

М. А. ЭЙГЕЛЕС

**КИНЕТИКА ПРИЛИПАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ К ВОЗДУШНОМУ ПУЗЫРЬКУ ВО ФЛОТАЦИОННЫХ СУСПЕНЗИЯХ**

К теории флотационного процесса

*(Представлено академиком Э. В. Брицке 8 VI 1939)*

Среди методов физико-химического исследования, предложенных за последние два десятилетия для установления связи между состоянием минеральных поверхностей и флотируемостью минералов, наиболее детально разрабатывались те, которые связывают флотируемость с величиной краевого угла, образованного соприкосновением трех фаз<sup>(1-3)</sup>.

Наличие внутренней связи между величиной краевого угла и флотируемостью минерала не вызывает сомнений. Тем не менее вопрос о минимальном значении краевого угла, необходимом для флотации минеральной частицы, и о роли флотационных реагентов в элементарном флотационном акте требует дальнейшего изучения. Несмачиваемость минеральной частицы с достижением краевого угла больше  $90^\circ$  не считается в настоящее время необходимой для флотации. Однако многими исследователями принимается, что для флотации минералов необходимы достаточно большие значения краевого угла и что роль собирателей заключается в достижении этого<sup>(2,3)</sup>. Автором при участии П. Н. Федорова и О. Г. Симоновой проведено экспериментальное исследование прилипания минеральных частиц к воздушному пузырьку. С целью приближения метода исследования к реальным условиям пеннофлотационного процесса мы отказались от проводившегося в ряде работ<sup>(1,3,6)</sup> изучения прилипания пузырька к обработанной минеральной поверхности. В своих исследованиях мы перешли к изучению прилипания к воздушному пузырьку минеральных частиц обычной для флотации крупности. Как показано ниже, эти два явления требуют проявления сил различного порядка.

Сила отрыва в воде средней частицы флюорита класса 0.06—0.15 мм равна  $12 \cdot 10^{-4}$  динам<sup>(1)</sup>, в то время как гидростатический вектор сферического воздушного пузырька диаметром в 5 мм (прилипание пузырька в 5 мм изучалось Уорком) равен 64 динам, т. е. в 50 000 раз больше. Сила притяжения, необходимая для прилипания воздушного пузырька в 5 мм (контакт по кругу радиусом 0.12 см), составляет на 1 см периметра прилипания 83 дин/см, а при прилипании упомянутой частицы флюорита равна  $37 \cdot 10^{-3}$  дин/см, т. е. в 2300 раз меньше, чем в первом случае. Таким образом силы

<sup>(1)</sup> Ребра частицы приняты 1 : 1 : 0.5.

притяжения, изучавшиеся рядом исследователей при прилипании воздушного пузырька к минералу, во много раз больше, чем необходимые для закрепления на пузырьке минеральных частиц флотационных размеров.

Нами изучалась кинетика явления прилипания минеральных частиц. Влияние флотационных реагентов на время прилипания пузырька к полированной минеральной поверхности впервые изучалось И. Свен-Нильсоном<sup>(6)</sup>. Он принимает время прилипания в 5 сек., как характеризующее способность минерала к флотации. Это время больше, чем среднее время пребывания воздушного пузырька в лабораторной флотационной машине, и весьма далеко от реальных условий флотационного процесса. Изучая прилипание воздушного пузырька к большой минеральной поверхности, Свен-Нильсон исследовал проявление сил, значительно превышающих силы, необходимые для закрепления минеральных частиц на поверхности пузырька.

Для исследования кинетики прилипания минеральных частиц к пузырьку автором был сконструирован электроконтактный прибор, представляющий дальнейшее развитие использованной Уорком и Свен-Нильсоном<sup>(3,6)</sup> пузырьковой установки Таггарта<sup>(1)</sup>. Переход к изучению прилипания минеральных частиц выявил, что необходимое для прилипания время соприкосновения частиц с пузырьком весьма мало; в связи с этим потребовалось внесение в конструкцию прибора ряда изменений.

Основной частью собственно контактного прибора являетсядвигающийся по вертикали столик, подводящий кювету с исследуемыми порошком и раствором к точно устанавливаемому держателю пузырька. Время соприкосновения регулируется прерывателем, состоящим из осветительного устройства, фотозатвора, фотоэлемента и усилительного устройства. Затвор дает возможность освещать фотоэлемент в течение от 0.01 до 1.0 и более секунд и, включая электромагнит на соответствующее время, осуществлять контакт порошка с пузырьком. Исследование велось на чистых минералах—флюорите, барите и кальците.

Мы установили, что частицы минерала обычной для флотации крупности прилипают к воздушному пузырьку в чистой воде без всяких реагентов. Очистка минеральных поверхностей несколькими приемами не изменила самого явления прилипания. Флюорит крупностью 0.15—0.20 мм тщательно промывался и прокаливался при температуре от 300° до 800°. Другие его навески обрабатывались соляной кислотой и многократно отмывались. Затем был получен порошок флюорита путем измельчения чистых кристаллов под водой. Применялась вода двойной и тройной дистилляции. Во всех случаях сохранялось явление прилипания минеральных частиц к воздушному пузырьку.

Время соприкосновения минеральных частиц и воздушного пузырька, необходимое для прилипания, весьма заметно зависит от размера частиц. В табл. 1 показано время прилипания в чистой воде минеральных частиц в зависимости от их крупности (в секундах).

Прочность прилипания без собирателя невысока. При легком горизонтальном встряхивании толчком частица ползет по сферической поверхности пузырька; сравнительно небольшим толчком можно оторвать прилипшую минеральную частицу. Наибольшая прочность прилипания была отмечена для флюорита.

Прилипание минеральных частиц к воздушному пузырьку в чистой воде противоречит выводам ряда исследователей<sup>(1,3)</sup>, которые считают невозможным контакт воздушного пузырька с чистой поверхностью минерала без реагентов. Мы не считаем возможным объяснить прилипание частиц загрязнением их поверхности. Прилипание должно быть связано

Таблица 1

Размер частиц в мм	Флюорит	Барит	Кальцит
0.6—0.75	—	До 1800 не прилипает	До 1800 не прилипает
0.5—0.75	1800	—	—
0.4—0.6	300—600	—	1800
0.3—0.4	60—120	—	20
0.25—0.3	5—10	—	15
0.15—0.2	0.5—1.0	60—120	—
0.06—0.15	0.04	30—60	30

с весьма малой величиной сил притяжения, необходимых для закрепления частицы к пузырьку. Уорком<sup>(3)</sup> и независимо от него Фрумкиным и Кабановым<sup>(4)</sup> предложено для расчета сил прилипания воздушного пузырька к поверхности уравнение:

$$L = 2\pi a \sigma_{12} \sin \theta - \pi a^2 \sigma_{12} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

где  $a$ —радиус площади прилипания,  $\sigma_{12}$ —поверхностное натяжение на разделе жидкость—газ,  $\theta$ —краевой угол,  $R_1$  и  $R_2$ —радиусы кривизны главных сечений пузырька на уровне поверхности прилипания. Условия закрепления частицы на грани раздела воздушный пузырек—раствор рассматривались затем Волковой<sup>(5)</sup>.

Исходя из уравнения (1), можно рассчитать краевой угол, необходимый для уравнивания частицы. Преобразуя уравнение (1), мы получили следующее уравнение равновесия частицы, прилипшей к воздушному пузырьку горизонтальной плоской гранью:

$$\sin \theta = \frac{q}{\pi \sigma_{12} a} + \frac{a}{R_2}, \quad (2)$$

где  $q$ —вес частицы в воде в динах.

В табл. 2 приведены рассчитанные по уравнению (2) минимальные значения краевого угла, обуславливающие равновесие кубических частиц флюорита, прилипших горизонтальной гранью к воздушному пузырьку с  $R_2$ , равным 0.1 см. Площадью прилипания принят круг, вписанный в грань кубической частицы.

Таблица 2

Ребро кубической частицы в мм	0.5	0.3	0.25	0.15	0.06	0.03	0.005
Вес частицы в воде в динах	$2.68 \cdot 10^{-1}$	$5.78 \cdot 10^{-2}$	$3.35 \cdot 10^{-2}$	$7.22 \cdot 10^{-3}$	$4.63 \cdot 10^{-4}$	$5.78 \cdot 10^{-5}$	$2.68 \cdot 10^{-7}$
Краевой угол	17°25'	9°40'	7°55'	4°35'	1°50'	0°55'	0°10'

Расчетные значения краевого угла, необходимого для прилипания минеральных частиц к воздушному пузырьку, весьма малы. Они значительно меньше тех, которые рядом исследователей считаются характеризующими способность минерала к флотации<sup>(1,3)</sup>. Достаточно краевого угла в 5—10°, чтобы минеральная частица флотационных размеров могла

закрепиться на воздушном пузырьке в воде. Такие малые значения краевого угла могут быть достигнуты без собирателя, и этим следует объяснить прилипание минеральных частиц к пузырьку в чистой воде. Несмотря однако на прилипание минеральных частиц к пузырьку флотация их без собирателя, как технологический процесс, не идет. Для объяснения этого весьма существенно изученное нами воздействие собирателей на кинетику прилипания частиц.

Прилипание в чистой воде требует соприкосновения минеральных частиц с пузырьком в течение длительного времени—секунд и десятков секунд (табл. 1). Введение в воду собирателей, применяемых для флотации изучаемых минералов, приводит к резкому сокращению времени прилипания—до сотых долей секунды. Кроме того возрастает прочность прилипания. При обычных для флотации концентрациях собирателя

Таблица 3

Расход олеата натрия г/т	Флюорит 0.3—0.4 мм	Барит 0.15—0.2 мм	Кальцит 0.3—0.4 мм	Кальцит 0.15—0.2 мм
0.0	60.0	120.0	280.0	0.04
12.5	0.02	0.02	0.5	—
25.0	0.01	0.01	0.2	0.01
50.0	0.01	0.01	0.02	0.01
100.0	0.01	0.01	0.04	0.01
125.0	0.01	0.01	—	—
250.0	0.01	—	—	—
500.0	0.01	—	0.02	0.01
1000	0.01	—	0.20—0.50	0.01
2000	0.01	—	—	0.01
5000	0.01	—	—	0.20
10000	0.01—0.02	—	—	—
12500	0.01—0.02	—	—	—

Примечание. Минимальным временем освещения фотоэлемента в опытах было принято 0.01 секунды.

зависимости времени прилипания от крупности частиц сохраняется и при обработке их собирателем. Для снижения времени прилипания крупные частицы должны обрабатываться большими количествами собирателя, чем мелкие. В табл. 3 приведены экспериментальные данные о влиянии на время прилипания частиц флюорита, барита и кальцита различных концентраций олеата натрия (в секундах).

Экспериментально установленное нами время прилипания минеральных частиц к воздушному пузырьку в присутствии собирателя весьма мало и в отличие от данных Свен-Нильсона может быть связано реальными условиями флотационного процесса. При весьма большом расходе собирателя наблюдается увеличение времени прилипания («перемасливание»). Полученные нами данные позволяют уточнить роль собирателя во флотационном акте.

Принимая в соответствии с данными Фрумкина (4), что после прилипания воздушного пузырька к твердому телу последнее остается покрытым адсорбированным слоем воды, толщина которого не превышает нескольких молекул, мы можем рассматривать первый этап прилипания, как разрыв неустойчивых промежуточных слоев между пленкой молекулярной толщины и приближающимся воздушным пузырьком. Осуществление элементарного флотационного акта при столкновении минеральной частицы

с воздушным пузырьком в реальных условиях турбулентного движения во флотационной машине зависит от двух условий: 1) от достаточного значения поверхностных сил притяжения; 2) от возможности достаточно близкого приближения частицы к пузырьку путем разрыва промежуточной жидкой прослойки за весьма короткие сроки прикосновения, возможные в турбулентно движущейся суспензии. Первое условие определяет возможность закрепления частицы на границе раздела пузырек—раствор и связано с величиной краевого угла. Второе условие определяет возможность превращения физического явления прилипания в элемент технологического процесса флотации и связано с кинетикой разрыва промежуточной жидкой прослойки между частицей и пузырьком.

Как показывают наши экспериментальные данные, первое условие реализуется легко и достигается для флюорита, барита и кальцита раньше, чем второе. Прилипание мелких частиц флюорита, барита и кальцита к пузырьку может осуществляться без собирателя. У нас есть основание полагать, что и многие другие минералы ведут себя так же. Флотация мелких частиц без собирателя не идет потому, что время разрушения промежуточной жидкой прослойки без собирателя велико. Прилипание идет настолько медленно, что в условиях флотационной машины оно реализоваться не может. Задачей флотационных собирателей является не только увеличение притяжения между частицей и пузырьком, но и обеспечение надлежащей кинетики прилипания. Следует полагать, что последнее является основной стороной их флотационного воздействия.

До сих пор основное внимание в исследованиях уделялось влиянию собирателей на величину краевого угла. Кинетика прилипания служила предметом экспериментального исследования только в работе Свен-Нильсона, направленной, как мы отмечали, на прилипание пузырька к большой поверхности. Принятый нами метод изучения прилипания минеральных частиц дает возможность установить одновременно такое состояние обоих пограничных слоев (частица—раствор и пузырек—раствор), которое обеспечивает в реальное для флотации время разрыв жидкой прослойки между частицей и пузырьком и возникновение достаточных для закрепления частиц сил. Изучение конечных равновесных значений краевого угла, позволяющих судить только о пределе сил прилипания и весьма удаленных от условий неравновесного флотационного процесса, заменено в принятом нами методе рассмотрением кинетики закрепления частиц.

Лаборатория обогащения  
Всесоюзного геологического института  
Главного геологического управления  
Академия Наук СССР

Поступило  
9 VI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. L. Sulman, Trans. IMME, 29, 44 (1919); E d s e r, Brit. Assoc. Adv. Sci., IV Rep. on Colloid. Chemistry, 4, 263 (1922); W. A. C o g h i l l, C. A n d e r s o n, Bur. of Min., Techn. Pap., 262, 54 (1923); I. T r a u b e u. M i s h i z a w a, Koll. Z., 32, 283 (1923); A. F. T a g g a r t, T. C. T a y l o r a. C. R. I n c e, Trans. AIMME, Milling. Methods, 285 (1930). <sup>2</sup> П. А. Р е б и н д е р при участии М. Е. Липец, М. М. Римской и А. Б. Таубман, Физико-химия флотационных процессов (1933); П. А. Р е б и н д е р и др., Исследования в области поверхностных явлений (1936); П. А. Р е б и н д е р, К физико-химии флотационных процессов, Сборн. Новые исследования в области теории флотации (1937). <sup>3</sup> I. W. W a r k a. A. B. C o x, Techn. Publ. AIMME, 461 (1932); 495 (1933); I. W. W a r k, Journ. Phys. Chem., 37, 623 (1933). <sup>4</sup> А. Н. Ф р у м к и н, Труды Ур.-Кузнецк. сессии АН (1932); Успехи химии, 2, 1, 1 (1933); Б. Н. К а б а н о в и А. Н. Ф р у м к и н, ЖФХ, 4, 538 (1933). <sup>5</sup> З. В. В о л к о в а, ЖФХ, VIII, 2, 197 (1936); IX, 2, 182 (1937); Сборн. Обогащение неметал. полезных ископаемых, вып. 1, (1938). <sup>6</sup> I. S v e n-N i l s o n, Royal Swed. In. Eng. Res., № 133 (1935); (есть сокращ. русский перевод); Koll. Z., 69, 230 (1934).