = 7F_{кр}(\nu_1, \nu_2, 1 - \alpha) = 3,53$, т. е. $F_{кр} \ll F$. В соответствии с выражением (10.7) $\theta_n = 264,8$. Гипотеза о равенстве дисперсий $S_{общ}^2$ и $S_{ад}^2$ отклоняется с надежностью более 95 %, погрешность прогнозирования по сравнению с прогнозированием по модели $E_{ц} = \text{const}$ уменьшилась на 264 %. Модель признана информативной.

Построенные модели могут использоваться для осуществления исследований и принятия решений. Обычно необходимо определить, при каких значениях факторов в диапазоне их варьирования функция отклика достигает максимума. Такая задача относится к оптимизационным с ограничениями $|x_i| \leq 1,215$,

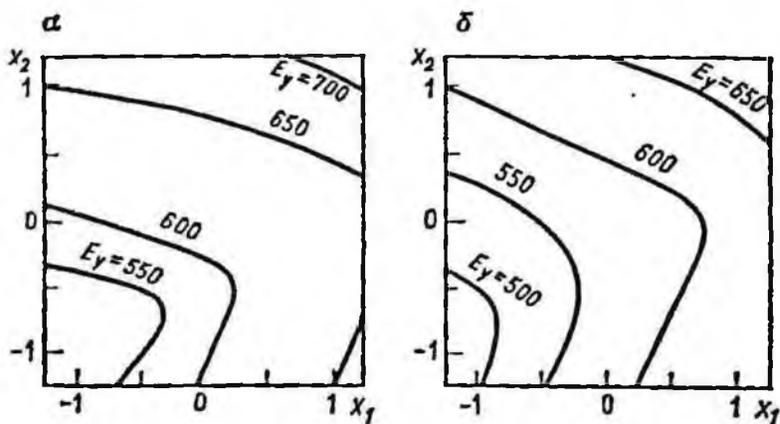


Рис. 10.2. Регулировочные диаграммы:
 а — при $x_3 = 1,215$; б — при $x_3 = 0$

поэтому решать ее обычным способом, приравнивая к нулю производные целевой функции, нельзя. Необходимо применить методы нелинейного программирования или (при небольшом числе факторов) перебор вариантов с малым шагом изменения x_i , используя ЭВМ.

В рассматриваемом примере выводы о координатах точки максимума функции отклика можно сделать сразу по модели, которая достаточно проста: $E_{u \max} = 702,3$; $x_1 = x_2 = x_3 = 1,215$.

Для представления об изменении функции отклика строят регулировочные диаграммы.

Рассмотрим регулировочные диаграммы функции отклика при изменении факторов x_1 и x_2 , если $x_3 = \text{const}$ (рис. 10.2). Регулировочные диаграммы представляют собой линии равного уровня функции отклика $E_u = \text{const}$, построенные в координатах двух факторов.

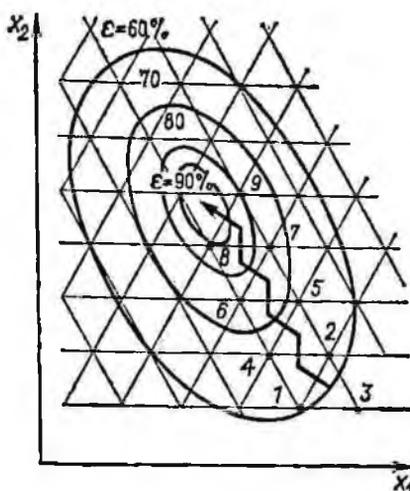
Рассмотрим два случая: $x_3 = 1,215$ и $x_3 = 0$. В первом случае $\bar{E}_u = 617,4 + 26,5x_1 + 42,4x_2 - 17,6x_1x_2 + 18,6x_1^2$, $x_1 \leq 1,215$.

При $x_1 = 0$ для того, чтобы получить $E_u = 600$, x_2 должно быть равно 0,41. Очевидно, что для построения регулировочных диаграмм необходима ЭВМ, при этом x_1 и x_2 изменяют с некоторым шагом, а значения функции отклика выводят на алфавитно-цифровое печатающее устройство (АЦПУ).

Симплексное планирование эксперимента. Спиндлей, Хетц и Химсуорз предложили на стадии крутого восхождения, использовать последовательный симплексный метод планирования эксперимента, сущность которого заключается в следующем.

Первая серия экспериментов ставится так, чтобы точки, соответствующие условиям проведения опытов, образовывали правильный симплекс в многомерном пространстве. Правильный симплекс — это множество $n + 1$ равноудаленных друг от друга точек в n -мерном пространстве. Для $n = 2$ это — равносторонний треугольник, для $n = 3$ — тетраэдр

Рис. 10.3. Схема движения к области оптимума симплексным методом



и т. д. Правильный симплекс с центром в начале координат задается следующей матрицей в n -мерном пространстве:

$$\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ -R_1 & k_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ 0 & -R_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0_1 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ 0 & 0 & \dots & R_{n-1} & k_n \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -R_n \end{pmatrix}$$

где $R_i = \sqrt{\frac{i}{2(i+1)}}$;

$$k_i = \frac{1}{i+1} \sqrt{\frac{i+1}{2i}};$$

$i = 1, 2, \dots, n.$

В матрице каждая строка соответствует одному из опытов серии. В столбцах указаны кодированные значения факторов при единичной длине ребра симплекса.

Перед проведением экспериментов необходимо выбрать основной уровень и интервал варьирования каждого фактора, последний принимается равным единице.

После построения исходного симплекса и проведения опытов анализируются результаты и выбирается вершина симплекса, в которой получено наименьшее значение параметра оптимизации. Для движения к оптимуму необходимо поставить опыты в точке, являющейся зеркальным отражением точки с минимальным результатом относительно противоположной грани симплекса. На рис. 10.3 показано геометрическое изображение симплексного метода.

После проведения опытов № 1, 2 и 3 худшим оказался опыт № 3. Следующий опыт ставится в точке 4, которая образует с точками 1 и 2 новый правильный симплекс. Далее сопоставляются результаты опытов № 1, 2 и 4, наихудший результат получен в точке 1, и она заменяется зеркальным отражением (точка 5) и т. д., пока не будет достигнута почти стационарная область. Для определения условий проведения опыта в отраженной точке используют формулу

$$x_{ji}^{n+2} = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n x_{ji} - x_{ji}^* \quad (10.11)$$

где x_{ji}^{n+2} — координата новой точки; x_{ji}^* — координата наихудшей точки; $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ji}$ — среднее из координат всех точек симплекса, кроме плохой.

При применении симплексного планирования возможно положение, когда система симплексов начнет вращаться вокруг некоторого наиболее высокого значения параметра оптимизации, обусловленного погрешностью эксперимента, или в результате отражения наихудшей точки получена новая точка, которая в новом симплексе также является наихудшей.

В первом случае необходимо повторить опыт, дающий наибольшие результаты. Если значение параметра оптимизации подтвердится, то можно предположить, что точка находится в оптимальной области. Во втором случае нужно вернуться к исходному симплексу и строить зеркальное отражение точки со вторым наименьшим значением параметра оптимизации.

Метод симплексного планирования обладает большой адаптивностью, так как движение в факторном пространстве предписывается после каждого опыта. Он позволяет на любом этапе исследования включить в экспериментирование еще один фактор, добавив всего одну точку к точкам, образующим исходный симплекс. Его можно применять для адаптационной оптимизации производственных процессов с использованием ЭВМ.

Рассмотрим возможности использования метода на примере компрессионной флотации цинковой руды. Перед флотацией навеска подготавливалась в герметическом контактном чане. Перемешивание проводилось в атмосфере азота. Изучали: давление насыщения пульпы газом x_1 (10^5 Па); время аэрации под давлением x_2 (мин); расходы (г/т) бутилового ксантогената x_3 и медного купороса x_4 :

Фактор	x_1	x_2	x_3	x_4
Основной уровень	2	4	25	60
Интервал варьирования	1	2	10	15

В табл. 10.5 представлено симплексное планирование. При числе факторов больше трех геометрическое изображение симплексного планирования затруднено и менее наглядно, так как приходится прибегать к проекциям. При

Таблица 10.5

Симплексное планирование для четырех факторов

№ опыта	Исходный симплекс	Верши- на сим- плекса	x1		x2		x3		x4		ρ _{zп} , %	ε _{zп} , %	Примечание
			Код	Па·10 ⁵	Код	Мин-с	Код	г/т	Код	г/т			
1	ABCDE	A*	0,5	0,5	0,289	4—35	0,204	27,04	0,158	62,37	31,9	91	
2	ABCDE	B	-0,5	1,5	0,289	4—35	0,204	2,704	0,158	62,37	32,6	90,4	
3	ABCDE	C	0	2	-0,578	2—50	0,204	27,04	0,158	62,37	31,1	89,1	
4	ABCDE	D	0	2	0	4	-0,612	18,88	0,158	62,37	30,2	90,1	
5	ABCDE	E	0	2	0	4	0	25	-0,632	50,52	31,5	88,5	
6	ABCDE	E*	0	2	0,578	5—10	0	25	0,954	74,22	30,5	91,9	
7	ABCDE*	C*	0	2	0	4	0,255	27,45	0,357	65,35	32,1	92,05	
8	ABCDE*	D*	1	3	0,578	5—10	0,714	32,14	0,652	69,76	32,7	93,15	
9	ABC*D*E*	A*	0,36	2,36	0,433	4—51	0,382	28,2	0,906	78,6	32	90,2	Шаг неправиль- ный, возврат в точку А
10	ABC*D*E*	E*	0	2	0,578	5—10	0	25	0,954	74,22	30,2	92,3	
11	ABC*D*E**	B*	1,26	3,26	0,361	4—33	0,382	28,8	0,906	73,6	33,1	93	Проверка выхода в точке E
12	AB*C*D*E**	C*	1,88	3,88	1,48	6—58	0,446	29,5	1,176	76,5	34,2	94,4	

движения к оптимуму был сделан один шаг в точке A , связанный, по-видимому, с погрешностью опыта в точке E . Однако это не нарушило движения к оптимуму, но увеличило число опытов. Лучшие результаты получены в точке C^* ($\alpha = 94,4\%$; $\beta = 34,2\%$) при $x_1 = 3,88 \cdot 10^5$ Па, $x_2 = 6$ мин 58 с; $x_3 = 29,5$ г/т; $x_4 = 76,5$ г/т.

К преимуществам последовательного симплексного метода относят: достаточную простоту; высокую эффективность (повышается с увеличением числа параметров оптимизации); возможность применения в случае временного дрейфа характеристик объекта для оптимизации промышленного процесса; сочетание изучения поверхности функции отклика с движением симплекса к экстремуму. Недостаток данного метода — невозможность описания поверхности отклика (однако по данным, полученным в результате движения симплексов, можно построить уравнения регрессии) и учета качественных изменений факторов.

Планирование эксперимента при изучении взаимовлияния факторов. Одна из задач, встречающихся при исследовании флотации, связана с оценкой взаимовлияния факторов процесса на результаты разделения, например, определение взаимовлияния различных классов крупности материала, поступающего на флотацию, соотношения концентраций различных солей и реагентов во флотационной пульпе и др.

Обычные методы активного планирования экспериментов в таких задачах применять нельзя, так как на независимые переменные наложены ограничения

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1; \quad x_i \geq 0,$$

где x_i — содержание (доли ед.) i -го компонента в смеси, состоящей из n компонентов, т. е. содержание всех компонентов в любой смеси равно единице, или 100 %.

Ограничение не позволяет применить метод наименьших квадратов, так как при включении в матрицу плана столбца из единиц (свободный член) информационная матрица становится вырожденной. Поэтому используем преобразование независимых переменных. Для n -компонентной смеси полная квадратичная форма регрессионного уравнения имеет вид (10.8).

С учетом ограничения после несложных алгебраических преобразований получим приведенные полиномы:

I порядка

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i;$$

II порядка

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i \neq j}^n b_{ij} x_i x_j;$$

III порядка

$$\vartheta = \sum_1^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \gamma_i x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i \neq j \neq v}^n b_{ijv} x_i x_j x_v,$$

где γ , b — коэффициенты, которые необходимо оценить на основе экспериментальных данных.

Как правило, поверхности отклика в многокомпонентных системах имеют весьма сложный характер. Для адекватного описания таких поверхностей используют полиномы высоких степеней, которые составляют на основании результатов многочисленных опытов.

Использование методов планирования эксперимента позволяет значительно сократить число экспериментов, при этом отпадает необходимость в пространственном представлении сложных поверхностей, так как свойства можно прогнозировать по уравнениям регрессии.

При использовании активного планирования эксперимента для изучения свойств смеси, зависящих от соотношений n компонентов, факторное пространство представляет собой правильный $(n - 1)$ -мерный симплекс — выпуклую фигуру с n вершинами, находящимися на равном расстоянии от центра. Для двухкомпонентных смесей правильный симплекс — прямая, соотношение отрезков которой определяет соотношение компонентов смеси.

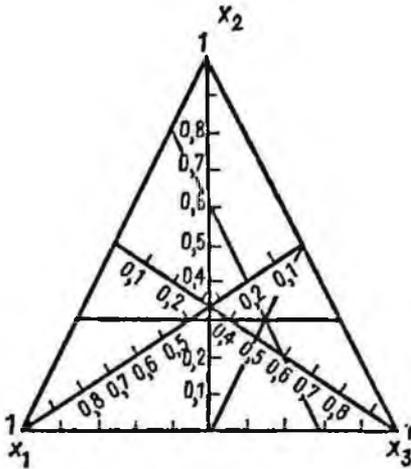
Для трехкомпонентной смеси правильный симплекс — равно-сторонний треугольник. При этом каждая точка в плоскости треугольника соответствует определенному составу смеси и, наоборот, каждый состав смеси представляется единственной точкой. Вершины треугольника соответствуют чистым веществам — компонентам смеси, стороны — бинарным смесям.

Рассмотрим построение концентрационного треугольника Гиббса. Из каждой вершины правильного треугольника симплекса проведем высоту, разделим каждую из них, например, на десять равных частей и, проведя через полученные деления прямые, параллельные соответствующим сторонам треугольника, получим треугольную сетку. Отсчет ведем от точек пересечения высот и сторон треугольника (рис. 10.4).

Точке A на рис. 10.4 соответствует следующее содержание компонентов: $x_1 = 0,2$; $x_2 = 0,3$; $x_3 = 0,5$.

При числе компонентов $n = 4$ правильный симплекс — тетраэдр, каждая вершина которого соответствует чистым компонентам, ребро — бинарным смесям, грань — трехкомпонентным, а точка внутри тетраэдра — четырехкомпонентным смесям. Изобразить кривые, отображающие свойства этой системы на плоскости, невозможно, поэтому такую систему представляют в виде сечений тетраэдра плоскостями, параллельными одной из осей.

Рис. 10.4. Концентрационный треугольник Гиббса



Наиболее распространены симплекс-решетчатые планы Шеффе, обеспечивающие равномерный разброс опытных точек по $(n - 1)$ -мерному симплексу. Экспериментальные точки представляют $\{n, m\}$ решетку на симплекс (n — число компонентов смеси; m — степень полинома). Симплекс-решетчатые планы Шеффе являются насыщенными, частично композиционными, так как при достройке такого плана до более высокого порядка значительная часть точек сохраняется. Например, точки плана I порядка входят во все последующие планы.

Рассмотрим взаимовлияние различных классов крупности ($+0,15$ мм x_1 ; $-0,15 + 0,05$ мм x_2 ; $-0,05$ мм x_3) на флотацию угольного шлама крупностью $-0,5$ мм. При описании функции отклика (относительная эффективность флотации) полиномом IV степени необходимо осуществлять эксперименты в соответствии с матрицей планирования (табл. 10.6). Так как рассматривается трехкомпонентная смесь, а полином IV степени, эксперименты осуществлялись по симплекс-решетчатому плану Шеффе.

Индексы при переменных y , характеризующих свойства смеси, указывают на относительное содержание в ней каждого компонента в данном

Таблица 10.6

Матрица планирования для $\{3, 4\}$ решетки на симплексе

№ опыта	x_1	x_2	x_3	y	$E_{ц}$	№ опыта	x_1	x_2	x_3	y	$E_{ц}$
1	1	0	0	y_1	499	9	3/4	0	1/4	y_{1113}	251
2	0	1	0	y_2	584	10	1/4	0	3/4	y_{3331}	240
3	0	0	1	y_3	248	11	0	3/4	1/4	y_{2223}	468
4	1/2	1/2	0	y_{12}	456	12	0	1/4	3/4	y_{3332}	232
5	1/2	0	1/2	y_{13}	206	13	1/2	1/4	1/4	y_{1123}	307
6	0	1/2	1/2	y_{23}	312	14	1/4	1/2	1/4	y_{1223}	370
7	3/4	1/4	0	y_{1112}	403	15	1/4	1/4	1/2	y_{1233}	257
8	1/4	3/4	0	y_{2221}	439						

опыте. Например, в опыте № 2 обогащаемый материал состоит только из компонента 2, т. е. из продукта отсева исходного угля крупностью $-0,15 + 0,05$ мм; его свойство характеризуется параметром y_2 . Смесь, обогащаемая в опыте № 8, состоит на $1/4$ из отсева крупностью $+0,15$ мм и на $3/4$ из отсева крупностью $-0,15 + 0,05$ мм, ее свойство характеризуется параметром y_{221} . В графе $E_{ц}$ представлены полученные значения относительной эффективности флотации.

Полином IV порядка для трехкомпонентной смеси

$$\begin{aligned} g = & b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \\ & + b_{23}x_2x_3 + \gamma_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + \gamma_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + \gamma_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + \\ & + \alpha_{12}x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \alpha_{13}x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + \alpha_{23}x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\ & + b_{1123}x_1^2x_2x_3 + b_{1223}x_1x_2^2x_3 + b_{1233}x_1x_2x_3^2. \end{aligned}$$

Для расчета коэффициентов используют специальные формулы, которые приведены в работе [50].

Получены следующие значения коэффициентов уравнения регрессии для относительной эффективности флотации: $b_1 = 499$; $b_2 = 584$; $b_3 = 248$; $b_{12} = -342$; $b_{13} = -670$; $b_{23} = -416$; $\gamma_{12} = 34,66$; $\gamma_{13} = -610,66$; $\gamma_{23} = 362,66$; $\alpha_{12} = -1202,66$; $\alpha_{13} = -50,66$; $\alpha_{23} = 256,66$; $b_{1123} = 1738,6$; $b_{1223} = 1128$; $b_{1233} = -792$.

Так как симплекс-решетчатые планы являются насыщенными, для проверки адекватности полученной модели проводят дополнительные эксперименты в контрольных точках. Числа контрольных точек и их координаты зависят от постановки задачи и требований к надежности статистических выводов.

Точность предсказания отклика неодинакова в различных точках симплекса.

Адекватность модели проверяют в каждой контрольной точке отдельно. Для этого вычисляют

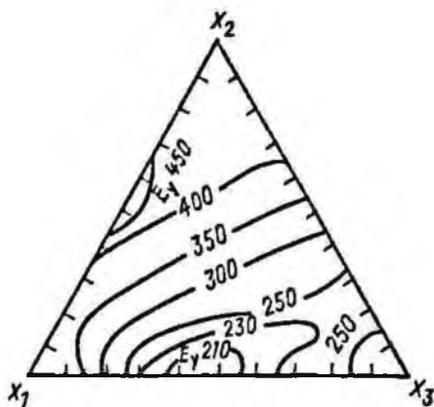
$$t = |y - g| \sqrt{p} (S_y \sqrt{1 + \xi})^{-1}, \quad (10.12)$$

Таблица 10.7

Результаты контрольных опытов и параметры проверки адекватности модели

№ опыта	x_1	x_2	x_3	$\hat{E}_{ц}$	ξ	$E_{ц}$	t
1	0,33	0,33	0,33	311	1,0	330	0,65
2	0,4	0,5	0,1	423	0,7	403	0,75
3	0,5	0,4	0,1	405	0,7	395	0,75
4	0,1	0,5	0,4	327	0,7	908	0,71
5	0,2	0,3	0,5	265	0,95	297	1,12
6	0,3	0,2	0,5	247	0,95	283	1,26
7	0,5	0,2	0,3	276	0,95	252	0,84
8	0,8	0,1	0,1	327	0,7	303	0,90
9	0,1	0,8	0,1	464	0,7	491	1,01
10	0,47	0,26	0,27	305	1,0	316	0,38

Рис. 10.5 Линии равных значений относительной эффективности флотации



где y , \hat{y} — соответственно опытное и предсказанное значения свойства в контрольной точке; p — число параллельных опытов; ξ — функция координат точек плана.

Модель признают неадекватной, если хотя бы в одной контрольной точке $t > t_{кр}$, где $t_{кр}$ — критическое значение t -критерия Стьюдента с заданным уровнем значимости $[1 - \alpha / (2\nu_2)]$ и степенями свободы $N = \nu_1 + \nu_2$; ν_1 — число опытов по плану эксперимента; ν_2 — число контрольных точек.

При определении доверительного интервала для значений отклика используют формулы

$$\hat{y} - \Delta \leq y \leq \hat{y} + \Delta; \quad \Delta = t(1 - \alpha/q; N) S_y^2,$$

где q — число коэффициентов в полиноме.

Отметим, что в рассматриваемом случае для расчета погрешности предсказания учитывают оценку дисперсии воспроизводимости S_y^2 , а не остаточную дисперсию, как это принято для регрессионного анализа.

Для проверки адекватности полученных уравнений были проведены опыты в десяти контрольных точках (табл. 10.7).

В опыте № 10 флотировали исходный уголь. Расчетные \hat{E} и опытные E значения относительной эффективности флотации приведены в соответствующих графиках. Оценка дисперсии воспроизводимости опытов $S_y^2 = 843$; $S_y = 29$. Число параллельных опытов в каждой точке $p = 2$. Число степеней свободы $N = 15 + 10 = 25$; уровень значимости $1 - \alpha / (2\nu_2) = 100(1 - 0,05) / (2 \cdot 10) = 99,9\%$. В качестве приближенного значения принимаем критическое значение t -критерия Стьюдента при уровне значимости 99,9 % и $\nu = 25$ $t_{кр} = 2,787$. Гипотезу об адекватности уравнения принимаем, так как все $t < t_{кр}$. Вычисленные по формуле (10.12) значения t приведены в табл. 10.7.

Полученные результаты представлены графически в виде линий равных значений относительной эффективности флотации (рис. 10.5).

На основании полученной модели можно предсказать эффективность флотации для угля, характеризуемого любой точкой факторного пространства, оценить взаимовлияние различных классов крупности, выбрать их оптимальное соотношение для ведения процесса флотации. Например, если на флотацию направить шлам, содержащий 10 % класса $-0,05$ мм, 20 % класса $+0,15$ мм и 70 % класса $-0,15 + 0,05$ мм, то оценка эффективности флотации составит 445 отн. ед.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Практические приложения исследований механизма пенной флотации*/ В. И. Меллик-Гайказян, В. Д. Токарев, М. М. Терешкин и др.— В кн.: *Переработка труднообогатимых руд. Теория и практика.*— М.: Наука, 1987, с. 72—78.
2. *Мелик-Гайказян В. И. Межфазные взаимодействия.*— В кн.: *Физико-химические основы теории флотации.*— М.: Наука, 1983, с. 22—50.
3. *Определение природы сил, удерживающих частицы на пузырьках при пенной флотации*/ В. Д. Токарев, А. Е. Горбатов, Н. П. Емельянова и др.— В кн.: *Флотация тонковкрапленных руд.*— М.: Наука, 1985, с. 17—22.
4. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Кинетическая теория флотации малых частиц.*— *Успехи химии*, 1982, т. 52, вып. 1, с. 92—118.
5. *Адамсон А. В. Физическая химия поверхностей.*— М.: Мир, 1979.
6. *Возможные границы применимости электростатической теории флотации*/ В. Д. Токарев, Н. П. Емельянова, А. В. Мананкова и др.— В кн.: *Обогащение руд.*— Иркутск: ИПИ, 1985, с. 19—27.
7. *К механизму совместного действия ксантогената и спиртов при флотации галенита*/ Г. А. Ворончихин, В. Ф. Тептин, З. И. Глазунова и др.— *Обогащение руд*, 1975, № 5, с. 26—30.
8. *Хан Г. А., Габриэлова Л. И., Власова Н. С. Флотационные реагенты и их применение.*— М.: Недра, 1986.
9. *О возможной причине сезонности результатов промышленной флотации сильвина аминами*/ З. И. Глазунова, В. В. Ворончихина, Т. Н. Курдюкова и др.— В кн.: *Обогащение полезных ископаемых.*— Новосибирск: ИГД СО АН СССР, 1975, с. 32—35.
10. *К методике оценки действия реагентов и изменения смачиваемости твердой поверхности по величине силы отрыва ее от пузырька*/ Л. А. Баранов, В. В. Ворончихина, З. И. Глазунова и др.— В кн.: *Обогащение бедных руд.*— М.: Наука, 1975, с. 29—36.
11. *Емельянова Н. П., Ворончихина В. В. О корреляции между краевым углом смачивания поверхности и силой ее отрыва от пузырька воздуха.*— В кн.: *Обогащение руд.*— Иркутск: ИПИ, 1978, с. 99—107.
12. *Мелик-Гайказян В. И. Аполярные реагенты.*— В кн.: *Физико-химические основы теории флотации.*— М.: Наука, 1983, с. 182—188.
13. *Емельянова Н. П., Пронин В. Т. К автоматизированному определению кинетических характеристик флотореагентов, проявляющихся в динамических условиях пенной флотации.*— В кн.: *Применение ЭВМ и математических методов в горном деле.*— М.: Недра, 1982, т. 2, с. 350—353.
14. *Исследование релаксационных характеристик пленок аполярных реагентов на границе раздела вода—воздух*/ В. А. Смольников, Н. В. Чугайнов, Н. С. Белова и др.— В кн.: *Обогащение руд.*— Иркутск: ИПИ, 1987, с. 79—87.
15. *Разработка методов исследований флотационной активности аполярных реагентов*/ Н. Н. Тетерина, Т. Н. Курдюкова, З. И. Глазунова и др.— В кн.: *Флотационные реагенты.*— М.: Наука, 1986, с. 204—208.
16. *К методике инструментальной оценки флотационной активности различных реагентов и их сочетаний*/ Н. С. Белова, И. Я. Мелик-Гайказян, В. А. Смольников и др.— В кн.: *Обогащение руд.*— Иркутск: ИПИ, 1986, с. 97—104.
17. *Фридлендер Г., Кеннеди Дж., Миллер Дж. Ядерная химия и радиохимия.*— М.: Мир, 1977.
18. *Белова Н. С., Леонов С. Б., Мелик-Гайказян И. Я. Метод определения увеличения оптических систем.*— *Приборы и техника эксперимента*, 1988, № 1, с. 218—219.

19. Ландсберг Г. С. Оптика. — М.: Наука, 1976.
20. Применение лазера для обнаружения и исследования аполярных реагентов на поверхности флотационных пузырьков/И. Я. Мелик-Гайказян, Н. С. Белова, С. Б. Леонов и др. — В кн.: Обогащение шламов. — Апатиты: КФ АП СССР, 1983, с. 22—25.
21. Абрамов А. А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. — М.: Недра, 1978.
22. Абрамов А. А. Технология обогащения руд цветных металлов. — М.: Недра, 1984.
23. Абрамов А. А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. — М.: Недра, 1986.
24. *Flotation of Sulphide Minerals*. Edited by K. S. E. Forssberg. Amsterdam — Oxford — New York — Tokyo, 1985.
25. XVth International Mineral Processing Congress. Tome II, Cannes, 1985.
26. Авдохин В. М., Абрамов А. А. Окисление сульфидов. — М.: Недра, 1989.
27. Теория и технология флотации руд/О. С. Богданов, И. С. Максимов, А. К. Подпек и др. — М.: Недра, 1980.
28. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. — М.: Недра, 1984.
29. Бергц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975.
30. Соложенкин П. М. Электронный парамагнитный резонанс в анализе веществ. — Душанбе: Допиш, 1986.
31. Лихтенштейн Г. И. Метод спиновых меток в молекулярной биологии. — М.: Наука, 1974.
32. Измерение расстояния между парамагнитными центрами в твердых растворах импноксильных радикалов, бирадикалов и спин-меченых белков/А. И. Какорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян и др. — Биофизика, 1972, т. 17, с. 34—38.
33. Исфедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. — М.: Химия, 1984.
34. Драго Р. Физические методы в химии. — М.: Мир, 1981, т. 2.
35. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/Под ред. В. И. Гольданского, Л. М. Крижанского и В. В. Храпова. — М.: Мир, 1970.
36. Электронная микроскопия в минералогии/Под общей ред. Г. В. Венка. — М.: Мир, 1979.
37. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высшая школа, 1983.
38. Двойной слой и электродная кинетика/А. Н. Фрумкин, В. Н. Андреев, Л. И. Богусловский и др. — М.: Наука, 1981.
39. Кравцов В. И., Красиков Б. С., Цветларный Е. Г. Руководство к практическим работам по электрохимии. — Л.: ЛГУ, 1979.
40. Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. — М.: Metallургия, 1979.
41. Методы измерения в электрохимии/Под ред. Э. Егера, А. Залкинда. — М.: Мир, 1977, т. 1, 2.
42. Методы измерения в электрохимии/Под ред. Ю. А. Чизмаджева. — М.: Мир, 1977, т. 1, 2.
43. Рубинштейн Ю. Б., Филиппов Ю. А. Кинетика флотации. — М.: Недра, 1980.
44. Рубинштейн Ю. Б. Математическое моделирование и управление процессом флотации. — В кн.: Обогащение полезных ископаемых. — М.: ВНИИПИ АН СССР, 1982, с. 16.
45. Тихонов О. Н. Закономерности эффективного разделения минералов в процессе обогащения полезных ископаемых. — М.: Недра, 1984.
46. Колорин Ю. В. Аппаратура для измерения концентрации (газосодержания) и скорости в газожидких двухфазных потоках. — Л.: ЛПИ, 1981.

47. Леончик Б. П., Маякин В. П. Измерения в дисперсных потоках. — М.: Энергоатомиздат, 1981.

48. Пенная сепарация и колонная флотация/Ю. Б. Рубинштейн, В. И. Мелик-Гайказян, Н. В. Матвеевко и др. — М.: Недра, 1989.

49. Барский Л. А., Козин В. З. Системный анализ в обогащении полезных ископаемых. — М.: Недра, 1978.

50. Рубинштейн Ю. Б., Волков Л. А. Математические методы в обогащении полезных ископаемых. — М.: Недра, 1987.

51. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов/К. Хартман, Э. Пецкий, В. Шефер и др. — М.: Мир, 1977.

52. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей/В. В. Бродский, Л. И. Бродский, Т. И. Голигова и др. — М.: Металлургия, 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Основы развития количественных методов исследования механизма элементарного акта флотации	5
1.1. Влияние погрешностей в представлениях о процессе на развитие малоэффективных методов его исследования	5
1.2. Электростатическая «теория» флотации и ее недостатки	7
1.3. Приложение уравнений капиллярной физики к развитию эффективных методов исследования процесса флотации и его контроля	10
2. Классические методы исследования взаимодействия реагентов с межфазной границей твердое — жидкость (пульпа)	26
2.1. Методы беспенной флотации	26
2.2. Методы оценки изменения смачиваемости поверхности	40
2.3. Методы определения времени прилипания частиц к пузырькам	48
2.4. Методы измерения сил отрыва частиц от пузырьков	50
2.5. Метод с подкрашиванием водонерастворимых реагентов	56
2.6. Метод, основанный на люминесценции флотационных реагентов	57
3. Методы определения поверхностного натяжения на границе газ — жидкость (пульпа)	61
3.1. Динамические методы определения поверхностного натяжения	63
3.2. Статические методы определения поверхностного натяжения	66
3.3. Определение поверхностного натяжения на растягиваемых участках поверхности пузырька	69
3.4. Определение поверхностного натяжения по высоте пузырька заданного объема и диаметра основания	71
4. Методы исследования неравновесных состояний в пленках флотационных реагентов на границе газ — жидкость (пульпа)	72
4.1. Исследование неравновесных состояний на поверхности слегка раздутого пузырька	72
4.2. Исследование неравновесных состояний на слегка вытянутом участке поверхности пузырька	74
4.3. Исследование неравновесных состояний на поверхности воды в кювете Поккельс — Лэнгмюра	76
4.4. Исследование неравновесных состояний на поверхности пузырьков методом лазерной интерферометрии	85
5. Термодинамические методы исследования	91
5.1. Задачи и возможности термодинамических методов	91
5.2. Используемые уравнения и зависимости	94
5.3. Расчет состояния анионных реагентов и катодных собирателей в растворе	95
5.4. Расчет состояния солей щелочноземельных металлов в растворе	100
5.5. Расчет состояния в растворе солей тяжелых цветных металлов, железа и алюминия	102
5.6. Расчет состояния в растворе реагентов, обладающих окислительно-восстановительными свойствами	109

5.7. Моделирование состояния поверхности минералов	111
5.8. Оценка взаимного влияния минералов	119
5.9. Моделирование процессов активации и дезактивации минералов	120
5.10. Моделирование действия собирателей	128
5.11. Моделирование оптимальных условий флотации минералов	132
6. Изучение состава поверхностных слоев и определение влияния адсорбции реагентов на границе раздела фаз	138
6.1. Электронный парамагнитный резонанс	138
6.2. Рентгеноэлектронная спектроскопия	149
6.3. Гамма-резонансная спектроскопия	153
6.4. Электронная микроскопия минералов	159
7. Методы исследования электрохимических и электрофизических свойств минералов	164
7.1. Измерение электродных потенциалов минералов	165
7.2. Измерение окислительно-восстановительного потенциала и pH	172
7.3. Методы измерения электрокинетического потенциала	177
7.4. Измерение емкости двойного электрического слоя	184
7.5. Поляризационные методы исследования кинетики электродных процессов	192
7.6. Измерение поверхностной проводимости дисперсных систем	204
7.7. Изучение процессов контактной и объемной поляризации минералов	207
8. Кинетические методы исследования процесса флотации	209
8.1. Основные понятия кинетики флотации	209
8.2. Кинетические модели процесса флотации и области их применения	212
8.3. Методика расчета кинетических характеристик процесса	218
8.4. Построение функции распределения материала по флотуемости и их анализ	226
8.5. Особенности изучения кинетики методами планирования эксперимента	233
8.6. Определение кинетических характеристик промышленного процесса	237
9. Исследование гидродинамических и аэрационных характеристик флотационных машин	240
9.1. Постановка задачи	240
9.2. Методы исследования структуры многофазных потоков	241
9.3. Методы исследования локальных гидродинамических характеристик аппаратов	250
10. Математические методы исследования процесса	263
10.1. Обработка результатов измерений	263
10.2. Статистические методы планирования эксперимента	273
Список литературы	297

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ (ПРАКТИЧЕСКОЕ) ИЗДАНИЕ

Мелик-Гайказян Виген Носифович
Абрамов Александр Алексеевич
Рубинштейн Юлий Борисович и др.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Заведующий редакцией *Т. И. Королева*
Редактор издательства *О. И. Паркани*
Переплет художника *И. А. Слюсарева*
Художественный редактор *О. Н. Зайцева*
Технические редакторы *Н. В. Жидкова, С. Г. Веселкина*
Корректор *Л. М. Кауфман*
ИБ № 7401

Сдано в набор 06.10.89. Подписано в печать 27.12.89. Т-20116. Формат 60×90^{1/8}. Бумага тип. № 1. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 19,0. Усл. кр.-отт. 19,5. Уч.-изд. л. 19,7. Тираж 1680 экз. Заказ 281/1712-9. Цена 1 р. 40 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»
125047 Москва, пл. Белорусского вокзала, 3.

Набрано в Ленинградской типографии № 2 головном предприятии ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Государственного комитета СССР по печати, 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29. Отпечатано в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Государственного комитета СССР по печати, 190000, Ленинград, Прачечный переулок, 6.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

Справочник «Технологическая оценка минерального сырья» в 4-х книгах, готовящийся к выпуску в изд-ве «Недра» (1990—1991 гг.), впервые в отечественной и зарубежной литературе обобщает методологию проведения исследований минерального сырья для подготовки его к промышленному использованию и по существу является единственным энциклопедическим источником в этой области.

В справочнике приведены все необходимые методические сведения по проведению технологической оценки минерального сырья при геологоразведочных и эксплуатационных работах для подготовки к утверждению и промышленному освоению месторождений минерального сырья.

В первой книге справочника «Технологическое опробование месторождений и технологическая минералогия» (20 п. л.) описаны способы технологического опробования и картирования коренных и россыпных месторождений. В ней регламентированы необходимые приемы для получения заданной достоверности опробования, а также методы отбора, раздела и доставки технологических проб. Описаны применяемые и новые методы химических, минералогических, физических и структурных исследований. Приведены методы энергетического воздействия (ультразвуковой, поляризационный, механический, электрохимический, высокочастотный и др.) на минеральное сырье с целью направленного изменения технологических свойств минералов.

Во второй книге «Методы исследования минерального сырья» (20 п. л.) обобщены сведения о методах испытания минерального сырья с целью определения прочностных, магнитных, электрических, гравитационных и других физических и химических свойств. Приведены методические основы изучения дробимости, гранулометрического состава, удельной поверхности, измельчаемости, флотирруемости и пр. Описаны приемы проведения магнитного, гравитационного, радиометрического и других видов технологического анализа, а также порядок проведения испытания минерального сырья процессами переработки (радиометрия, гравитация, магнитная сепарация, флотация, бактериальное выщелачивание, гидрометаллургические и пирометаллургические процессы, окускование). Рассмотрены методы изучения фильтрационных свойств концентратов, обработки пульп (электрохимическая, магнитная, радиационная) и очистки сточных вод.

Третья книга «Технология переработки минерального сырья» (30 п. л.) посвящена разработке технологических схем переработки всех видов минерального сырья. В ней приведены основ-

ные сведения по промышленной характеристике металлов, рудных и нерудных компонентов: область применения, требования, ценность, физические свойства и др. Даны требования к концентратам. Описаны приемы исследования минерального сырья на обогатимость по всем стадиям переделов: дробление, измельчение, механическое, гидromеталлургическое и пирометаллургическое обогащение. Приведены номенклатура и состав флотационных реагентов и реагентные режимы. Описаны способы математической обработки результатов исследований и технико-экономической оценки переработки минерального сырья.

Четвертая книга «Математическое, экономическое и экспериментальное обеспечение» (20 п. л.) содержит сведения о технологических возможностях отечественных и зарубежных фабрик по испытанию руд. В ней приведены технологические схемы и схемы цепи аппаратов с характеристикой оборудования, производительностью фабрик, вместимостью складов и приемных устройств и пр. Описаны технологическая характеристика и устройство обогатительного, гидро- и пирометаллургического, а также окисловательного оборудования. Особое внимание уделено проведению испытаний, наладке оборудования и технологии в целом, а также обработке результатов. Книга составлена на основе опыта проведения полупромышленных испытаний в СССР, а также зарубежной практики отработки технологии обогащения минерального сырья с целью вовлечения его в эксплуатацию.

Справочник «Технологическая оценка минерального сырья» является многолетним трудом ведущих специалистов СССР в области исследования минерального сырья. Он составлен сотрудниками ВИМСа, Механобра, Механобрчермета, ЦНИГРИ и др.: акад. Тадж. ССР П. М. Соложенкиным, д-рами техн. наук Н. Н. Бережным, Л. А. Грекуловой С. Б. Леоновым, В. А. Мокроусовым, Н. М. Собиняковой, В. А. Чантурия, Ю. Б. Рубинштейном, О. Н. Тихоновым, П. Е. Остапенко, и др., канд. техн. наук А. И. Берлинским, В. П. Кузнецовым, Ю. Ф. Соколовым, Н. В. Петровой, С. Ф. Кушпаренко, С. Ф. Чернопятовым, Г. В. Седельниковой, Ю. Л. Грицаем и др.

Справочник можно приобрести в местных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, и в магазинах — опорных пунктах издательства, адреса которых приводятся в ежегодных аннотированных планах издательства, а также через отделы «Книга — почтой»:

113509, Москва, ул. Красного Маяка, д. 11/1 или 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61, магазин № 17.

$$\frac{1}{224}$$

$$45/4$$



