

671.9
Т98

В. И. ТЮРНИКОВА
М. Е. НАУМОВ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ

ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА
Центральная
Шифр
Инв. № 20406



МОСКВА • НЕДРА • 1980

УДК 622.765.012.5 : 622.33/.34

Тюрникова В. И., Наумов М. Е. Повышение эффективности флотации.— М.: Недра, 1980.—224 с.

В книге изложены вопросы интенсификации флотационного обогащения полезных ископаемых путем различных воздействий на пульпу и реагенты. Показана роль предварительной аэрации пульпы при флотации сульфидных минералов и каменных углей. Рассмотрено действие реагентов-стимуляторов, таких как окиси олефинов и моющие средства, на форму нахождения в пульпе и флотационную эффективность аполярных реагентов, ксантогенатов, жирнокислотных собирателей и пенообразователей. Освещены современные тенденции совершенствования флотационного оборудования.

Книга предназначена для инженерно-технических работников обогатительных фабрик и научно-исследовательских институтов, а также может быть полезна студентам вузов.

Табл. 94, ил. 116, список лит.— 228 назв.

Вера Ивановна Тюрникова
Михаил Евгеньевич Наумов

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ

Редактор издательства Е. А. Макрушиня
Переплет художника Т. И. Погореловой
Художественный редактор О. Н. Зайцева
График-иллюстратор А. Г. Быстренин
Технический редактор В. В. Володарская
Корректор К. И. Савенкова

ИБ № 2848

Сдано в набор 28.09.79. Подписано в печать 05.02.80. Т-01854.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 1.
Гарнитура «Интературная». Печать высокая. Усл. п. л. 14,0.
Уч.-изд. л. 15,08. Тираж 2000 экз. Заказ 489/267-11.
Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Недра»,
103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская типография № 8 ЛПО «Техническая книга»
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
199000, Ленинград, Прачечный пер., 6.

Т $\frac{30706-076}{043(01)-80}$ 314—80 2503000000

© Издательство Недра, 1980

Предисловие

Совершенствование и интенсификация флотационного процесса связана в основном с разработкой эффективных реагентных режимов, дающих возможность получать высокое извлечение полезных компонентов с улучшением качества выдаваемых концентратов. Ведение флотационного процесса эффективными реагентами позволяет снижать расходы флотационных реагентов, что повышает селективность процесса и, что особенно важно, снижает их остаточную концентрацию в жидкой фазе. Целесообразность введения таким образом флотационного процесса очевидна и в аспекте охраны природы и сокращения средств для осуществления флотационного процесса.

Весьма важным поэтому представляются работы ученых, направленные на изучение взаимодействия реагентов с минеральной поверхностью с целью отыскания наиболее эффективных и осуществления научно-обоснованного модифицирования известных и широкоприменяемых реагентов для придания им в каждом конкретном случае необходимых флотационных свойств.

Анализ современных исследований по теории взаимодействия флотационных реагентов с минералами позволяет выделить сформировавшееся за последнее десятилетие научное направление, которое в общем виде можно охарактеризовать как разработку различных физических, физико-химических и химических приемов, повышающих качество флотационных реагентов путем придания им новых свойств и изменения поведения в элементарном акте флотации. Из наиболее перспективных в промышленном применении следует отметить электрохимическую обработку реагентов, применение стимуляторов — добавок поверхностно-активных веществ. Особое внимание заслуживают вопросы, относящиеся к кондиционированию пульпы. Эти вопросы теснейшим образом связаны также и с интенсификацией процесса. Предварительная аэрация пульпы, применение регуляторов флотации и других физико-химических воздействий существенно изменяют условия взаимодействия минералов не

только с флотационными реагентами и жидкой фазой, но и оптимально влияют на закрепление воздушного пузырька и частицы, а также изменяют свойства пены, что в ряде случаев необходимо для интенсификации технологического процесса.

Трактовка тенденций совершенствования аппаратурного оформления флотационного процесса в книге представлена с позиций применения крупногабаритных машин и машин пневматических, действующих по принципу противотока, а также создания специальных аппаратов, значительно интенсифицирующих работу флотационных машин, поскольку в аппаратах подготовки пульпы можно проводить комплекс физико-химических операций, которые позволят улучшить качество выпускаемой продукции и увеличить производительность флотационных машин.

Целью настоящей книги является изложение принципов повышения эффективности флотационного процесса, основываясь на современных представлениях о флотационных реагентах и анализе опыта работы флотационного оборудования для научно направленного влияния на технологию флотации.

Глава I

Активация флотации газами

1.1. Предварительная аэрация пульпы при флотации руд

Изучению действия газов при флотации посвящены работы чл.-кор. АН СССР И. Н. Плаксина. Эти исследования, начало которых относится к сороковым годам, определили важную роль газов при флотации полезных ископаемых и существенно изменили представления о взаимодействии флотационных реагентов с минералами.

Не касаясь вопроса о роли газов как средства транспортировки сфлотированных минеральных частиц и не рассматривая процесс выделения газов из раствора на минеральной поверхности, разработанный В. И. Классеном, покажем, какое значение имеют газы при флотации с точки зрения их физико-химического воздействия на поверхность минеральных суспензий различного состава.

Работы И. Н. Плаксина с сотрудниками [140, 142], свидетельствующие об улучшении взаимодействия сульфидных минералов с ксантогенатами под влиянием кислорода, показали, что оно является следствием главным образом увеличения способности минералов к химической адсорбции ионов собирателя. Одновременно под воздействием небольших количеств кислорода и окисления ионов серы снижается заряд поверхности, что, согласно работам А. М. Фрумкина, уменьшает гидратацию поверхности и, следовательно, улучшает природную флотиремость минералов. Таким образом, повышение гидрофобизации поверхности минералов способствует не только увеличению адсорбции собирателя на активных участках поверхности, но и возрастанию гидрофобности поверхности, не покрытой собирателем.

В. И. Тюрниковой совместно с И. Н. Плаксиным и С. В. Бессоновым проведено исследование адсорбции собирателей сульфидными минералами под влиянием кислорода [14, 141]. С помощью метода мокрой микрорадиографии было изучено распределение ксантогената по поверхности сульфидов в различных условиях.

Результаты исследований, проведенных с халькопиритом в среде аргона с применением в качестве собирателей ксантогенатов, показали, что извлечение халькопирита в концентрат и адсорбция ксантогената на минерале определяются количеством присутствующего кислорода. При незначительном содержании кислорода в воде (практически обескислороженной)

только с флотационными реагентами и жидкой фазой, но и оптимально влияют на закрепление воздушного пузырька и частицы, а также изменяют свойства пены, что в ряде случаев необходимо для интенсификации технологического процесса.

Трактовка тенденций совершенствования аппаратурного оформления флотационного процесса в книге представлена с позиций применения крупногабаритных машин и машин пневматических, действующих по принципу противотока, а также создания специальных аппаратов, значительно интенсифицирующих работу флотационных машин, поскольку в аппаратах подготовки пульпы можно проводить комплекс физико-химических операций, которые позволят улучшить качество выпускаемой продукции и увеличить производительность флотационных машин.

Целью настоящей книги является изложение принципов повышения эффективности флотационного процесса, основываясь на современных представлениях о флотационных реагентах и анализе опыта работы флотационного оборудования для научно направленного влияния на технологию флотации.

Глава I

Активация флотации газами

1.1. Предварительная аэрация пульпы при флотации руд

Изучению действия газов при флотации посвящены работы чл.-кор. АН СССР И. Н. Плаксина. Эти исследования, начало которых относится к сороковым годам, определили важную роль газов при флотации полезных ископаемых и существенно изменили представления о взаимодействии флотационных реагентов с минералами.

Не касаясь вопроса о роли газов как средства транспортировки сфлотированных минеральных частиц и не рассматривая процесс выделения газов из раствора на минеральной поверхности, разработанный В. И. Классеном, покажем, какое значение имеют газы при флотации с точки зрения их физико-химического воздействия на поверхность минеральных суспензий различного состава.

Работы И. Н. Плаксина с сотрудниками [140, 142], свидетельствующие об улучшении взаимодействия сульфидных минералов с ксантогенатами под влиянием кислорода, показали, что оно является следствием главным образом увеличения способности минералов к химической адсорбции ионов собирателя. Одновременно под воздействием небольших количеств кислорода и окисления ионов серы снижается заряд поверхности, что, согласно работам А. М. Фрумкина, уменьшает гидратацию поверхности и, следовательно, улучшает природную флотиремость минералов. Таким образом, повышение гидрофобизации поверхности минералов способствует не только увеличению адсорбции собирателя на активных участках поверхности, но и возрастанию гидрофобности поверхности, не покрытой собирателем.

В. И. Тюрниковой совместно с И. Н. Плаксиным и С. В. Бессоновым проведено исследование адсорбции собирателей сульфидными минералами под влиянием кислорода [14, 141]. С помощью метода мокрой микрорадиографии было изучено распределение ксантогената по поверхности сульфидов в различных условиях.

Результаты исследований, проведенных с халькопиритом в среде аргона с применением в качестве собирателей ксантогенатов, показали, что извлечение халькопирита в концентрат и адсорбция ксантогената на минерале определяются количеством присутствующего кислорода. При незначительном содержании кислорода в воде (практически обескислороженной)

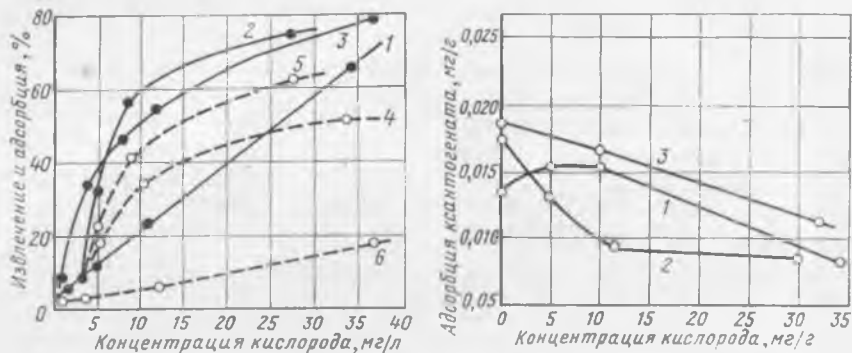


Рис. 1.1

Влияние концентрации кислорода на флотацию халькопирита (из смеси с кварцем) в среде аргона (расход соснового масла 50 г/т):

1, 2 и 3 — извлечение в концентрат; 4, 5 и 6 — адсорбция ксантогената: 1, 4 — расход этилового ксантогената 10 г/т; 1, 5 — то же, 100 г/т; 3, 6 — то же, 1000 г/т

Рис. 1.2

Адсорбция различных ксантогенатов на халькопирите при флотации смеси халькопирита и кварца в зависимости от содержания кислорода:

1 — этиловый ксантогенат; 2 — бутиловый ксантогенат; 3 — изоамиловый ксантогенат

отсутствует прочное хемосорбционное закрепление собирателя на минерале даже при расходе до 1000 г/т. Почти весь введенный ксантогенат остается в этом случае в жидкой фазе суспензии. При увеличении концентрации кислорода извлечение минерала и адсорбция реагента возрастают.

Характерно, что при расходе ксантогената 100 и 1000 г/т получают практически одинаковое извлечение минерала (несколько большее), чем при расходе 10 г/т. При малых количествах кислорода это различие в извлечении сказывается наиболее резко, в то время как при увеличении концентрации кислорода кривая извлечения при 10 г/т (рис. 1.1) приближается к верхним кривым. Это означает, что кислород при малых расходах собирателя является дополнительным реагентом, улучшающим условия прилипания частиц минерала к пузырьку воздуха.

Порядок растворения в воде ксантогената (до и после введения минерала) не изменяет извлечения. Эти данные выявляют последовательность воздействия кислорода и ксантогената на свежееобнаженную и еще неизмененную поверхность сульфидного минерала: вначале адсорбируется кислород, после чего происходит закрепление ксантогената. Для всех ксантогенатов характерно отсутствие собирательной способности в бескислородной воде и возрастание активности закрепления реагентов на сульфидах при увеличении содержания кислорода.

Адсорбция ксантогената на минерале (рис. 1.2), перешедшем в концентрат, падает с увеличением концентрации кислорода в жидкой фазе суспензии. Следовательно, по мере воз-

растания концентрации кислорода реагент закрепляется на все большем количестве активированных кислородом частиц халькопирита, что приводит к увеличению извлечения минерала при флотации.

Количественная оценка закрепления и распределения реагента на поверхности минерала производилась сопоставлением двух показателей: количества реагента, адсорбированного на минерале, и вариационного коэффициента неравномерности. В опытах с цинковой обманкой навеска составляла 5 г, отношение Т:Ж=1:5, расход ксантогенатов составил 100 г/т; расход извести изменялся от 1 до 12 кг/т, что соответствует значениям рН 7—12,5. Подготовка минерала и адсорбционный опыт проводились в специальном приборе, обеспечивающем контроль концентрации кислорода в пульпе [13]. Концентрация кислорода в воде составила 0,16; 10 и 36 мг/л. Время перемешивания минерала с навеской извести—5 мин, время контакта минерала с собирателем—3 мин. По окончании опыта порошок минерала отфильтровывался и средняя проба подвергалась радиометрическому и радиографическому исследованиям.

Результаты опытов (табл. 1.1) показывают неравномерность распределения различных ксантогенатов, адсорбированных на поверхности частиц сфалерита. Сравнивая величины адсорбции собирателя с данными радиографического анализа, можно заметить, что все ксантогенаты по мере увеличения концентрации кислорода закрепляются на минерале более активно, при этом неравномерность распределения ксантогенатов по поверхности минералов уменьшается.

Таблица 1.1

Влияние концентрации кислорода и рН раствора на адсорбцию и распределение ксантогенатов на поверхности сфалерита

Концентрация кислорода в растворе, мг/л	рН	Этиловый ксантогенат		Бутиловый ксантогенат		Изоамиловый ксантогенат	
		адсорбция, мг/г	коэффициент неравномерности, %	адсорбция, мг/г	коэффициент неравномерности, %	адсорбция, мг/г	коэффициент неравномерности, %
10	7,0	0,0099	120	0,0160	150	0,0188	97
	8,0	0,0018	145	0,0061	125	0,0065	150
	9,5	0,0017	155	0,0031	115	0,0020	200
	11,0	0,0008	150	0,0020	200	0,0013	170
	12,5	0,0006	158	0,0007	195	0,0007	140
36	7,0	0,0111	95	0,1004	280	0,1100	600
	8,0	0,0018	115	0,0061	102	0,0081	105
	9,5	0,0012	125	0,0058	96	0,0024	120
	11,0	0,0009	120	0,0021	95	0,0015	160
	12,5	0,0008	125	0,0009	95	0,0007	175

Таблица 1.2

Адсорбция и распределение тридецилата натрия на поверхности флюорита (пенный продукт)

Концентрация кислорода, мг/л	Адсорбция, $A \cdot 10^{-12}$, мг/мкм ²	Коэффициент неравномерности, %
0,1	13	224
8,3	29	141
38,8	69	74

Исследованиями было отмечено воздействие кислорода на флотацию некоторых несulfидных минералов [146]. При этом установлена прямая зависимость флотационной активности минералов от концентрации кислорода в пульпе. При воздействии кислорода возможна дополнительная адсорбция собирателя на поверхности несulfидных минералов (табл. 1.2).

Радиографическим методом изучено распределение собирателя по поверхности продуктов флотации флюорита. Проведенное исследование показало, что концентрация кислорода в пульпе при флотации флюорита определяет количество поглощенного минералом реагента и характер распределения собирателя на поверхности минерала.

Значительный интерес представляет изучение влияния кислорода на взаимодействие ксантогената с минералами в присутствии сернистого натрия, поскольку сернистый натрий, являющийся во флотационной пульпе реагентом-восстановителем, изменяет окислительно-восстановительный потенциал противоположно действию кислорода. Совместное применение предварительной аэрации пульпы и сернистого натрия призвано обеспечить оптимальные условия селективной флотации регулированием окислительно-восстановительного потенциала. В идеальном случае предварительная сульфидизация с последующей аэрацией пульпы до оптимального значения окислительно-восстановительного потенциала могла бы явиться наиболее приемлемым способом подготовки сульфидных минералов к флотации. При этом достигалась бы наибольшая равномерность распределения участков поверхности минералов с нулевым или близким к нему потенциалом, адсорбирующих ксантогенат.

Изучение влияния растворенного кислорода на взаимодействие ксантогената с минералами в присутствии сернистого натрия проводилось на галените (крупностью 0,074—0,043 мм). Результаты измерений, приведенные в табл. 1.3, подтверждают, что существует некоторая средняя концентрация сернистого натрия, при которой поглощение собирателя галенитом достигает максимума.

Таблица 1.3

Поглощение ксантогената галенитом при разной концентрации кислорода в воде при флотации, мг/г

Расход сернистого натрия, г/т	Концентрация кислорода в воде, мг/л		
	0,16	37	9
25	0,039	0,063	0,040
300	0,046	0,072	0,067
2000	0,0046	0,017	0,013

Увеличение начальной концентрации кислорода в воде улучшает взаимодействие галенита с ксантогенатом при всех испытанных концентрациях сернистого натрия.

Это наблюдение подтверждается методом мокрой микроавтордиографии. Микрорадиограммы показывают, что меченый ксантогенат (^{35}S) очень мало адсорбируется поверхностью галенита при концентрации кислорода в воде 0,16 мг/л. При увеличении концентрации кислорода в воде до 37 мг/л вся поверхность частицы покрыта адсорбированным ксантогенатом.

Радиометрические измерения и радиографические снимки указывают на существование оптимальных соотношений между концентрацией в пульпе кислорода и сернистого натрия, обуславливающих лучшее закрепление ксантогената на галените.

Важными факторами при изучении действия кислорода на сульфидные минералы являются, как показано в работах С. И. Митрофанова и Л. А. Глазунова, степень и скорость окисления поверхности сульфидов и скорость окисления применяемых реагентов-восстановителей [35, 37].

При наличии существенного различия скорости начального окисления сульфидов оно может быть положено в основу разработки схемы селективной флотации. Различие чувствительности сульфидов к окислению показано на рис. 1.3 [37].

Степень и скорость окисления минеральной поверхности, определяющие взаимодействие сульфидов с ксантогенатами, зависят не только от концентрации кислорода в пульпе, но и от реакций, происходящих в жидкой фазе пульпы под воздействием кислорода. После окисления восстановителей в пульпе окисление сульфидной минеральной поверхности проходит, по мнению Л. А. Глазунова, три стадии, определяемых значением окислительно-восстановительного потенциала и рН пульпы,

$$E_{\text{S}^0/\text{SO}_3^{2-}} = -1,01 - 0,03\text{pH},$$

$$E_{\text{S}^{-2}/\text{S}_6} = 0,14 - 0,059\text{pH},$$

$$E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 0,43 - 0,09\text{pH}.$$

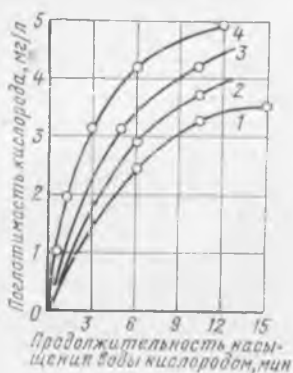


Рис. 1.3

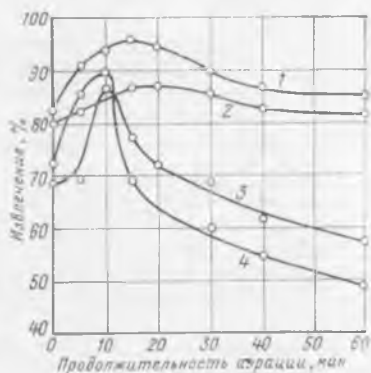
Кинетика поглощения кислорода минералами [37]:

1 — галенит; 2 — пирит; 3 — халькопирит; 4 — сфалерит

Рис. 1.4

Результаты флотации медных минералов в зависимости от продолжительности аэрации пульпы:

1 — борнит; 2 — халькопирит; 3 — халькозин; 4 — ковеллин



Регулируя величину окислительно-восстановительного потенциала пульпы (ОВП) изменением концентрации кислорода и восстановителей, можно найти оптимальную разницу между значениями электрохимического потенциала минерала и значением ОВП пульпы, при котором будет благоприятная степень окисления минерала для флотации.

Значения окислительно-восстановительного потенциала пульпы, при которых возможно селективное разделение сульфидных минералов в процессе флотации, приведены в табл. 1.4.

Наблюдения за кислородным режимом флотации путем регулирования аэрации пульпы проводятся на многих фабриках, обогащающих сульфидные руды. Большие возможности открываются для этого метода при подходе к кислороду, как к флотационному реагенту, который, как и все реагенты, имеет оптимальный расход, оптимальную концентрацию в пульпе, зависящую от расхода других реагентов, степени окисленности руды, плотности пульпы, условий измельчения.

Исследования, проведенные с целью определения оптимальных условий аэрации при флотации сульфидных медных руд, показали эффективность кратковременных аэраций и на-кислороживания пульпы (10—15 мин) при небольшом расходе газа (0,4—0,8 л/мин) для последующей флотации (рис. 1.4). Более длительная продувка газа через пульпу, как и большой расход его, вызывает некоторое снижение извлечения халькопирита и борнита и резкое падение флотиремости халькозина и ковеллина.

В промышленных условиях действие кислорода, как окислителя, необходимо рассматривать, прежде всего, в связи с его взаимодействием с продуктами износа мельницы, обладающими большой поверхностью и склонностью к окислению. По данным М. А. Эйгелеса [207] поглощение кислорода в мельнице за 5 мин более чем в 5 раз превосходит исходную концентрацию кислорода в воде (табл. 1.5). Процесс окисления оттертого железа может рассматриваться как электрохимическая коррозия, при этом на микроанодных участках железа в растворе выделяются Fe^{2+} . Оставшиеся в металле электроны текут к микрокатодному участку, где образуются ионы OH^- .

Концентрация в жидкой фазе флотационной пульпы определяется разницей между скоростью расхода кислорода на окисление и скоростью поступления кислорода в воду в результате его растворения из газовой фазы. Имеющиеся данные показывают, что в пульпе после измельчения содержание кислорода резко снижено (до десятых долей мг/л), т. е. растворение кислорода происходит более медленно, чем его расход.

Таблица 1.4

Условия селективного разделения сульфидных минералов в присутствии и отсутствии кислорода (по данным Л. А. Глазунова)

Минералы		Окислительно-восстановительный потенциал, В	
флотируемый	депрессируемый	в отсутствии кислорода	в присутствии кислорода
Галенит	Халькопирит	+0,3 ÷ 0,41	—
	Сфалерит	—	+0,13 ÷ 0,20
	Пирит	+0,3 ÷ 0,40	—
Халькопирит	Галенит	—	+0,3 ÷ 0,41
	Пирит	+0,43	—
	Молибденит	—	+0,15 ÷ 0,41
	Сфалерит	—	+0,13 ÷ 0,41
Сфалерит	Галенит	+0,13	—
	Халькопирит	+0,13 ÷ 0,32	—
	Пирит	+0,13 ÷ 0,45	—
	Молибденит	+0,13	—
Пирит	Галенит	—	+0,3 ÷ 0,4
	Халькопирит	—	+0,43
	Молибденит	—	+0,15 ÷ 0,40
	Сфалерит	—	+0,13 ÷ 0,40
Молибденит	Халькопирит	+0,15 ÷ 0,41	—
	Галенит	+0,15	—
	Сфалерит	—	+0,13
	Пирит	+0,15 ÷ 0,40	—

Изучение кислородного режима флотации зырянской руды в промышленных условиях позволяет сделать вывод о том, что полезные сульфидные минералы при измельчении не подвергаются достаточно заметному окислению кислородом, так как он полностью расходуется на окисление продуктов износа мельницы и частично на окисление пирита (рис. 1.5).

По схеме распределения кислорода (рис. 1.5) при работе с принудительной аэрацией можно отметить общее повышение концентрации кислорода в пульпе в цикле на 2—3 мг/л, но это увеличение недостаточно для оптимального взаимодействия с сульфидными минералами. Изучение изменения концентрации кислорода в отдельных камерах машины циклов основной и контрольной цинково-пиритной флотации позволяет отметить, что в процессе флотации концентрация кислорода в пульпе постепенно возрастает (рис. 1.6). Однако это возрастание происходит значительно медленнее, чем в случае применения принудительной аэрации пульпы. Только в пульпе 8-й камеры достигается такая же концентрация кислорода, как в пульпе 1-й камеры при принудительной аэрации.

Оценка целесообразности аэрации пульпы на фабрике производилась также измерением остаточной концентрации ксантогената в пульпе, определяемой спектрофотометрическим методом. Результаты измерений (табл. 1.6) показали, что предварительная аэрация пульпы улучшает взаимодействие минералов с ксантогенатом (остаточная концентрация ксантогената в пульпе снижается).

В настоящее время аэрация пульпы перед флотацией сульфидных полиметаллических руд получила широкое распространение как метод, совершенствующий подготовку пульпы перед флотацией в СССР и за рубежом.

Таблица 1.5

Износ металла при измельчении кварца и образование окислов железа
(по данным М. А. Эйгелеса)

Время измельчения, мин	Количество железа			Расход кислорода, мг		
	в продук- тах из- мельчения, мг/л	в воде, мг/л	всего в пульпе, мг	факти- ческий	необходимый для окисления всего железа до	
					FeO	Fe ₂ O ₃
5	0,57	6,6	87	7	25,1	37
10	0,96	9,9	144	20	41	62
20	1,26	18,9	218	46	62	93
40	1,89	37,1	290	114	83	125

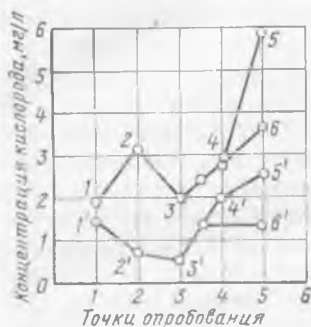


Рис. 1.5

Схема распределения кислорода в цикле цинково-пиритной флотации:

1-5 — с принудительной аэрацией; 1'-5' — без аэрации; 1, 1' — хвосты контрольной медно-свинцовой флотации; 2, 2' — чаш перемешивания; 3, 3' — первая камера основной цинково-пиритной флотации; 4, 4' — хвосты основной цинково-пиритной флотации; 5, 5' — хвосты контрольной цинково-пиритной флотации; 6, 6' — готовый цинковый концентрат

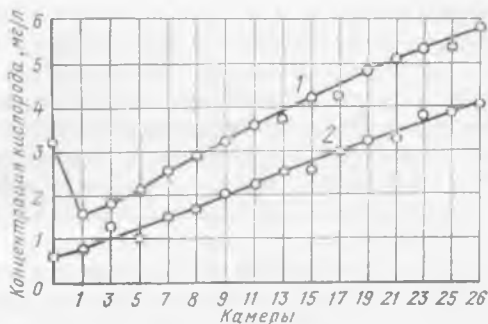


Рис. 1.6

Результаты покамерного определения концентрации кислорода в цикле цинково-пиритной флотации:

1 — с принудительной аэрацией; 2 — без аэрации

В работе [47] указывается, что при предварительной аэрации пульпы в течение 30 мин при флотации колчеданной

Таблица 1.6

Остаточная концентрация ксантогената по точкам процесса

Точки процесса	Остаточная концентрация ксантогената, мг/л		Уменьшение концентрации	
	с аэрацией	без аэрации	мг/л	%
Цинково-пиритная флотация				
Камера:				
4	1,11	2,02	0,91	45,0
9	0,98	1,68	0,70	41,6
11	0,79	1,75	0,96	54,8
14	0,60	1,30	0,70	53,8
Отвалыные хвосты	2,01	3,37	1,36	40,3
Цинковая флотация:				
2	5,7	8,23	2,53	30,7
4	5,5	4,70	1,90	25,6
6	6,4	7,27	1,87	25,7
8	4,9	6,82	1,92	28,1
10	4,8	6,80	2,00	29,4
12	5,0	2,27	2,27	31,3

медно-пирротиновой руды потери меди в хвостах снижаются с 52,3 % (без аэрации) до 10,4 % (табл. 1.7).

При этом было установлено, что ни один из испытанных депрессоров пирротина, таких как известь, цианистый натрий и натрий фосфорнокислый двузамещенный, при различных расходах и сочетаниях, не дает такого эффекта, как предварительная аэрация пульпы, поэтому флотацию проводили без применения депрессоров пирротина. В работе [47] сообщается о необходимости для обеспечения селективности флотации медно-пирротиновой руды предварительной аэрации для повышения окислительно-восстановительного потенциала пульпы с -80 до $+(240 \div 250)$ мВ.

На Золотушинской обогатительной фабрике внедрение предварительной аэрации пульпы в цикле медно-свинцовой флотации обеспечило повышение извлечения свинца на 4,1 % [30]. Повышенное содержание в руде вторичных сульфидов меди (более 6—8 % отн.) приводило к значительным потерям свинца в хвостах медно-свинцовой флотации. Увеличение расхода бутилового ксантогената и пенообразователя ВВ-2 в этой операции при крайне незначительном повышении извлечения свинца вызывало повышение содержания сфалерита и пирита в медно-

Таблица 1.7

Влияние продолжительности аэрации на результаты флотации халькопирита

Наименование продуктов	Время аэрации, мин	Содержание меди, %	Извлечение меди, %	рН пульпы	ОВП, мВ
Концентрат медный	0	9,00	5,4	6,8	—80
Промпродукт		7,00	42,3		
Хвосты		1,32	52,3		
Концентрат медный	10	7,43	2,7	6,4	+180
Промпродукт		10,00	51,3		
Хвосты		1,12	46,0		
Концентрат медный	20	17,30	18,7	6,3	+220
Промпродукт		6,68	61,1		
Хвосты		0,55	20,2		
Концентрат медный	30	12,20	66,2	6,3	+255
Промпродукт		1,76	23,4		
Хвосты		0,37	10,4		
Концентрат медный	40	18,30	42,6	6,55	+240
Промпродукт		3,97	37,0		
Хвосты		0,58	20,4		
Концентрат медный	50	17,70	49,5	6,6	+240
Промпродукт		4,12	31,0		
Хвосты		0,53	19,5		

свинцовом концентрате. Для повышения флотуемости галенита была осуществлена аэрация слива классификатора первой стадии измельчения, который поступал в контактный чан с расчетным временем перемешивания 6—8 мин. Перемешивание осуществлялось воздухом, подаваемым через аэраторы. Время аэрации было выбрано на основе лабораторных исследований по изучению влияния времени аэрирования на результаты первой стадии медно-свинцовой флотации при различном содержании в руде вторичных сульфидов меди. При этом установлено, что при введении аэрации перед первой стадией флотации достаточно высокие результаты можно получить при содержании вторичных сульфидов меди до 15 %.

Таким образом, предварительная аэрация пульпы позволяет расширить диапазон обогащения руд (с содержанием вторичных сульфидов меди с 6—8 % до 12—15 %), получая при этом высокие показатели.

Авторы работы [128] считают, что рассмотрение процессов массопереноса кислорода в системе газ—жидкость—твердая поверхность частиц позволяет наметить пути повышения эффективности предварительной аэрации пульпы. Лимитирующей стадией изучаемого процесса является переход кислорода из газовой фазы в жидкую. Перенос газа в раствор путем молекулярной диффузии описывается уравнением

$$V = \frac{dQ}{d\tau} = -D_L S \frac{dC}{dx}, \quad (1.1)$$

где $V = \frac{dQ}{d\tau}$ — скорость диффузии кислорода в растворе; D_L — коэффициент диффузии газа; S — величина поверхности раздела фаз; $\frac{dC}{dx}$ — градиент концентрации кислорода; x — толщина пленки жидкости на поверхности раствора.

Хотя уравнение (1.1) не учитывает конвективную диффузию газа, связанную с движением жидкости в пограничном слое, оно позволяет сделать вывод, что переход газа в раствор зависит от развитости поверхности раздела газ—жидкость и толщины диффузионного слоя. Чем больше поверхность раздела газ—жидкость и меньше толщина диффузионного пограничного слоя, тем выше скорость массопереноса в раствор, что определяет возможность интенсификации аэрации.

В работе [128] исследовано влияние интенсивности перемешивания на скорость окисления пирита и показано, что увеличение числа оборотов мешалки приводит к увеличению концентрации кислорода в растворе за счет увеличения скорости массопереноса его из газовой фазы в жидкую, вследствие чего возрастает и скорость окисления пирита (рис. 1.7). Исследованиями по аэрации при флотации по разным схемам медно-цинковых руд Учалинского и Сибайского месторождений показано,

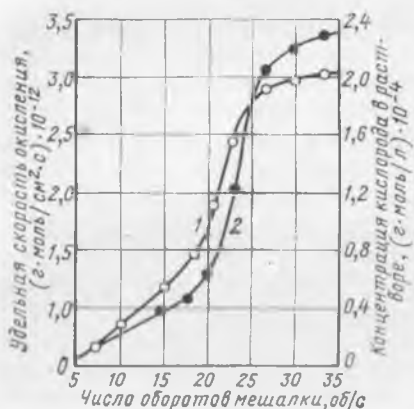


Рис. 1.7

Зависимость удельной скорости окисления пирита 1 и концентрации кислорода в растворе 2 от интенсивности перемешивания ($t=25^\circ\text{C}$, $P=0,21 \text{ кгс/см}^2$, $\text{pH } 12,3$)

что при определенной продолжительности аэрации показатели селекции повышаются за счет уменьшения флотуемости пирита, при этом скорость флотации меди возрастает в 1,5 раза. На основании проведенных исследований Е. А. Вершининым и другими предложен способ аэрации распылением пульпы в воздухе [128], обеспечивающий минимальную толщину пограничного диффузионного слоя.

Исследованиями П. Спира и Ф. Розенблюма [223] установлено, что эффективность действия кислорода на пульпу сульфидных руд возрастает с увеличением количества тонких шламов в пульпе и изменением температуры. Важным фактором является минеральный состав руды, особенно присутствие сульфидов железа. Отмечается, что из всех изученных сульфидов пирротин поглощает значительно больше кислорода, чем остальные. Авторами предлагается контролировать качество ведения флотации сульфидных полиметаллических руд по концентрации кислорода в пульпе либо по степени окисленности сульфидов.

Найденная в каждом конкретном случае оптимальная концентрация кислорода при неизменном реагентном режиме существенно улучшает технологические показатели процесса.

1.2. Газовое кондиционирование угольных пульп

Воздействие газов, в частности кислорода, на процесс флотации угля рассматривалось многими исследователями, но в основном с точки зрения влияния окисления поверхности угольных зерен на показатели процесса [19, 21, 24, 48, 87, 143]. Непосредственно вопросу газового кондиционирования, т. е. предварительному контакту пульпы с газами до подачи реагентов, практически внимания не уделялось. Однако, анализируя

работы по изучению влияния угольных частиц на их последующую флотацию, можно отметить положительные эффекты накислороживания угольных пульп, не отмеченные авторами работ [24, 48].

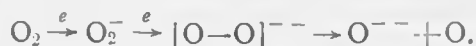
Так, флотация угля шахты «Советская» улучшилась после накислороживания пульпы в течение 30 мин до подачи реагента (декалина) в процесс [24]. Выход концентрата увеличился на 3—4 % при неизменном качестве, а зольность отходов возросла на 10 %.

По данным работы [48], выход концентрата при флотации т кварцельских углей возрастает с увеличением времени барботирования пульпы воздухом (расход 4 л/мин), а количество промпродукта снижается. Зольность концентрата колеблется при этом от 12,5 до 12,9 %, т. е. предварительная обработка угольной пульпы до подачи реагентов в процесс способствует переходу части угольных зерен из промпродуктовой флотации в концентрат, при этом не изменяя значительно зольности пенного продукта.

В предыдущем параграфе показаны возможности повышения эффективности флотации при газовом кондиционировании рудных пульп. Ниже излагаются теоретические предпосылки и технологические следствия при воздействии газов воздуха на процесс флотации угольных шламов.

Форма закрепления наиболее активного в химическом отношении компонента воздуха — кислорода на угольной поверхности зависит от условий протекания процесса взаимодействия. Исследованиями, посвященными изучению механизма окисления углей чистым кислородом и кислородом воздуха, показано, что свежееобнаженная угольная поверхность адсорбирует из воздуха кислород, который затем вступает в химическое взаимодействие с веществом угля, образуя нестойкие соединения пероксидного характера (ROOH). Последние легко распадаются с образованием радикалов RO· и OH·, вступающих в реакцию с валентноненасыщенными молекулами с образованием устойчивых соединений [225].

По В. Н. Касаточкину молекула кислорода, обладая большим сродством к электрону, в процессе окисления угольного вещества восстанавливается по следующей схеме [71]



Вначале образуется связь перекисного типа, затем происходит образование атомарного кислорода.

При низких температурах (15—50 °С) происходит главным образом адсорбция кислорода, процессы окисления протекают слабо. Характерным признаком окисления органической массы угольного вещества является наличие функциональных групп, содержащих кислород, причем согласно работе [19] накопление

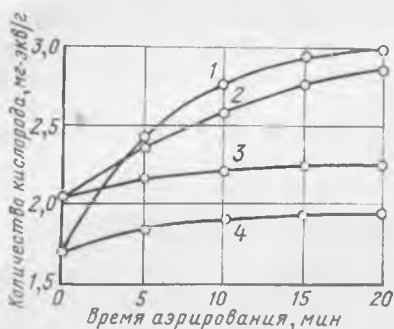
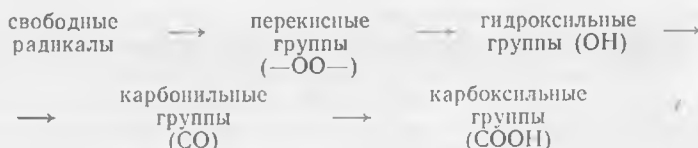


Рис. 1.8
Сорбция кислорода поверхностью угля при обработке пульпы:

1, 4 — уголь ГОФ «Саранская» по Карагандауголь; 2, 3 — уголь ОФ Запорожского КХЗ; 1, 2 — аэрирование пульпы кислородом; 3, 4 — аэрирование пульпы воздухом

функциональных групп происходит в следующей последовательности:



Для количественной оценки адсорбции кислорода на поверхности угольных частиц в условиях предварительной обработки пульпы воздухом или кислородом были использованы иодометрический метод, чувствительный к молекулярному кислороду и дающий суммарное значение перекисных групп и активного кислорода, физически адсорбированного поверхностью угля [93], и метод суммарного определения фенольных и карбоксильных гидроксидов по количеству КОН, израсходованного на нейтрализацию гидроксидов [193].

Результаты измерений (табл. 1.8) подтвердили отсутствие окислительных процессов на поверхности угля в условиях непродолжительной (10—30 мин) обработки пульпы кислородом и низкой температуре проведения экспериментов (18—20°C) [60]. Образование функциональных групп, свидетельствующих об окислительных процессах, не происходит, следовательно, можно предположить физическую адсорбцию кислорода на поверхности угольных частиц при предварительном аэрировании пульпы воздухом или кислородом. Иодометрическое определение кислорода на поверхности угольных частиц показало, что с увеличением времени обработки пульпы кислородом и воздухом количество активного кислорода возрастает (рис. 1.8) [60]. Однако прирост количества адсорбированного кислорода при аэрировании пульпы воздухом в 4—5 раз меньше, чем при воздействии чистого кислорода (табл. 1.9).

Это соотношение пропорционально содержанию кислорода в воздухе. Очевидно, при обработке пульпы воздухом на поверхности угля адсорбируются все газы, входящие в состав

воздуха [209, 210], и изменение поверхностных свойств флотируемых частиц происходит за счет физической адсорбции газов воздуха на поверхности угольных зерен. Это подтверждается равнозначностью результатов, полученных при предварительном аэрировании пульпы воздухом, азотом, кислородом и последующей флотации шламов с использованием этих газов (рис. 1.9).

О влиянии физически сорбированных газов на степень гидратированности поверхности угольных частиц свидетельствуют и результаты исследований с вакуумированием пульпы с целью удаления газов с поверхности и из пор флотируемых частиц. Вакуумирование пульпы в течение 5—10 мин снижает выход концентрата при флотации угля класса 0,08—0,16 мм на 2—3 %, при этом зольность отходов уменьшается на 8—10 % (рис. 1.10).

Таблица 1.8

Количество фенольных и карбоксильных групп на поверхности углей в условиях газового кондиционирования пульпы

Условия	Количество функциональных групп, мг·экв/г						
	Шлам ГОФ «Саранская», класс 0—1 мм	Шлам ОФ Запорожского КХЗ, класс 0—1 мм	Уголь марки К				
			классы, мм				
			0,5—1,0	0,25—0,5	0,16—0,25	0,08—0,16	—0,08
Без обработки пульпы	0,434	0,508	0,107	0,148	0,203	0,340	0,465
Аэрирование пульпы кислородом — 10 мин	0,479	0,512	0,113	0,151	0,196	0,348	0,543

Таблица 1.9

Количество кислорода, адсорбированного угольными частицами при обработке пульпы кислородом и воздухом (шлам ГОФ «Саранская», класс — 1,0 мм)

Газ	Количество адсорбированного кислорода (мг·экв/г) при времени аэрирования, мин			
	5	10	15	20
Кислород	0,70	1,10	1,28	1,30
Воздух	0,14	0,23	0,25	0,28

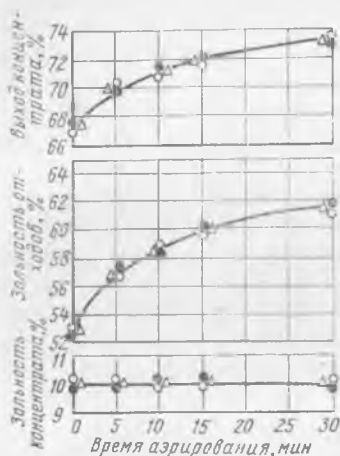


Рис. 1.9

Результаты флотации шламов ГОФ „Саранская“ при предварительной обработке пульпы различными газами:

○ — воздух; Δ — азот; ● — кислород

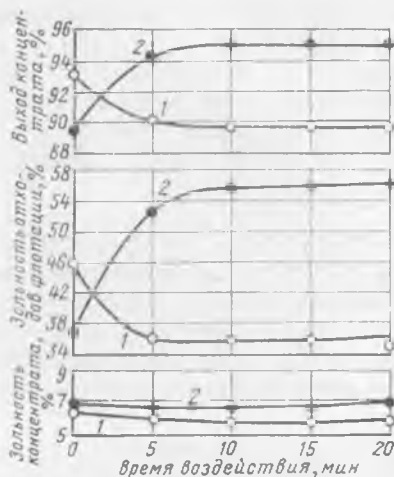


Рис. 1.10

Влияние вакуумирования и аэрирования пульпы на результаты флотации угля марки К:

1 — пульпа, подвергнутая вакуумированию; 2 — аэрирование пульпы, подвергнутой вакуумированию

Определение в тех же условиях активного кислорода на поверхности угольных частиц показало уменьшение его количества с 90,6 до 68,6 мг·экв/г за счет частичного удаления физически сорбированного газа, т. е. десорбция газа приводит к гидрофилизации угольной поверхности и к снижению показателей флотации.

Обработка вакуумированной пульпы воздухом (7,5 л/ч, навеска 150 г) не только восстанавливает гидрофобность поверхности угольных частиц, подвергнутых вакуумированию, но и способствует дополнительной гидрофобизации, приводящей к увеличению выхода концентрата (рис. 1.10, кривая 2). Так, аэрирование пульпы в течение 3 мин перед подачей реагентов в процесс обеспечивает получение таких же технологических показателей, что и при флотации невакуумированной пробы угля. Увеличение времени предварительного аэрирования пульпы приводит к дальнейшему росту выхода концентрата и зольности камерного продукта.

Для прямого определения степени гидратированности угольной поверхности при воздействии газов в работе [60] был использован индикаторный метод А. В. Думанского, основанный на использовании аномальных свойств гидратных оболоч-

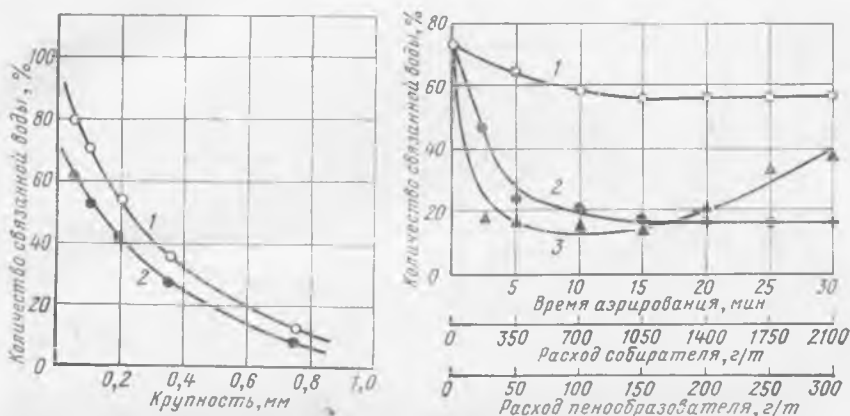


Рис. 1.11

Изменение гидратированности поверхности угля различной крупности при обработке пульпы воздухом 1 и без нее 2

Рис. 1.12

Изменение гидратированности поверхности угля при обработке кислородом 1, отсульфированным керосином 2 и кубовыми остатками производства бутанола 3

чек, в частности, на их пониженной растворяющей способности по сравнению с водой, находящейся в объеме [56].

Аэрирование исходного материала воздухом в течение 10 мин (при расходе 7,5 л/ч) гидрофобизирует угольные частицы всего диапазона крупности, о чем свидетельствует уменьшение количества сольватносвязанной воды, причем гидрофобизация наиболее заметна на тонких классах (рис. 1.11). На рис. 1.12 показано изменение гидратированности поверхности угольных частиц (шлама ГОФ «Саранская») под действием газов и реагентов. Увеличение удельного расхода отсульфированного керосина до 1000 г/т приводит к значительному уменьшению количества связанной воды, т. е. к гидрофобизации поверхности. Дальнейшее увеличение расхода аполярного реагента не изменяет гидратированность поверхности, что связано с избирательным закреплением керосина на гидрофобных участках угольных частиц.

Увеличение расхода гетерополярного реагента приводит вначале к уменьшению количества связанной воды, что свидетельствует о гидрофобизации поверхности угля вследствие ориентированной адсорбции гетерополярных соединений. Однако при удельном расходе кубовых остатков производства бутаноловых спиртов выше 50—100 г/т происходит гидрофилизация поверхности, в связи с образованием на отдельных ее участках полислойных покрытий гетерополярного реагента с обращением полярной части молекул в жидкую фазу.

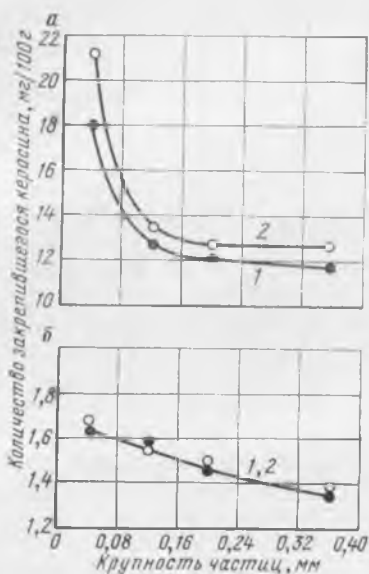


Рис. 1.13

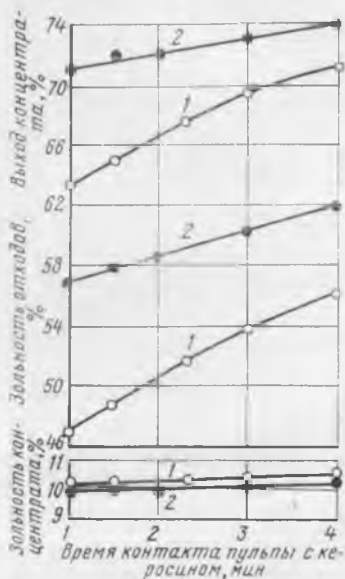
Влияние предварительной обработки пульпы воздухом на адсорбцию керосина частицами угля (а) и породы (б) различной крупности:

1 — без обработки пульпы воздухом; 2 — аэрирование пульпы в течение 10 мин

Рис. 1.14

Влияние предварительного аэрирования и времени контакта собирателя с пульпой на результаты флотации шлама ГОФ „Саранская“:

1 — без аэрирования пульпы; 2 — аэрирование пульпы в течение 10 мин



Обработка угля кислородом путем барботирования (при расходе 7,5 л/ч) обеспечивает снижение количества связанной воды (в интервале обработки до 30 мин), т. е. приводит к гидрофобизации поверхности.

Таблица 1.10

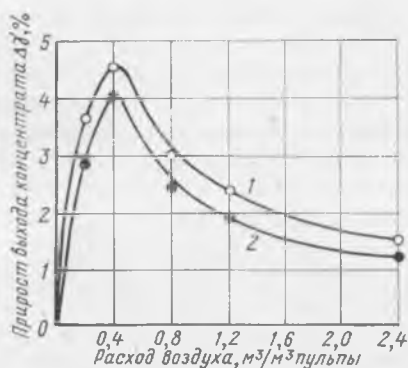
Адсорбция керосина угольными шламами в зависимости от времени обработки пульпы воздухом

Продукты	Адсорбция керосина, мг/100 г				
	Время аэрирования, мин				
	0	5	10	15	30
Шлам ГОФ «Саранская»	12,0	13,7	14,0	14,1	14,1
Шлам ОФ Запорожского КХЗ	18,6	20,7	21,2	21,5	21,8

Рис. 1.15

Влияние расхода воздуха при предварительной обработке пульпы на изменение показателей флотации:

1 — шлам ГОФ «Саранская», 2 — шлам ОФ Запорожского КХЗ



Степень гидратированности поверхности оказывает непосредственное влияние на количество и скорость закрепления аполярных реагентов. Чем гидрофобнее поверхность, тем вероятнее закрепление на ней капель аполярных реагентов. Определение остаточной концентрации сульфированного керосина в жидкой фазе пульпы спектрофотометрическим методом свидетельствует об увеличении на 15—20 % количества керосина, закрепившегося на угольных частицах при проведении предварительной обработки пульпы воздухом (табл. 1.10).

Рост количества керосина, закрепившегося на угольных частицах, в условиях предварительного аэрирования пульпы наблюдается для всех классов крупности угля (рис. 1.13, а). В то же время обработка пульпы воздухом практически не влияет на количество аполярного реагента, закрепившегося на породе (рис. 1.13, б).

Таблица 1.11

Результаты дробной флотации шлама ГОФ «Саранская», %

Время флотации, с	Без обработки воздухом				С предварительной аэрацией пульпы в течение 10 мин			
	Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов	Извлечение горючей массы	Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов	Извлечение горючей массы
10	21,9	8,24	31,40	27,3	23,3	7,81	32,04	29,2
20	35,4	8,80	35,96	43,9	34,8	8,24	36,09	43,4
30	46,3	9,02	41,29	57,2	47,1	8,46	42,37	58,6
40	53,3	8,98	46,17	65,9	59,5	8,33	52,94	74,1
50	60,8	8,85	53,49	75,3	64,8	8,30	59,74	80,7
60	63,8	8,84	57,21	79,0	67,2	8,31	63,46	83,7
70	65,5	8,85	59,57	81,1	68,7	8,33	66,06	85,6
80	66,3	8,89	60,70	81,2	69,9	8,38	68,24	87,1
90	67,0	8,95	61,80	82,9	70,7	8,41	69,78	88,1

Таким образом, механизм действия газов при флотации в условиях предварительного аэрирования пульпы связан с гидрофобизацией поверхности угольных частиц вследствие физической сорбции компонентов воздуха, что приводит к увеличению количества закрепившегося на поверхности частиц аполярного реагента. Изменение гидрофобности поверхности угольных частиц в результате предварительной обработки их газами должно влиять на кинетику кондиционирования пульпы с реагентами и продолжительность флотации.

Влияние аэрирования на время кондиционирования угольной пульпы с аполярными реагентами особенно наглядно прослеживается при капельной подаче керосина в камеру машины (рис. 1.14). Предварительная аэрация пульпы позволяет сократить время контактирования пульпы с аполярным реагентом в 4 раза при получении равнозначных технологических показателей. Изменение показателей флотации во времени при предварительном аэрировании пульпы и без неё показано в табл. 1.11, данные которой свидетельствуют о возможности сокращения времени флотации примерно на 20—30 % при обработке пульпы воздухом до подачи реагентов, при этом оптимальный расход воздуха на аэрирование составляет около 0,4—0,5 м³ на 1 м³ пульпы (рис. 1.15).

Уголь ГОФ «Саранской» п/о Карагандауголь и уголь ОФ Запорожского КХЗ, хотя и относятся к одной марке К, по флотационным свойствам резко отличаются. Высокоминерализованный уголь ГОФ «Саранская» отличается значительным содержанием промежуточных фракций (~18 %) с преобладающей формой взаимосвязи органической и минеральной составляющих в виде мелкодисперсных включений, что в сочетании с большим содержанием тонких классов (~50 % класса менее 0,08 мм) и легко размокаемой глинистой породой позволяет отнести его к труднообогатимым углям. Зольность отходов флотации составляет 65—67 % при зольности концентрата 10 %.

Питание флотации ОФ Запорожского КХЗ содержит около 4 % промежуточных фракций плотностью 1600—1800 кг/м³, что в сочетании с низкой зольностью концентратных фракций (2—4 %) позволяет отнести уголь ОФ Запорожского КХЗ к категории легкообогатимых, хотя содержание класса менее 0,08 мм и составляет 60 %. Зольность отходов флотации колеблется в пределах 76—78 % при зольности концентрата 7,8—8,0 %.

Несмотря на такое различие во флотационных свойствах, предварительная аэрация пульпы обеспечивает повышение эффективности процесса при флотации как угля ГОФ «Саранская», так и шлама ОФ Запорожского КХЗ, при этом оптимальный расход воздуха составляет 0,4—0,5 м³ на 1 м³ пульпы. Это позволяет предположить, что при обработке углей различных месторождений оптимальный расход воздуха на аэрирование будет находиться в указанных пределах [61].

Глава 2

Интенсификация флотации углей реагентами-регуляторами

2.1. Влияние ионного состава жидкой фазы угольных пульп на флотацию

В практике флотации углей применяются два вида реагентов [138]: аполярные соединения, действие которых заключается в повышении гидрофобности поверхности угольных частиц, повышении скорости и прочности прилипания их к пузырькам воздуха, и поверхностно-активные вещества с гетерополярным строением молекул, которые помимо пенообразующих свойств обеспечивают дополнительную гидрофобизацию поверхности угля, повышают дисперсность эмульсий аполярного реагента. Кроме того, гетерополярные реагенты, содержащие спирты, пептизируют тонкие глинистые шламы. При совместном применении аполярных и гетерополярных реагентов процесс флотации протекает наиболее эффективно — обеспечивается максимальная скорость и селективность флотации. Реагенты других типов практически при флотации углей не применялись, хотя еще в 1932—1933 гг. советскими исследователями была открыта возможность флотации углей в растворах неорганических солей без применения органических реагентов, так называемая «соляная» флотация [80]. Интерес к «соляной» флотации возобновился в пятидесятые годы в связи с бурным развитием флотационного обогащения. Многочисленные исследования [55, 73, 74, 76, 80, 97, 194] позволили сформулировать основные положения механизма действия электролитов при «соляной» флотации угля, которые сводятся к следующему.

В. И. Класеном было высказано положение, согласно которому добавление в пульпу минеральных солей изменяет устойчивость гидратных слоев вокруг поверхности зерен, облегчая разрушение этих слоев [80]. Данное положение подтверждается значительной адсорбцией ионов электролитов на угле [76, 80, 194] и изменением электрохимического [74] и электрокинетического потенциалов угля [55, 73, 97] при добавлении электролитов. Изменение электрохимического и электрокинетического потенциалов характеризует изменение состояния двойного электрического слоя у поверхности частиц угля. Уменьшение ζ -потенциала свидетельствует о сжатии диффузной части двойного слоя при введении в систему электролитов. При этом с увеличением концентрации все большее число противоионов попадает в слой Гельмгольца (адсорбционный слой) двойного слоя.

Изменение полного (электродного) потенциала (уменьшение на свежей неокисленной поверхности и увеличение на окисленной поверхности) по данным работы [74], свидетельствует о том, что неорганические соли по отношению к углю являются неиндифферентными электролитами, т. е. имеют в своем составе потенциалопределяющие ионы, способные адсорбироваться на поверхности угля. При этом находящиеся с ними в паре ионы, одноименные с зарядом противоположных, способны сжимать слой Гуи двойного электрического слоя. Прямыми измерениями адсорбции на угле ионов кальция, выполненными с помощью радиоактивного изотопа ^{45}Ca и химическим анализом остаточной концентрации ионов кальция в жидкой фазе, Классен В. И. и др. показали, что при введении хлористого кальция в раствор происходит одноименная обменная адсорбция ионов кальция на угольной и породной поверхности.

Возможность изменения гидрофобности поверхности под действием электролитов, как определяющая причина при флотации солями, подвергается сомнению авторами работ [115, 194] на том основании, что полное сжатие диффузной части двойного электрического слоя происходит при концентрациях электролита порядка 0,1 н. для таких солей, как NaCl и KCl , т. е. значительно меньших оптимальных флотационных концентраций солей, которые равны 1,5—2 %.

По данным М. Г. Ельяшевич [57], при флотации углей сочетанием аполярных реагентов и неорганических солей концентрации последних в пульпе могут составлять 0,1—0,2 %, при этом скорость и эффективность флотации значительно увеличиваются по сравнению с флотацией одним аполярным реагентом. Эти расходы солей соответствуют концентрациям, обеспечивающим ощутимое изменение характеристик двойного электрического слоя. Эти изменения в структуре и энергетическом состоянии гидратных слоев на поверхности природно-гидрофобных минералов обеспечивают в присутствии аполярных реагентов эффективную флотацию.

При флотации одними солями такое уменьшение гидрофильности поверхности угля, связанное только с изменением электрических свойств, недостаточно для обеспечения успешной флотации.

Очевидно, дальнейшая дегидратация поверхности, необходимая для флотации угля одними солями, связана с изменением объемных свойств жидкой фазы. При значительных концентрациях ионы электролитов, гидратируясь, нарушают установившееся равновесие между молекулами воды в объеме раствора и на поверхности угля и тем самым способствуют переходу молекул воды с поверхности в объем, т. е. способствуют дегидратации поверхности [194]. Кроме того, при данных концентрациях значительную роль играют пенообразующие свойства электролитов.

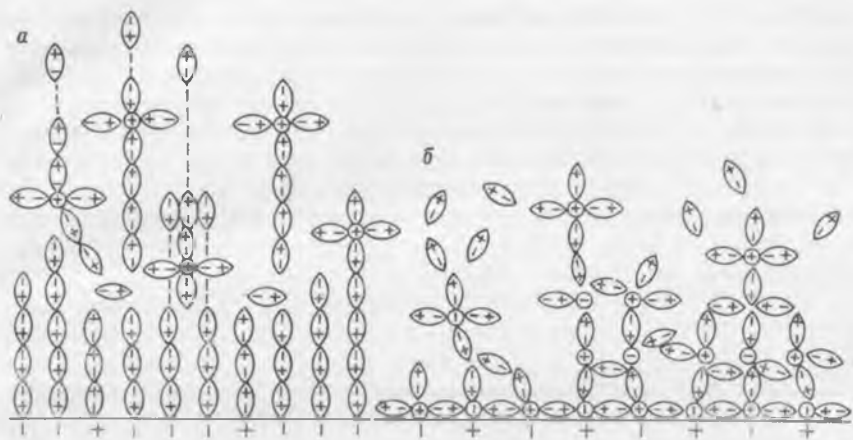


Рис. 2.1

Схематическая картина ориентации молекул воды на минеральной поверхности [172]:

а — образование параллельной ориентации; б — образование антипараллельной ориентации

Г. С. Стрельцин связывает изменение устойчивости гидратных слоев на природно-гидрофильных минералах под воздействием неорганических электролитов с ослаблением взаимодействия молекул воды, расположенных на поверхности частицы, с молекулами воды в объеме [172]. При наличии на поверхности частицы значительного электрического заряда, что соответствует высокому значению ζ - потенциала, происходит поляризация диполей молекул воды и ориентация их одноименными полюсами к поверхностным ионам твердого тела. Большая поляризация односторонне ориентированных диполей воды первого слоя влияет на близлежащие молекулы воды и также ориентирует их односторонне. Такая параллельная ориентация, постепенно ослабевая, распространяется в глубь жидкой фазы, пока не компенсируется тепловым движением. При высоком заряде поверхности в отсутствие органических реагентов на поверхности минералов имеется значительный по толщине гидратный слой односторонне ориентированных молекул воды, которые, благодаря поляризации, сильнее связаны с поверхностью частиц и с молекулами частиц в объеме, чем молекулы воды в объеме друг с другом. По Г. С. Стрельцину, такое состояние поверхности и строения гидратного слоя отвечает гидрофильным свойствам поверхности (рис. 2.1, а).

При нулевом значении ζ -потенциала, т. е. при равенстве положительных и отрицательных зарядов на поверхности минерала, каждый отдельный ион вследствие некомпенсированности заряда сильно гидратирован. В случае, когда на минеральной

поверхности противоположно заряженные ионы компенсируются, гидратирующие их молекулы воды ориентированы противоположными концами диполей, что должно приводить, по мнению автора работы [172], к значительной компенсации их дипольных моментов или непосредственно соседними молекулами, или через дополнительные молекулы воды (рис. 2.1, б). Образование связей между антипараллельно расположенными молекулами воды приводит к ослаблению их взаимодействия с молекулами воды в объеме, что соответствует некоторой гидрофобизации поверхности частиц.

Несмотря на очевидные технологические достоинства процесс «соляной» флотации не нашел практического применения на углеобогатительных фабриках в связи с чрезмерно высоким удельным расходом электролитов. Как показали промышленные испытания «соляной» флотации на ЦОФ «Чумаковская» и «Дзержинская» [57], минимальная концентрация NaCl , Na_2SO_4 и CaCl_2 , обеспечивающая в сочетании с аполярными реагентами увеличение скорости флотации в два раза, составляет 0,1—0,2 %, что при плотности пульпы 200 г/л соответствует удельному расходу 5—10 кг/т шлама. Оптимальная же концентрация электролитов по тем же данным составляет 0,5—1,5 % и 0,8—1,0 % для шламов карагандинских углей по данным работы [166].

Основные исследования по «соляной» флотации относятся ко второй половине пятидесятых и к началу шестидесятых годов, однако в это же время были исследованы и предложены весьма эффективные пенообразователи для флотации угля, содержащие алифатические и ароматические спирты: пенореагент, кубовые остатки от производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза (КОБС), масло X, Т-66. Использование сочетания аполярных и эффективных гетерополярных реагентов обеспечило получение стабильных высоких показателей, при этом удельные расходы гетерополярных реагентов составляют 100—250 г/т, что в 25—50 раз ниже расхода электролитов.

Третья причина весьма тривиальна, но она, на наш взгляд, также сыграла свою роль в сдерживании реализации процесса «соляной» флотации. Как аполярные, так и гетерополярные реагенты поступают на фабрики в готовом виде, использование же электролитов потребовало бы организации на каждой фабрике узла по приготовлению растворов электролитов необходимой концентрации, что связано с дополнительными капитальными затратами и увеличением численности персонала.

Интерес к влиянию солей на процесс флотации углей снова возник в связи с переходом обогатительных фабрик на замкнутые водно-шламовые схемы. Водорастворимые неорганические соли, содержащиеся в ископаемых углях, при замкнутом водообороте повышают концентрацию электролитов в пульпе. Кроме того, использование шахтных вод в качестве технической воды

на фабриках также приводит к значительному увеличению минерализации вод фабрик. В качестве примера приведем характеристики ионного состава моечных вод ГОФ «Анжерская» производственного объединения «Кузбассуголь» и фабрик производственного объединения «Карагандауголь». Из данных, приведенных в табл. 2.1 и 2.2, видно, что на фабриках происходит значительное выщелачивание минеральных солей.

Таблица 2.1

Характеристика ионного состава моечных вод ГОФ «Анжерская» [204]

Вода	рН	Общая минерализация, мг/л	Ионы, мг/л					
			Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺ и Fe ³⁺	Na ⁺ и K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Речная	7,10	380,0	64,02	72,5	0,61	57,41	70,64	137,12
Шахтная (техническая)	8,00	2483,0	111,71	170,2	0,74	430,87	261,75	1000,18
Оборотная	8,54	3268,0	127,77	190,0	0,75	516,63	374,41	1152,14
Хвосты флотации	8,48	3260,0	120,81	194,0	0,74	491,18	343,51	1104,72

Таблица 2.2

Минерализация оборотных вод фабрик Карагандинского бассейна [50]

Показатели	ЦОФ «Карагандинская»	ГОФ «Сарапская»	ГОФ им. 50-летия Октябрьской революции	ГОФ шахты им. Костенко
рН	8,2	7,6	8,4	8,9
Общая минерализация, мг/л	3363	2595	5280	4805
Содержание ионов, мг/л				
Na ⁺ +K ⁺	1059	650	1505	1763
Ca ²⁺	249	149	239	35
Mg ²⁺	114	52	89	15
Cl ⁻	1031	437	1583	1785
SO ₄ ²⁻	1581	1224	1722	762
HCO ₃ ⁻	360	134	256	671
CO ₃ ²⁻	—	—	—	72
Окисляемость, мг O ₂ /л	4,4	5,16	3,84	12,64
Жесткость, мг-экв/л:				
общая	21,82	11,73	19,28	2,96
карбонатная	5,9	2,20	4,2	2,96

Исследования ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы с имитацией замкнутого водно-шламового цикла в лабораторных условиях на угле ГОФ «Саранская» [82] показали, что за четыре оборотных цикла воды содержание сульфат-ионов в ней возрастает в 13 раз, концентрация ионов щелочных металлов увеличивается в 5 раз. Менее заметно меняется концентрация ионов кальция и хлора (табл. 2.3).

Подобные результаты получены А. А. Данчиной [51, 52].

Общее содержание солей в оборотных водах при замыкании водно-шламовых схем даже для таких высокоминерализованных углей, как угли Карагандинского бассейна, на порядок ниже, чем количество электролитов, необходимое для осуществления «соляной» флотации. Это обстоятельство выдвинуло перед исследователями задачу изучения влияния ионного состава жидкой фазы пульпы на процесс флотации угля при концентрациях ионов неорганических солей на один-два порядка ниже концентрации электролитов при «соляной» флотации.

Исследования показали, что увеличение общей минерализации воды приводит к таким же технологическим эффектам, как и введение электролитов в процесс — значительно повышается выход концентрата и зольность отходов, но при этом растет и зольность концентрата (рис. 2.2). Кроме того, увеличение минерализации воды выше 5—6 г/л вызывает запенивание [52].

При этом влияние индивидуальных ионов неоднозначно. По данным В. И. Тюрниковой, В. В. Коворовой и В. С. Никитиной, накопление хлоридов и сульфатов натрия оказывает положительное воздействие на флотацию шлама ГОФ «Саранская» [182], увеличивается выход концентрата при некотором снижении его зольности (рис. 2.3). Влияние солей, содержащих в своем составе катион кальция, сложнее. До определенной концентрации введение таких электролитов в процесс обеспечивает

Таблица 2.3

Изменение ионного состава воды при замыкании водно-шламового цикла в лабораторных условиях

Растворы	Жесткость, мг-экв/л	Ионы, мг/л					Окисляемость, мг O ₂ /л
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ и Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Исходная вода	5,51	68,5	26,1	48,7	109,1	60,0	3,68
Фильтрат цикла:							
I	7,92	119,8	23,6	90,5	255,0	76,8	3,89
II	8,86	142,1	19,1	133,3	396,3	91,9	4,37
III	10,40	183,0	15,0	212,0	593,8	115,0	4,44
IV	11,07	197,6	13,3	256,8	1387,2	155,0	6,55

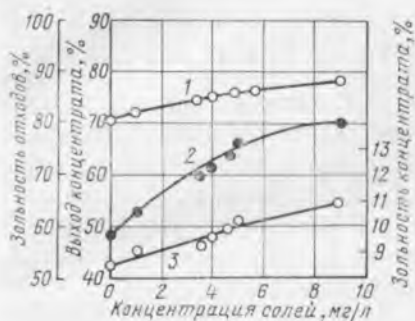


Рис. 2.2

Влияние общей минерализации воды на флотацию шлама [52]:

1 — выход концентрата; 2 — зольность отходов; 3 — зольность концентрата

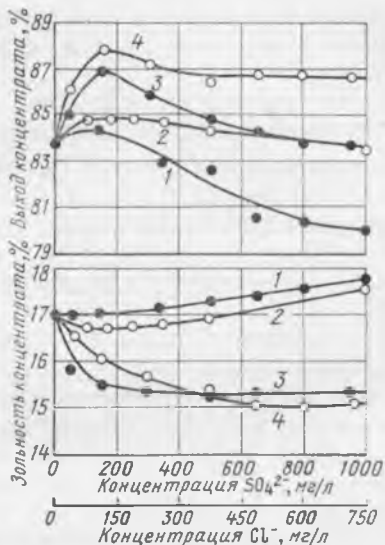
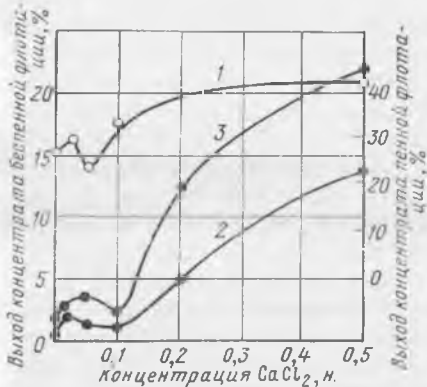


Рис. 2.3

Влияние индивидуальных ионов на процесс флотации:

1 — CaCl₂; 2 — NaCl; 3 — CaSO₄; 4 — Na₂SO₄

Рис. 2.4

Результаты флотации антрацита в зависимости от концентрации хлористого кальция [97]:

1 — беспенная флотация «окисленного» антрацита; 2 — пенная флотация «окисленного» антрацита; 3 — пенная флотация «неокисленного» антрацита

повышение эффективности флотации — увеличивается выход концентрата и снижается его зольность. С дальнейшим ростом концентрации CaSO₄ и CaCl₂ наблюдается стабилизация зольности концентрата на постоянном уровне и уменьшение его выхода (рис. 2.3, кривые 1, 3). Ход кривых 1 и 3 на рис. 2.3 полностью идентичен начальным участкам зависимостей, полученных Я. Т. Лясковским и В. И. Классеном при «соляной» флотации хлористым кальцием антрацита (рис. 2.4). Вслед за увеличением флотуемости антрацита при введении хлористого кальция при концентрации его около 0,05 н. наблюдается резкое уменьшение выхода концентрата как при пенной, так и при беспенной флотации, и только с концентрации 0,1 н. начинается постоянный рост выхода концентрата. Изменение флотуемости при концентрациях соли до 0,1 н. может быть связано с изменением поверхностных свойств угля, увеличение

выхода концентрата с дальнейшим ростом концентрации CaCl_2 объясняется изменением структуры и свойств жидкой фазы пульпы.

На основании данных рис. 2.3 можно сделать вывод о противоположном действии на флотлируемость угольного шлама анионов Cl^- и SO_4^{2-} и катионов Ca^{2+} в исследованных концентрациях. При этом отрицательное действие катионов Ca^{2+} проявляется в зависимости от флотационной активности анионов. Согласно работе [194], анионы по флотационной активности располагаются в следующий ряд:



что полностью совпадает с результатами флотации, приведенными на рис. 2.3. Отрицательное действие катионов кальция при повышенных концентрациях более заметно в случае хлористого кальция, чем при введении в пульпу сернокислого кальция.

В. И. Классен и другие связывают отрицательное действие повышенных количеств хлористого кальция на флотацию с активацией флотации породы в результате одноименной обменной адсорбции катионов кальция и, как следствие, гидрофобизацией поверхности породы (табл. 2.4).

Данные табл. 2.4, полученные с использованием радиоактивного изотопа ^{45}Ca , показывают, что адсорбция ионов кальция на породе в 2—3,5 выше, чем на угле, причем с ростом концентрации хлористого кальция это соотношение увеличивается. Прочность закрепления кальция на породе значительно выше, чем на угле. После трехкратной промывки дистиллированной водой на угле практически не остается ионов кальция, что свидетельствует о физической адсорбции, тогда как на породе всегда остается определенное неотмываемое количество ионов

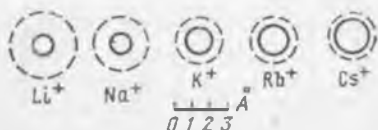
Таблица 2.4

Поглощение ионов кальция углем и породой [55]

Концентрация, CaCl_2 , %	Поглощение ионов кальция, мг/г		Количество ионов кальция, оставшееся на поверхности после однократной отмывки водой, %	
	углем	породой	на угле	на породе
0,05	0,34	0,72	80	85
0,10	0,43	1,29	75	90
0,50	0,55	1,34	55	90
1,00	0,59	1,61	55	90
2,00	0,80	2,70	45	75

Рис. 2.5

Соотношение между истинными радиусами одновалентных катионов и их радиусами в гидратированном состоянии [33]



кальция. Адсорбция ионов кальция на породе снижает ее отрицательный потенциал, повышает степень гидрофобности и тем самым способствует повышению флотоактивности. Однако механизм действия ионов кальция при флотации не ограничивается только воздействием на минеральную часть угольного шлама.

По данным работы [74], катионы по степени их действия на электрические свойства угольной поверхности располагаются в ряд



При выщелачивании минеральной части шлама в пульпе образуются в основном катионы натрия, калия, магния и кальция и в значительно меньшей степени железа.

При условии равенства концентраций способность адсорбироваться в двойном электрическом слое определяется валентностью и радиусом ионов. Радиус иона определяет его поляризуемость и гидратированность. Гидратация ионов увеличивается с уменьшением истинного радиуса иона.

Схема гидратации одновалентных катионов приведена на рис. 2.5, где сплошные линии обозначают границу самого иона, а пунктирные — границу его гидратной оболочки [33]. Повышение гидратированности иона уменьшает электростатическое взаимодействие между ионами и поверхностью твердой фазы. Поляризуемость ионов увеличивается с увеличением размеров иона, поэтому ионы с большим радиусом вследствие возникновения дополнительных адсорбционных сил между индуцированным диполем и твердой фазой должны более эффективно способствовать изменению характеристик двойного электрического слоя.

Поскольку адсорбция ионов в двойном электрическом слое определяется в основном электростатическими силами, способность противоионов изменять ζ -потенциал должна быстро возрастать с ростом валентности ионов. Возрастание способности противоиона снижать ζ -потенциал с ростом его валентности видно из следующих данных [33]

валентность противоионов	IV	III	II	I
C	1	10--20	60--100	500--1000

где C — относительная концентрация противоиона, необходимая для снижения электрокинетического потенциала до одного и того же значения. Ионы кальция и натрия имеют примерно

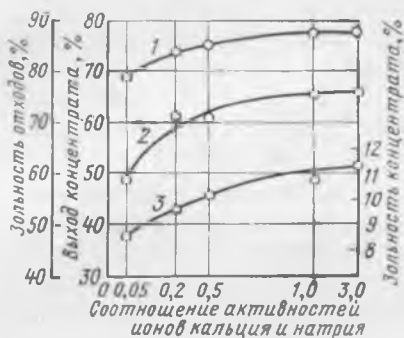


Рис. 2.6

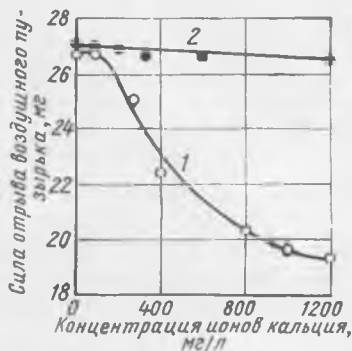
Влияние соотношения активностей ионов кальция и натрия на показатели флотации [52]:

1 — выход концентрата; 2 — зольность отходов; 3 — зольность концентрата

Рис. 2.7

Влияние ионов кальция на прочность закрепления воздушного пузырька на угольной частице:

1 — без соды; 2 — в присутствии соды



одинаковый ионный радиус, поэтому с учетом их валентности одинаковая адсорбционная активность может быть достигнута при концентрации ионов натрия на порядок выше концентрации кальция.

Радиусы ионов, образующихся во флотационной пульпе

Ионы . . .	H^+	Na^+	K^+	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{3+}	H_2O	OH^-	Cl^-	SO_4^{2-}
Радиус, A°	1,54	0,98	1,33	0,83	0,78	1,06	0,67	1,38	1,33	1,81	2,95

А. А. Данчиной [52] получены данные по влиянию соотношения активностей ионов кальция и натрия на флотацию шлама (рис. 2.6).

Соотношение активностей

$$R = \frac{a_{\text{Ca}}}{a_{\text{Na}}} = \frac{f_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{Ca}}}{f_{\text{Na}} \cdot C_{\text{Na}}}$$

где a — активность указанных ионов; f — коэффициент активности; C — концентрация, менялось от 0,05 до 3 при неизменной общей минерализации. С ростом соотношения активностей наряду с увеличением выхода концентрата и зольности отходов значительно с 8,8 до 11,4 % возрастает зольность концентрата. Для условий фабрик Карагандинского бассейна для получения кондиционных концентратов (с зольностью не более 10 %)

соотношение активностей ионов кальция и натрия в жидкой фазе флотационной пульпы не должно превышать 0,5.

Ионы кальция закрепляются на угольной поверхности (см. табл. 2.4) и, по мнению авторов работы [10], в отличие от породной поверхности закрепление кальция на поверхности угля происходит за счет физической адсорбции. Результаты исследований, выполненных В. И. Тюрниковой, В. В. Коворовой и В. С. Никитиной подтверждают это положение (табл. 2.5).

Взаимодействие ионов кальция с поверхностью угольных частиц определяли путем обработки угля раствором, содержащим ионы кальция, с последующей отмывкой этих ионов дистиллированной водой. Количество ионов кальция в жидкой фазе контролировали титрованием (0,1 н. раствором трилона Б в присутствии мурексида). При обработке навески угля ($T:Ж = 1:10$) раствором сернокислого кальция концентрация ионов кальция уменьшается на 40 мг/л, что свидетельствует об адсорбции кальция на угольной поверхности. При обработке такой же навески дистиллированной водой в течение 10 мин происходит переход ионов кальция с поверхности угля в водную фазу (14 мг/л). Если же на поверхность угля вначале воздействовать раствором сернокислого кальция, а затем дистиллированной водой, то за 2 мин в жидкую фазу переходит весь кальций, адсорбированный угольной поверхностью, а с увеличением времени контакта — и ионы кальция, находившиеся в минеральной части угля в виде водорастворимых солей. Таким образом, обработка угля раствором, содержащим ионы кальция, с последующей отмывкой полностью подтвердила мнение В. И. Класена о физическом характере адсорбции ионов кальция на угольной поверхности.

Влияние адсорбированного кальция на гидратированность поверхности проверялась по силе отрыва воздушного пузырька от угольной частицы на приборе «Сигма» [83]. Увеличение концентрации ионов кальция в водной фазе вызывает уменьшение прочности закрепления пузырька воздуха на частице угля

Таблица 2.5

Кинетика десорбции ионов кальция с поверхности угля [83]

Условия	Раст- вор CaSO ₄	Уголь + Н ₂ O (дистил.) Перемешивание 10 мин.	Уголь + рас- твор CaSO ₄	Время отмывки угля, обработанного раствором CaSO ₄ , мин				
				1	2	5	8	10
Концентрация ионов кальция, мг/л	440	14	400	28	40	48	53	55

(рис. 2.7, кривая 1), что может быть связано с адсорбцией катионов кальция на угольной поверхности. Так как величина заряда ионов кальция большая, то с ростом величины адсорбции может происходить перезарядка поверхности при сравнительно невысоких концентрациях ионов кальция в пульпе и, как следствие, гидрофобизация поверхности угля.

Исследования оборотных вод углеобогатительных фабрик (см. табл. 2.1 и 2.2) свидетельствуют о значительном накоплении в них ионов кальция, вызывающем необходимость нейтрализации негативного влияния водорастворимого кальция на процесс флотации. Применительно к фабрикам Карагандинского бассейна, где хлориды и сульфаты кальция обуславливают в основном некарбонатную жесткость воды, устранение избытка ионов кальция в растворе может быть достигнуто введением в процесс соды.

При введении соды образуется нерастворимый CaCO_3 и ионы кальция выводятся из водной фазы, при этом анионы SO_4^{2-} и Cl^- , положительно влияющие на процесс, остаются в жидкой фазе



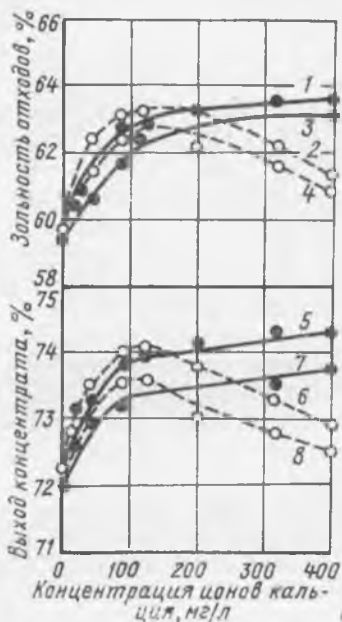
На рис. 2.7 (кривая 2) показано изменение силы отрыва пузырька воздуха от угольных частиц при введении в раствор, содержащий ионы кальция, соды в стехиометрическом соотношении с ионами кальция. Прочность закрепления при этом значительно возрастает и практически достигает значения, соответствующего отсутствию ионов кальция в жидкой фазе.

Результаты флотации угольного шлама ГОФ «Саранская» в присутствии солей CaSO_4 и CaCl_2 с добавками соды и без нее показаны на рис. 2.8. При увеличении концентрации ионов кальция до 100 мг/л выход концентрата и зольность отходов возрастают по сравнению с флотацией в дистиллированной воде. При этом в присутствии сернокислого кальция этот прирост более значителен по сравнению с солянокислым кальцием, что свидетельствует о большей флотационной эффективности анионов SO_4^{2-} . При дальнейшем увеличении концентрации ионов кальция показатели процесса начинают снижаться. При введении в процесс соды в стехиометрическом соотношении с ионами кальция происходит постепенный рост выхода концентрата и зольности отходов. Однако в интервале концентраций ионов кальция до 100 мг/л показатели процесса ниже, чем в отсутствии соды. При введении соды в стехиометрическом соотношении с ионами кальция происходит полный вывод последних из

Рис. 2.8

Влияние регулирования ионного состава пульпы на показатели флотации:

1, 2 — зольность отходов флотации для сернокислого кальция (1 — с содой; 2 — без соды); 3, 4 — зольность отходов флотации для сернокислого кальция (3 — с содой; 4 — без соды); 5, 6 — выход концентрата для сернокислого кальция (5 — с содой; 6 — без соды); 7, 8 — выход концентрата для сернокислого кальция (7 — с содой; 8 — без соды)



жидкой фазы пульпы, поэтому можно сделать вывод, что присутствие ионов кальция в угольной пульпе в малых количествах благоприятно влияет на флотацию шлама. К тому же выводу приходят авторы работы [205], показавшие применительно к шламам ЦОФ «Карагандинская» производственного объединения «Карагандауголь», что введение хлоридов кальция и алюминия во флотационную пульпу в количестве от 0,72 до 7,2 мг/л в естественной (рН8,3) и слабокислой среде (рН6,5) способствует снижению зольности концентрата на 0,2—0,9% при некотором повышении зольности отходов. Авторы связывают это с изменением электрических свойств поверхности глинистых частиц в результате обменной катионной адсорбции при введении в пульпу хлоридов кальция и алюминия, что вызывает коагуляцию глинистых частиц. При регулировании ионного состава пульпы необходимо вводить такое количество соды, которое требуется для выведения из жидкой фазы избыточного содержания ионов кальция, присутствующих в пульпе при концентрациях свыше 100 мг/л.

Расчет количества соды, необходимого для вывода в осадок избыточного количества ионов кальция, осуществляется по формуле

$$Q = 2,65 (a - 100),$$

где Q — необходимое количество соды, мг/л; a — концентрация ионов кальция в жидкой фазе пульпы, мг/л; 2,65 — коэффициент, учитывающий стехиометрическое соотношение кальция и соды.

Введение соды интенсифицирует процесс флотации, о чем свидетельствуют результаты флотационных опытов с порционным съемом пены (табл. 2.6).

Флотация угольного шлама в воде с пониженным содержанием ионов кальция (100 мг/л) протекает значительно быстрее, чем в воде, содержащей 200 мг/л кальция, и при этом обеспечиваются более высокие технологические показатели, выход концентрата увеличивается на 4,5 %, зольность отходов — на 8 % при весьма незначительном росте зольности концентрата.

Особенно заметно положительное влияние от введения соды при малых расходах реагентов, в частности гетерополярного реагента — кубовых остатков от производства бутиловых спиртов (КОБС) (рис. 2.9). При расходе КОБС 4 г/м³ выход концентрата увеличивается на 16 %, а зольность отходов — на 18 %. При увеличении расхода КОБС положительное действие от введения соды становится менее заметным, однако optimum флотации при подаче соды в процесс достигается при значительно меньших расходах пенообразователя (8 г/м³), тогда как в отсутствие соды для достижения равнозначных показателей необходимая концентрация КОБС составляет 12 г/м³. Следовательно, вывод избытка катионов кальция из жидкой фазы пульпы способствует снижению расхода пенообразователя [81].

В табл. 2.7 представлены результаты промышленной апробации регулирования содержания ионов кальция во флотационной пульпе на ОФ шахты им. 50-летия Октябрьской революции производственного объединения «Каргандауголь».

Таблица 2.6

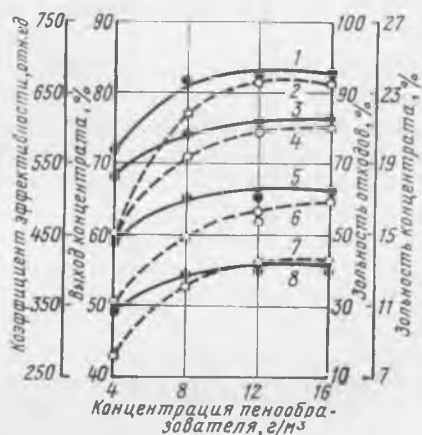
Влияние количества ионов кальция в пульпе на кинетику флотации угольного шлама
(расход керосина 1000 г/т, расход пенообразователя КОБС — 8 мг/л, плотность 100 г/л)

Концентрация ионов кальция, мг/л	Показатели	Время флотации, с						
		20	40	60	80	100	120	140
200	Выход концентрата, %	52,35	66,94	72,45	76,76	78,91	79,91	80,51
	Зольность, %:							
	концентрата	10,88	11,78	12,07	12,35	13,00	13,29	13,38
	отходов	41,79	53,60	61,19	69,37	72,84	74,59	76,14
100 — после введения соды	Выход концентрата, %	61,36	75,99	84,20	84,82	85,03	—	—
	Зольность, %:							
	концентрата	12,59	13,12	13,48	13,69	13,72	—	—
	отходов	42,97	65,54	82,15	83,79	84,60	—	—

Рис. 2.9

Изменение показателей флотации при регулировании ионного состава пульпы при разных расходах пенообразователя

1, 2 — выход концентрата; 3, 4 — зольность отходов; 5, 6 — коэффициент эффективности; 7, 8 — зольность концентрата; 2, 4, 6, 7 — концентрация ионов кальция 200 мг/л; 1, 3, 5, 8 — концентрация ионов кальция снижена до 100 мг/л введением соды. Расход собирателя 1050 г/т



Введение соды в питание флотации для вывода из жидкой фазы пульпы избыточного содержания солей жесткости (более 100 мг/л кальция) позволило при одинаковом расходе реагентов повысить выход концентрата на 4,3 % при снижении его зольности на 0,1 %. При этом содержание ионов кальция в питании флотации снизилось с 168 до 98 мг/л.

Аспекты влияния «неизбежных» ионов, образующихся во флотационной пульпе при контакте ископаемых углей с жидкой фазой, на процесс флотации рассмотрены применительно в основном к шламам Карагандинского бассейна, отличающимся высокой степенью минерализации. Для углей других бассейнов соотношение ионов, образующихся в жидкой фазе пульпы и, следовательно, степень их влияния на процесс будут иными. Однако общие закономерности, разобранные в этом разделе, сохранят свое значение и могут быть полезны при оценке влияния «неизбежных» ионов на показатели процесса применительно к углям других бассейнов.

Таблица 2.7

Результаты промышленных испытаний метода регулирования ионного состава пульпы

Продукты флотации	Без регулирования ионного состава. Расход керосина 1500 г/т, пенореагента — 100 г/т				С введением соды 50 г/м³. Расход керосина 1500 г/т, пенореагента — 100 г/т			
	Выход, %	Зольность, %	Общая жесткость, мг-экв/л	Содержание ионов кальция, мг/л	Выход, %	Зольность, %	Общая жесткость, мг-экв/л	Содержание ионов кальция, мг/л
Питание	100,0	22,7	13,4	168	100,0	22,4	9,6	98
Концентрат	71,2	11,0	12,8	160	75,5	10,9	10,4	108
Отходы	28,8	51,6	16,7	208	24,5	57,9	12,2	134

2.2. Органические реагенты-регуляторы

Непрерывный рост потребления народным хозяйством страны различных типов углей приводит к вовлечению в разработку углей практически всего ряда метаморфизма, углей с повышенным содержанием золы и серы, в той или иной степени окисленных, т. е. относящихся к категории труднообогащаемых. Их поверхность обладает повышенной склонностью к гидратации, а сопутствующие породы часто легко размокают, что приводит к значительным потерям горючей массы с отходами при одновременном снижении качества продуктов обогащения.

Проблеме повышения избирательности флотации углей и уменьшению влияния тонких классов посвящены работы многих исследователей. Изучено влияние на процесс флотации различных органических и неорганических веществ, образующих в воде истинные растворы и коллоиды [23, 25, 34, 57, 58, 68, 69, 114, 135, 197].

Действие органических коллоидов при флотации углей, таких как танин, декстрин, крахмал и сульфит-целлюлозный щелок, было обобщено В. И. Классеном в работе [80]. Однако после ее выхода появился целый ряд исследований [29, 34, 68, 69, 114], в результате которых расширились как номенклатура органических реагентов-регуляторов, так и представления о механизме их действия.

Общим для всех исследованных органических веществ является значительное подавление флотации угля при расходах выше 20—30 г/т (рис. 2.10), что может быть связано с гидрофилизацией поверхности угля при адсорбции на ней высокомолекулярных органических полимеров и коллоидов. На рис. 2.11 приведены результаты сорбции карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), меченой изотопом ^{14}C на угле шахты «Шешкинград». Опыты показали, что наряду с активной адсорбцией КМЦ на породе, с увеличением расхода реагента происходит значительное поглощение КМЦ углем [34]. Д. С. Емельянов, В. М. Назаренко и В. А. Кремер [58] установили, что депрессия флотиремости угля органическими коллоидами происходит сильнее, если взаимодействие их с поверхностью угля осуществляется до подачи в пульпу аполярных реагентов, т. е. органические реагенты-регуляторы препятствуют закреплению собирателей на поверхности угля, что может быть отнесено за счет гидрофилизации поверхности. В случае предварительной обработки угля собирателем депрессирующее действие органических коллоидов проявляется в значительно меньшей степени. Очевидно, в этом случае они могут закрепляться только на свободных от собирателя участках поверхности.

При малых концентрациях органических реагентов регуляторов происходит преимущественно депрессия породы и в некоторых случаях активация флотации угольных частиц. Харак-

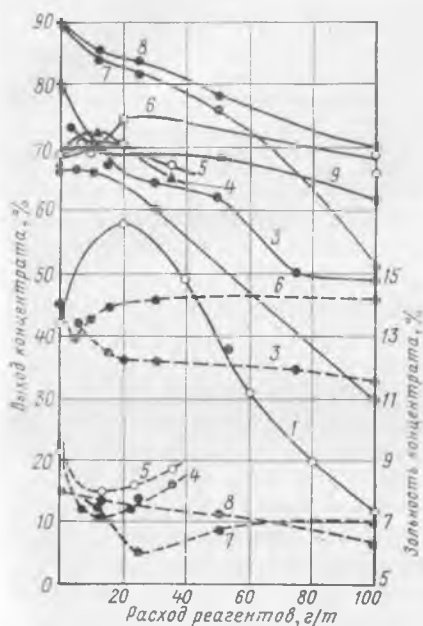


Рис. 2.11

Сорбция КМЦ на угле 1 и порода 2 [34]

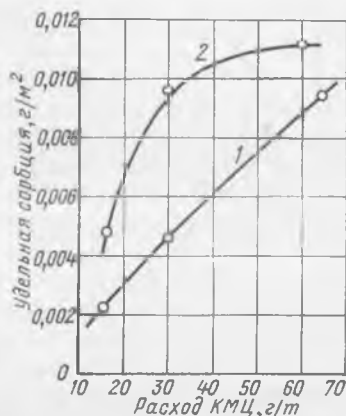


Рис. 2.10

Влияние различных органических высокомолекулярных соединений на флотацию по данным разных исследователей (сплошные линии — выход концентрата; пунктирные — зольность концентрата):

1 — сульфит-целлюлозный щелок-шлам — 0,1 мм [135]; 2 — карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — уголь ЦОФ «Новокодратьевская» [34]; 3 — котласская барда — шлам ЦОФ «Ткварчельская» [23]; 4 — конденсированная сульфитспиртовая барда — шлам ГОФ «Красногорская» [69]; 5 — ПФЛК — полифенольный лесохимический стабилизатор — шлам ГОФ «Красногорская» [69]; 6 — карбоксиметилцеллюлоза — уголь ЦОФ «Новоузловская» [34]; 7 — крахмал — уголь марки ПС (до подачи собирателя) [58]; 8 — крахмал — уголь марки ПС (после подачи собирателя) [58]; 9 — желатина — уголь марки ПС (после подачи собирателя) [58]

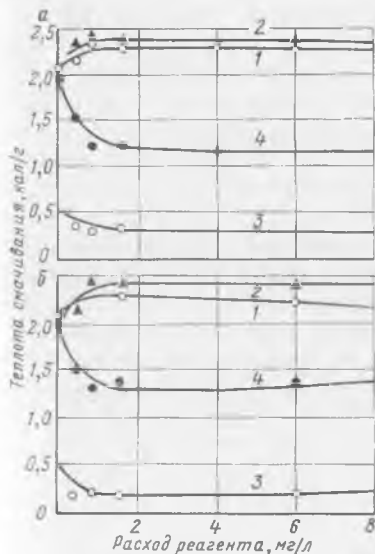


Рис. 2.12

Влияние реагентов-регуляторов КМЦ (а) и конденсированной сульфитспиртовой барды (КССБ) (б) на теплоту смачивания породы и угля [69]:

1, 2 — порода соответственно шахт «Красногорская» и «Байдаевская-Северная» № 2; 3, 4 — уголь соответственно шахт Красногорская и «Байдаевская-Северная» № 2

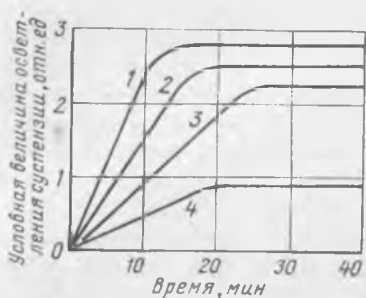


Рис. 2.13

Влияние расхода конденсированной сульфитспиртовой барды на агрегативную устойчивость породной суспензии [69]:

1 — без добавки реагента; 2, 3, 4 — расход КССБ соответственно 0,8; 2,0 и 10,0 мг/л

терно, что неионогенные полимеры (крахмал, декстрин, танин) в той или иной степени подавляют флотацию при любых концентрациях. При малых расходах этих реагентов сравнительно незначительное уменьшение извлечения горючей массы сопровождается существенным уменьшением зольности концентрата.

Анионные полимеры (КМЦ, различные модификации сульфит-целлюлозного щелока) при малых концентрациях наряду с депрессией породы активируют флотацию угольных частиц. На рис. 2.12 показано изменение теплоты смачивания породы и угля под действием анионных органических полимеров. До определенного предела концентраций (0,8—1,0 мг/л) КМЦ и сульфитспиртовая барда гидрофилизуют глинистую породу и гидрофобизируют поверхность угля.

Эти данные совпадают с исследованиями М. Е. Оффенгенден [135] по изучению влияния сульфит-целлюлозного щелока на закрепление пузырька воздуха на угле и породе, которые показали, что сульфит-целлюлозный щелок при малых концентрациях (1—5 мг/л) не изменяет прочности прилипания пузырька к чистому углю, а чистую породу подавляет уже при концентрации 1 мг/л. С дальнейшим ростом концентрации прочность закрепления пузырька на угле уменьшается и при концентрации 68 мг/л закрепления пузырька на угле не происходит.

Другой стороной механизма действия органических реагентов-регуляторов является их пептизирующее действие на породу при малых расходах. Авторами работы [69] с помощью фотометрического метода исследована кинетика оседания частиц тонких шламов породы при обработке суспензии высокомолекулярными органическими соединениями КМЦ, КССБ (котлаская сульфитспиртовая барда). На рис. 2.13 показано изменение агрегативного состояния породы в зависимости от времени оседания и расхода КССБ. Зависимости, характеризующие процесс оседания породы под воздействием КМЦ, имеют аналогичный характер. Обработка породы регуляторами приводит к ее пептизации.

Действие органических реагентов-регуляторов на поверхность частиц угля и породы отличается при малых расходах известной избирательностью, что может быть использовано для повышения селективности процесса флотации углей.

2.3. Действие сернистого натрия при флотации углей

В параграфе 2.1 настоящей главы уже рассматривались некоторые аспекты влияния неорганических солей на процесс флотации углей. Однако эти вопросы относились или к «соляной» флотации, т. е. к значительным концентрациям электролитов во флотационной пульпе, или к действию «неизбежных» ионов, присутствующих в жидкой фазе пульпы.

На примере органических высокомолекулярных реагентов-регуляторов показано, что целенаправленное воздействие на флотационную пульпу до подачи в нее основных флотационных реагентов (собирателя и пенообразователя), обеспечивающее изменение гидратированности поверхности и агрегативного состояния суспензии, может в значительной степени повысить селективность процесса.

Значительный интерес в этом отношении представляют и неорганические соединения, введение которых в пульпу в сравнительно малых концентрациях, может изменять флотационные свойства угольных и минеральных частиц в желаемом направлении.

И. Р. Калачева исследовала влияние неорганических электролитов на агрегативное состояние породугольных суспензий. По ее данным [66] неорганические соединения в зависимости от их концентрации во флотационной пульпе можно разделить на три группы по воздействию на породные и угольные шламы (табл. 2.8).

Сода и едкий натр вызывают общую коагуляцию угольных и породных частиц во всем диапазоне исследованных концентраций. Такое же действие оказывают хлористый кальций и

Таблица 2.8

Изменение агрегативного состояния суспензий под влиянием электролитов

Концентрация вещества, мг/л	Общая коагуляция угольных и породных частиц	Общая испитизация породных и угольных частиц	Селективная коагуляция угольных частиц
До 50	Сода, едкий натр	Жидкое стекло	Сернистый натрий
50—100	То же	Жидкое стекло, гексаметафосфат натрия	То же
100—500	Сода, едкий натр, хлористый кальций, сульфат натрия, сернистый натрий	Жидкое стекло, гексаметафосфат натрия	—

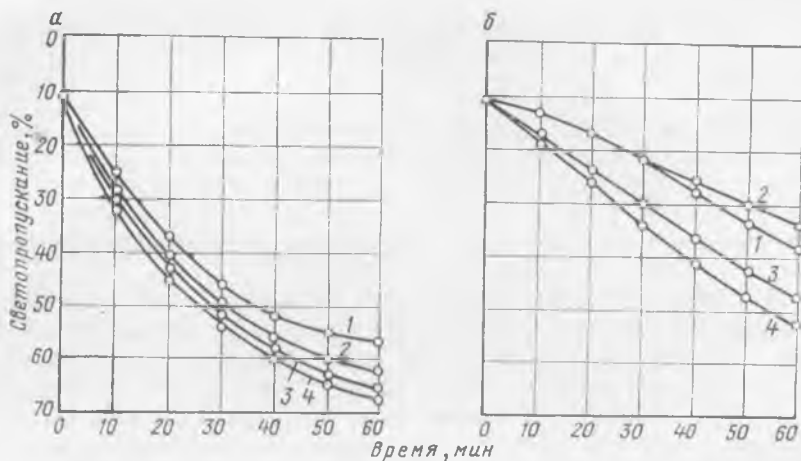


Рис. 2.14

Кинетика осветления суспензий из угольных (а) и породных (б) частиц [66]:
 1 — без реагента; 2 — 50 мг/л Na_2S ; 3 — 500 мг/л Na_2S ; 4 — 1000 мг/л Na_2S

сульфат натрия при повышенных концентрациях в пульпе. Жидкое стекло при любых концентрациях (в исследованном интервале) и гексаметафосфат натрия при концентрации выше 50 мг/л являются пептизаторами как породных, так и угольных шламов. Сернистый натрий при концентрациях до 100 мг/л вызывает коагуляцию угольной суспензии с образованием агрегатов, а при увеличении концентрации — и коагуляцию породных частиц.

Поскольку общая коагуляция породных и угольных частиц приводит к снижению селективности процесса, а общая пептизация и селективная коагуляция угольных частиц к повышению избирательности процесса, то наиболее интенсивными и перспективными реагентами-регуляторами флотации угля являются сернистый натрий и жидкое стекло.

Зависимость изменения во времени агрегативной устойчивости угольных и породных частиц крупностью 0—50 мкм под действием сернистого натрия, оцененная по величине светопропускания суспензий относительно дистиллированной воды, показана на рис. 2.14 [66].

При обработке сернистым натрием во всем диапазоне исследованных концентраций угольные суспензии осветляются значительно быстрее, чем суспензии без регулятора (кривые 2, 3, 4 на рис. 2.14, а лежат ниже кривой 1), что свидетельствует о процессе агрегирования в угольных суспензиях под действием сернистого натрия.

Действие сернистого натрия на породные суспензии при высоких концентрациях (кривые 3, 4, на рис. 2.14, б) аналогично

действию на угольные суспензии. Однако при низких концентрациях (~ 50 мг/л) сернистый натрий, как свидетельствуют экспериментальные данные (кривая 2 на рис. 2.14, б), оказывает некоторое пептизирующее действие на породу.

В реальных условиях флотации сернистый натрий в пульсе может быть представлен в виде сложной смеси продуктов его гидролиза и окисления. Гидролиз сернистого натрия протекает в несколько стадий.

Первоначально образуется сероводородная кислота



Диссоциация сероводорода происходит в две стадии

$$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+ \quad K_1 = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,7 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 3,6 \cdot 10^{-13}$$

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 3,13 \cdot 10^{-20}$$

В условиях перемешивания и аэрирования флотационной пульпы, т. е. в присутствии кислорода, происходит окисление ионов S^{2-} и HS^- . Скорость окисления сернистого натрия значительно возрастает за счет каталитического влияния минеральной поверхности (табл. 2.9).

Устойчивость растворов сернистого натрия и продуктов его гидролиза в зависимости от pH среды представлена на рис. 2.15 [36]. При pH от 7,5 до 10 в растворе преобладают гидросернистые

Таблица 2.9

Результаты опытов по определению различных соединений серы в минеральной суспензии [133]

Минерал	Исходное количество серы, мг	Продолжительность аэрации, мин	Конечное pH в опыте	Количество серы, мг в виде					Сумма соединений серы, мг
				сероводорода	тиосульфата	сульфита	сульфата	сульфида	
Без минерала	6,0	30	7,40	3,47	1,6	0,19	0,0	0,25	5,54
Пирит	6,0	30	8,20	0,02	4,7	0,30	0,4	0,25	5,67
Халькопирит	6,0	30	8,30	0,01	4,3	0,43	0,4	0,50	5,54
Галенит	6,0	30	8,40	0,31	3,3	0,54	0,0	1,40	5,55
Сфалерит	6,0	30	8,15	0,005	1,0	0,35	0,3	3,80	5,45

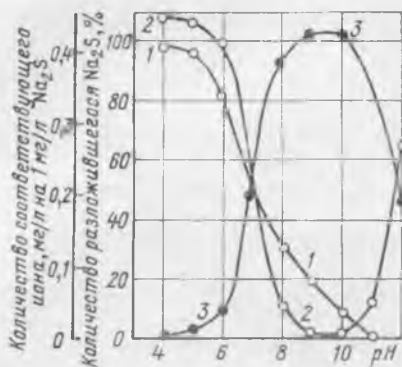


Рис. 2.15

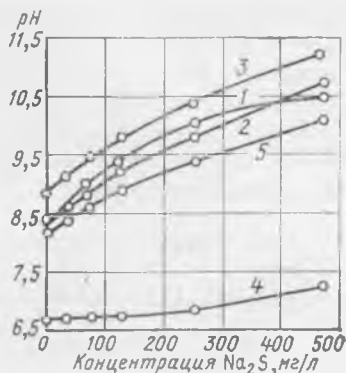
Устойчивость растворов сернистого натрия и продуктов его гидролиза в зависимости от pH среды [36]:

1 — количество разложившегося сернистого натрия за 10 мин аэрации, %; 2 — количество (мг/л) сероводорода на 1 мг/л сернистого натрия; 3 — то же, ионов HS⁻

Рис. 2.16

Изменение pH водо-угольных суспензий при добавках Na₂S:

1 — питание флотации ОФ Карагадинского металлургического комбината; 2 — ливнянский антрацит; 3 — слабоокисленный уголь ОФ «Северная» п/о Воркутауголь; 4 — сильноокисленный уголь ОФ «Томусинская» п/о Южжубассуголь; 5 — порода



ионы, максимум их концентрации наблюдается при $\text{pH} = 9,5$. Концентрация ионов S^{2-} при всех значениях pH очень мала по сравнению с концентрацией ионов HS^- .

Водные растворы сернистого натрия всегда имеют щелочную реакцию, поскольку константы диссоциации H_2S и HS^- весьма невелики в сравнении с диссоциацией NaOH . На рис. 2.16 показано изменение pH различных водо-угольных суспензий при введении в пульпу сернистого натрия [96].

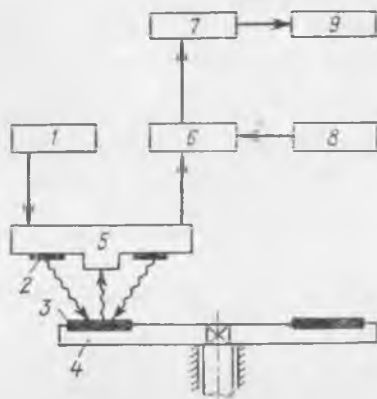
Все исследованные угли (за исключением сильноокисленного ОФ «Томусинской») в естественной среде имеют слабощелочную реакцию ($\text{pH} = 7,4 - 8,5$). Добавление сернистого натрия повышает щелочность пульпы, однако при концентрациях сернистого натрия до 100 мг/л pH пульпы для исследованных углей не превышает 9,5, что позволяет предполагать присутствие в пульпе в данном случае в основном ионов HS^- .

Гидросульфидные и сульфидные ионы являются активными восстановителями органических соединений, содержащих гидроксильные и карбоксильные группы, характерные для окисленных углей [63]. Поэтому естественно предположить адсорбцию сернистого натрия на угольной поверхности. Адсорбция сернистого натрия на угольной и породной поверхностях изучались В. И. Тюриковой, Б. И. Линевым и М. Е. Наумовым с применением рентгенорадиометрического метода [96, 129, 177] и

Рис. 2.17

Блок-схема установки для определения содержания серы в углях:

1 — высокочастотный блок БВ-2-2; 2 — источник гамма-квантов типа ИРИЖ; 3 — кассета с пробой угля; 4 — поворотное устройство для установки кассет с пробами (от ИРА-7); 5 — пропорциональный счетчик типа СРМ-5; 6 — предусилитель; 7 — одноканальный анализатор типа ПР-14м; 8 — блок питания; 9 — индикаторное табло



Р. И. Калачевой по остаточной концентрации сернистого натрия и продуктов его гидролиза и окисления в фильтрах суспензий [66, 67].

На рис. 2.17 представлена блок-схема установки для определения содержания серы в угле, созданная в Институте обогащения твердых горючих ископаемых [164]. В основу прибора положен метод рентгенорадиометрического анализа, основанный на возбуждении источником гамма-квантов характеристического излучения серы. Для возбуждения K_{α} — линии серы использованы серийно выпускаемые источники гамма-квантов ^{55}Fe типа ИРИЖ суммарной активностью 50 мКи, не требующие специальной громоздкой защиты.

Источники гамма-квантов 2 облучают поверхность проб (или эталона), засыпанных в кассеты 3. Кассеты установлены в 10-позиционное поворотное устройство 4. Флуоресцентное излучение серы детектируется пропорциональным счетчиком СРМ-5, напряжение на который подается от высоковольтного блока БВ-2-2 (1). Сигнал со счетчика через предусилитель 6 поступает в одноканальный анализатор ПР-14м 7 и конечная информация в виде количества импульсов выводится на индикаторное табло 9. Блок 8 служит для питания предусилителя.

Энергия характеристического излучения серы составляет 2,3 кэВ. При выборе окна анализатора в интервале 2,15—2,45 кэВ можно проводить измерение характеристического излучения серы, пренебрегая вкладом в эту область характеристического излучения сопутствующих элементов.

Метод рентгенорадиометрического анализа использован [129] для определения адсорбции сернистого натрия на поверхности углей различного типа и породы. Определение количества адсорбированного реагента на минеральных порошках по предлагаемому способу осуществляется следующим образом. Навеска минерального порошка (1—6 г) перемешивается в растворе сернистого натрия определенной концентрации на магнитной

мешалке при постоянном числе оборотов в течение 5 мин. Затем жидкая фаза суспензии отфильтровывается под вакуумом и навеска подсушивается до воздушно-сухого состояния. Сухой порошок насыпается в кювету, разравнивается предметным стеклом и помещается в измерительную ячейку. Параллельно производится измерение эталонной пробы, не обработанной раствором реагента, и фона.

Количество адсорбированной серы из раствора на поверхности проб определяется по формуле

$$q = \frac{I - I_0}{ip},$$

где q — абсолютная величина адсорбции серы на поверхности пробы, мг/г; I — интенсивность флюоресцентного излучения от исследуемой пробы, имп; I_0 — интенсивность излучения от эталонной пробы, не обработанной раствором реагента, имп; i — интенсивность флюоресцентного излучения эталонной пробы, отнесенная к абсолютному количеству серы в пробе (удельная интенсивность), имп/мг; p — масса пробы, г.

Удельная интенсивность i (имп/г) определяется по формуле

$$i = \frac{I_0}{p\alpha} 100,$$

или (имп/мг)

$$i = \frac{I_0}{10p\alpha},$$

где α — содержание серы в пробе (определенное по данным химических анализов или любым другим методом).

Необходимое время измерений определяется из следующих соображений. Относительная ошибка измерений (%) при распределении случайной величины по закону Пуассона

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N_0}} 100, \quad (2.1)$$

где N_0 — среднее значение случайной величины.

В нашем случае $N_0 = I - I_0$, т. е. это прирост счета импульсов в результате обработки пробы раствором реагента. Величина N_0 зависит от скорости счета n , т. е. количества импульсов, регистрируемых в единицу времени, и времени измерения t :

$$N_0 = nt. \quad (2.2)$$

Подставив выражение (2.1) в уравнение (2.2), получим

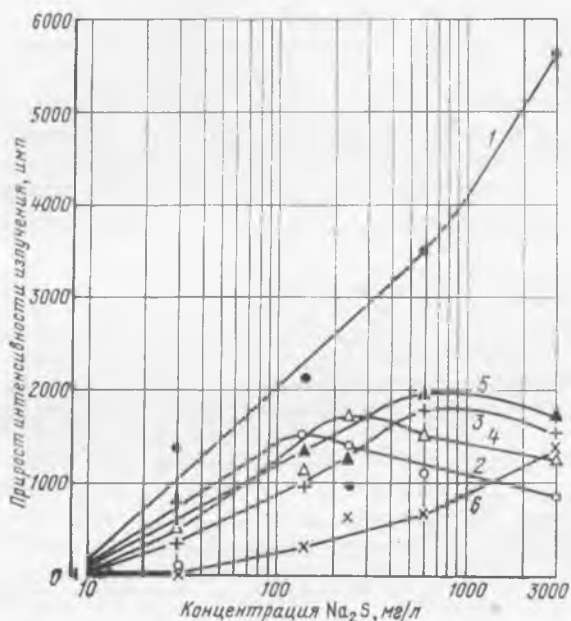
$$t = \frac{10000}{n\delta^2}.$$

Задавшись относительной погрешностью измерений и вычислив скорость счета, можно для каждого случая определить необходимое время измерения.

Рис. 2.18

Изменение интенсивности излучения серы при обработке проб угля водными растворами сернистого натрия:

1 — уголь марки К Карагандинского бассейна, класс — 0,074 мм; 2 — то же, класс 0 — 0,5 мм; 3 — листвянский антрацит, класс 0 — 0,074 мм; 4 — то же, класс 0,074 — 0,5 мм; 5 — слабоокисленный уголь марки Ж Воркутинского месторождения; 6 — порода ГОФ «Чертинская»



Результаты измерений излучения серы приведены на рис. 2.18, а в табл. 2.10 — адсорбция серы на угольной и породной поверхностях.

Зависимость между концентрацией сернистого натрия и проростом интенсивности излучения серы экстремальна. Увеличение концентрации Na_2S приводит к росту интенсивности излучения серы на обеих пробах листвянского антрацита, слабоокисленным угле марки Ж ОФ при шахте «Северная» и угле марки К Карагандинского бассейна класса 0—0,5 мм. При концентрации сернистого натрия 200—500 мг/л интенсивность начинает падать. На пробе угля марки К класса — 0,074 мм и породе интенсивность излучения серы с ростом концентрации сернистого натрия монотонно возрастает, что может быть связано с высокой удельной поверхностью этих продуктов.

Адсорбция сернистого натрия на угле зависит от его марки, месторождения, зольности и особенно от крупности.

Адсорбция сернистого натрия (ионов серы) на породе в пределах флотационных концентраций по данным рентгенорадиометрического анализа практически не происходит и проявляется только при концентрациях 600—3000 мг/л, что соответствует расходу 5—25 кг/т. Это должно способствовать повышению селективности разделения при введении сернистого натрия во флотационный процесс.

Р. И. Калачева и Н. В. Пузанкова изучали изменение концентрации сернистого натрия в растворе в присутствии угольных

и породных шламов по остаточной концентрации сернистого натрия, определяемой титрованием красной кровяной солью [67]. Исходная концентрация сернистого натрия 685 мг/л. Исследования показали, что снижение концентрации сернистого натрия в дистиллированной воде невелико. При контактировании в течение 20 мин с водой во флотационной машине и продувке воздуха в количестве 2 л/мин снижение концентрации составляет 4,5 % (рис. 2.19). Введение в раствор угольных или

Таблица 2.10

Адсорбция серы на угольной и породной поверхностях при обработке их сернистым натрием

Концентрация сернистого натрия, мг/л	Адсорбция серы на пробах угля					
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%
	Антрацит Листвянского месторождения				Уголь марки К Карагандинского бассейна	
	класс 0,074—0,5 мм		класс —0,074 мм		класс —0,074 мм	
30	0,102	100,0	0,038	36,8	0,102	100,0
120	0,400	97,5	0,106	25,8	0,220	53,7
240	0,520	63,5	0,200	24,0	0,155	19,0
600	0,450	22,0	0,272	13,3	0,622	30,4
3000	0,370	3,6	0,230	2,2	1,000	9,5

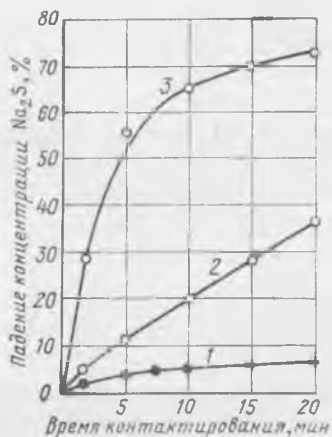
Продолжение табл. 2.10

Концентрация сернистого натрия, мг/л	Адсорбция серы на пробах угля					
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%
	Уголь марки К Карагандинского бассейна		Слабоокисленный уголь марки Ж Воркутинского бассейна, класс 0—0,5 мм		Порода ГОФ "Чертинская" класс 0—0,005 мм	
	класс 0—0,5 мм					
30	0,020	19,0	0,102	100,0	0,0011	2,20
120	0,370	90,0	0,243	59,5	0,036	17,50
240	0,340	41,0	0,233	28,9	0,069	16,90
600	—	—	0,370	18,0	0,070	6,80
3000	0,202	2,0	0,320	3,1	0,149	2,92

Рис. 2.19

Падение концентрации Na_2S в зависимости от времени контактирования с углем и породой [67]:

1 — раствор сернистого натрия — 0,685 г/л; 2 — то же + уголь; 3 — то же + порода



породных частиц значительно ускоряет падение концентрации сернистого натрия, при этом после контактирования (20 мин) с породным порошком в растворе остается лишь 27 % сульфидных ионов от их первоначальной концентрации, тогда как в присутствии угля эта величина составляет 65 %.

Эти данные на первый взгляд расходятся с данными, представленными в табл. 2.10, которые свидетельствуют о незначительной адсорбции сернистого натрия на породе. Однако метод определения концентрации сернистого натрия титрованием красной кровяной солью не позволяет определить присутствие в растворе ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, т. е. не позволяет разделить оценить два процесса, протекающие в пульпе; адсорбцию продуктов гидролиза сернистого натрия на минеральной поверхности и окисление ионов HS^- и S^{2-} на поверхности минералов и переход продуктов окисления в виде ионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_4^{2-} с поверхности в раствор, поскольку константы диссоциации HSO_3^- , HS_2O_3^- и H_2SO_4 значительны.

Процесс окисления сернистого натрия на породе должен происходить интенсивнее, чем на угольной поверхности, так как в составе породы имеются различные окислы и возможно присутствие катионов с переменной валентностью, например железа, действие которого на окисление сернистого натрия иллюстрируется данными, приведенными в табл. 2.8. Кроме того, на породных частицах всегда имеется молекулярно сорбированный кислород.

В табл. 2.11 приведены результаты отдельного определения анионов HS^- , S^{2-} , SO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_4^{2-} в фильтратах угольной и породной суспензий [18]. Содержание этих анионов в контрольном растворе (без минерального порошка) при всех исходных концентрациях сернистого натрия принято за 100 %.

Как видно из табл. 2.11, на угольной поверхности в большей степени адсорбируются ионы HS^- и S^{2-} , причем при концентрациях сернистого натрия ~ 100 мг/л эти ионы адсорбируются практически полностью, что совпадает с данными рентгенофлуориметрического анализа (см. табл. 2.10). Поскольку при $\text{pH} = 7,5-10,5$ в пульпе в основном присутствуют ионы HS^- , то можно предположить, что основная часть адсорбированных на угольной поверхности ионов представлена гидросульфидными ионами. Ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ адсорбируются на угле в значительно меньшей степени.

В фильтрате породной суспензии остаточная концентрация ионов HS^- и S^{2-} значительно выше, чем в фильтрате угольной суспензии, тогда как анионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при концентрации сернистого натрия 100 мг/л не обнаружены, а при концентрациях 500 и 1000 мг/л их содержание составляет соответственно 6,7 и 27,4 %. Повышено по сравнению с исходной концентрацией содержание в фильтратах породной суспензии анионов SO_4^{2-} , что указывает на интенсивное окисление породной поверхностью сернистого натрия и перехода продуктов окисления в раствор.

Адсорбирующийся на угольной поверхности гидросульфидный ион является сильным восстановителем. Р. И. Калачева оценивала эффективность восстановления угольной поверхности по уменьшению содержания фенольных и карбоксильных групп на поверхности угля при обработке сернистым натрием [66].

Таблица 2.11

Остаточная концентрация анионов HS^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_4^{2-} в фильтратах угольной и породной суспензий

Фильтрат	Содержание анионов в растворе (%) при концентрации сернистого натрия, мг/л								
	100			500			1000		
	$\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}	$\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}	$\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}
Угольной суспензии	2,0	67,0	100,0	43,0	61,0	56,0	44,5	70,0	69,0
Породной суспензии	40,0	—	167,0	75,0	6,7	106,0	87,0	27,4	87,5

Концентрация сернистого натрия, мг/л	0	50	100	500	1000
Фенольные и карбоксильные группы, мг·эquiv/100 г	40	35	30	30	35

Снижение содержания кислородсодержащих групп, являющихся наиболее активными центрами гидратации, под воздействием сернистого натрия (ионов HS^-) свидетельствует о восстановлении угольной поверхности и повышении ее гидрофобности.

Для исследования восстановительной способности реагентов сульфидизаторов при их взаимодействии с поверхностью углей может быть использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Наличие парамагнитных центров (ПЦ) в угле обуславливается присутствием в нем свободных радикалов различной природы. Васильевой Л. М. установлено, что с увеличением степени окисленности углей число ПЦ уменьшается и в первую очередь за счет гибели свободных радикалов в микрокомпонентах группы витринита [20].

К подобному же выводу приходят авторы работы [132], опередившие, что окисление углей, способствующее гидрофилизации поверхности, приводит к снижению числа парамагнитных центров.

В табл. 2.12 приведены данные по изменению числа ПЦ угля при обработке его реагентами-сульфидизаторами [96].

Измерениями установлено, что число ПЦ в исходном слабоокисленном угле $1,0 \cdot 10^{19}$ спин/г. Постепенное наращивание концентрации сернистого натрия приводит вначале к увеличению ПЦ до $1,41 \cdot 10^{19}$ спин/г при концентрации сернистого натрия 50 мг/л, а затем к монотонному уменьшению.

Таблица 2.12

Изменение числа ПЦ угля марки Ж при обработке реагентами-сульфидизаторами

Окисленность угля, мг·эquiv/100 г.	Реагент	Число ПЦ угля ($N \cdot 10^{19}$ спин/г) при концентрации реагента, мг/л					
		0	25	50	100	200	10000
60	Сернистый натрий	1,0	1,2	1,41	1,24	1,18	—
	Тиосульфат натрия	1,0	1,0	1,30	1,49	0,95	—
350	Сернистый натрий	0,48	—	—	—	0,48	0,79
	Тиосульфат натрия	0,48	—	—	—	0,48	0,67

Такая же картина поведения сигнала ЭПР наблюдается и при добавках тиосульфата натрия с той разницей, что максимум прироста числа ПЦ смещается на концентрацию 100 мг/л. Необходимо отметить, что при изменении интенсивности сигнала ЭПР его ширина остается практически неизменной.

Обработка сильноокисленного угля (350 мг·экв/100 г) растворами сернистого натрия и тиосульфата при концентрации 200 мг/л не приводит к изменению спектров ЭПР. И только при обработке концентрированными (10 %-ными) растворами сульфидизаторов интенсивность спектров возрастает с $0,48 \cdot 10^{19}$ до $0,79 \cdot 10^{19}$ спин/г при обработке сернистым натрием и до $0,67 \cdot 10^{19}$ спин/г при введении тиосульфата натрия.

Обобщая эти результаты с данными по кинетике образования кислородсодержащих групп на поверхности углей [19], можно высказать гипотезу о наиболее активном взаимодействии ионов-восстановителей с перекисными и фенольными гидроксильными группами, образующимися на первой стадии окисления, и менее активном — с карбонильными и карбоксильными группами, которые появляются при глубоком окислении угля. Это подтверждается также и работами углехимиков, показавшими, что сернистый натрий снижает число перекисных групп на поверхности угля [63].

Поскольку аполярные собиратели не имеют солидофильных групп и не образуют на минеральной поверхности ориентированных адсорбционных слоев, их закрепление, основанное на дисперсионном взаимодействии, происходит тем легче, чем менее гидратирована поверхность. При этом механизм молекулярной адсорбции соответствует «изоэлектрической» точке энергетического состояния поверхности. С увеличением потенциала как в сторону положительных, так и отрицательных значений величина адсорбции убывает.

Адсорбционными исследованиями установлено, что ионы, образующиеся в жидкой фазе при введении сернистого натрия, являются неиндифферентными по отношению к угольной и породной поверхностям, т. е. адсорбируются во внутренней обкладке двойного электрического слоя. Измерения электрокинетического потенциала угольных и породных частиц при обработке их сернистым натрием, выполненные в работе [66], показали, что заряд поверхности угольных частиц изменяется, переходя из положительного в отрицательный при концентрации сернистого натрия около 20 мг/л. Дальнейшее увеличение отрицательного значения ζ -потенциала (а следовательно, и потенциала поверхности) пропорционально повышению концентрации сернистого натрия в растворе (рис. 2.20).

Изменение электрокинетического потенциала породных частиц в зависимости от концентрации сернистого натрия сложнее. Согласно общей теории взаимодействия неиндифферентных электролитов с двойным электрическим слоем коллоидных час-

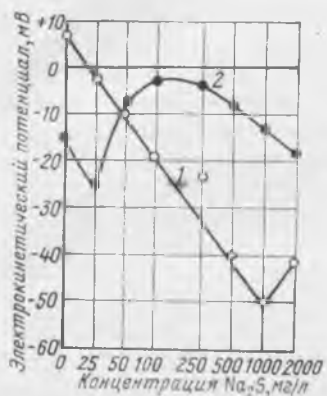


Рис. 2.20

Влияние концентрации Na_2S на величину электрокинетического потенциала [66];

1 — уголь; 2 — порода

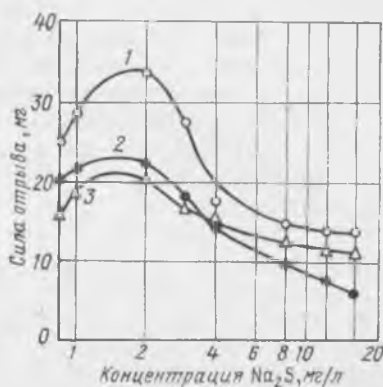


Рис. 2.21

Изменение силы отрыва частицы угля от пузырька воздуха под влиянием Na_2S :

1 — ливнянский антрацит; 2 — слабоокисленный уголь ОФ «Северная»; 3 — уголь Карагандинского бассейна

тиц, влияние таких электролитов заключается в том, что потенциалоопределяющий ион, одноименный с зарядом поверхности, может повышать потенциал поверхности, а находящийся с ним в паре ион, одноименный с зарядом противоиона, способен сжимать диффузный слой двойного электрического слоя. При малых концентрациях неиндифферентного электролита проявляется первая тенденция, связанная с химическим взаимодействием потенциалоопределяющего иона с поверхностью минерала, что соответствует увеличению отрицательного значения ζ -потенциала на рис. 2.20, кривая 2. С увеличением концентрации электролита, когда все связи на поверхности насыщены, превалирует вторая тенденция и ζ -потенциал уменьшается, приближаясь к изоэлектрической точке при концентрации сернистого натрия 150 мг/л. Таким образом, минимальная заряженность поверхности угольных и породных частиц достигается при различных концентрациях сернистого натрия, благодаря чему при введении сернистого натрия в процесс в концентрациях, соответствующих максимальной гидрофобизации угольных частиц и максимальной гидратированности породных создаются условия для селективного разделения угольного шлама.

Изменение степени гидрофобности поверхности угля при воздействии сернистого натрия оценивалось по изменению смачиваемости поверхности путем измерения силы отрыва минеральной частицы от пузырька воздуха на приборе «Сигма». Эксперименты проводились на различных типах углей:

листьянском антраците, на угле марки К. При измерениях концентрации сернистого натрия изменялась от 0 до 20 мг/л, остальные условия выдерживались постоянными: диаметр воздушного пузырька — 3 мм, время контактирования частицы с раствором — 20 мин. Из результатов экспериментов, приведенных на рис. 2.21, вытекает, что на всех исследуемых типах углей добавки сернистого натрия вначале приводят к повышению прочности контакта угольных частиц с пузырьками воздуха, о чем свидетельствует увеличение силы отрыва. Максимум силы отрыва проявляется при концентрации сернистого натрия 2 мг/л, при дальнейшем возрастании концентрации происходит уменьшение силы отрыва. Концентрация 2 мг/л при наличии в измерительной ячейке единичного зерна угля соответствует удельному расходу 250 г/т.

Увеличение силы отрыва при обработке угольных частиц сернистым натрием или, иными словами, упрочнение трехфазного контакта на границе минерал—пузырек—вода указывает на увеличение степени гидрофобности угольной поверхности.

Таким образом, на основании изложенного выше механизм действия сернистого натрия при флотации углей может быть сведен к следующему. При малых концентрациях сернистого натрия ионы HS^- и S^{2-} , адсорбируясь на поверхности угля, восстанавливают ее, снижая заряд поверхности и количество активных центров гидратации, что приводит к повышению гидрофобности поверхности. Следствием повышения гидрофобности угольной поверхности является улучшение условий закрепления аполярного реагента и коагуляции тонкодисперсных угольных частиц.

В табл. 2.13 показано, что при предварительной подаче в пульму сернистого натрия обеспечивается повышение флотирuemости всех классов крупности флотируемого шлама, в том числе и граничных классов, с которыми обычно связаны основные потери при флотации угля [29, 177].

На породе при малых концентрациях сернистого натрия происходит в основном адсорбция ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, в результате чего отрицательный заряд поверхности увеличивается и повышается ее гидратированность.

При высоких (более 100 мг/л) концентрациях сернистого натрия происходит гидрофобизация поверхности породы вследствие сжатия диффузного слоя. Об этом же свидетельствует и коагуляция тонких породных частиц (0—50 мкм) при обработке сернистым натрием. С учетом перезарядки поверхности угольных частиц и ростом величины потенциала поверхности при высоких концентрациях сернистого натрия следует ожидать уменьшения выхода концентрата и нарушения селекции процесса, что подтверждается результатами флотационных экспериментов (табл. 2.14).

Таблица 2.13

Влияние Na_2S (50 мг/л) на флотиримость различных классов крупности антрацитового шлама (0—0,5 мм)

Классы крупности, мм	Концентрат, %				Отходы, %	
	Без Na_2S		С Na_2S		Без Na_2S	
	Выход	Зольность	Выход	Зольность	Выход	Зольность
0,25—0,50	4,7	5,71	12,4	4,64	15,0	20,12
0,15—0,25	8,1	6,62	10,4	6,11	12,3	29,79
0,074—0,15	7,8	5,73	11,8	6,98	8,9	34,57
0,040—0,074	5,3	5,35	7,8	6,25	5,8	32,44
—0,040	11,9	14,81	12,7	14,08	20,2	53,06
Суммарно	37,8	8,72	55,1	7,82	62,2	35,95

Классы крупности, мм	Отходы, %		Изменение технологических показателей при флотации с Na_2S , %		
	С Na_2S		Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов
	Выход	Зольность			
0,25—0,50	9,0	29,37	+7,7	-1,07	+9,25
0,15—0,25	3,6	47,25	+2,3	-0,51	+17,46
0,074—0,15	3,8	47,33	+4,0	+1,25	+12,76
0,040—0,074	3,2	43,53	+2,5	+0,99	+11,09
—0,040	25,3	57,73	+0,8	-0,73	+4,67
Суммарно	44,9	49,31	+17,3	-0,90	+13,36

Оптимальные условия флотации (табл. 2.14) обеспечиваются при начальной концентрации сернистого натрия 25—50 мг/л, что при плотности пульпы 100 г/л соответствует удельным расходам 250—500 г/т. При оптимальных расходах сернистого натрия процесс флотации значительно интенсифицируется, особенно в первые минуты флотации (рис. 2.22).

С учетом изложенного механизма действия сернистого натрия наиболее перспективно его применение при флотации легкогидратирующихся углей: антрацитов, окисленных углей и углей, содержащих значительное количество тонких (менее 74 мкм) классов. В этом случае гидрофобизация поверхности углей в сочетании с коагулирующим эффектом для угольных частиц и пептизирующим для глинистых породных шламов может обеспечить значительную интенсификацию и избирательность процессов, что подтверждается промышленной

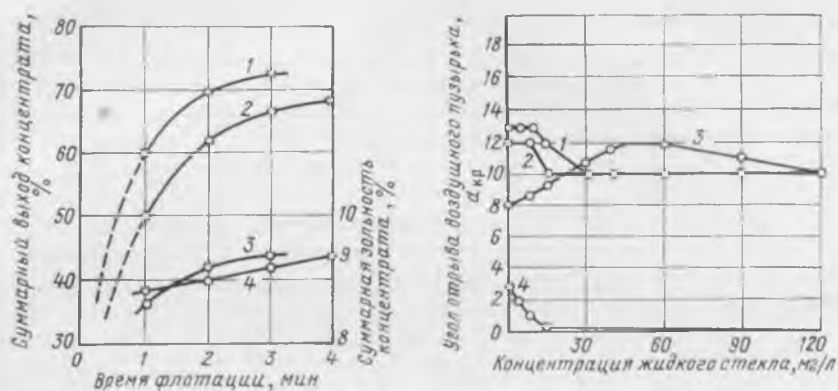


Рис. 2.22

Кинетика флотации угольного шлама [66]:

1 и 3 — выход и зольность концентрата в присутствии сернистого натрия (65 мг/л);
2 и 4 — выход и зольность концентрата без сернистого натрия

Рис. 2.23

Действие жидкого стекла на закрепление пузырька воздуха на угле и породе (в присутствии легко-среднего масла) при добавлении тонких шламов разного состава [135]:

1 — чистый уголь 0,1—0,3 мм; 2 — смесь чистого угля 0,1—0,3 мм и угольного шлама крупностью 5 мм; 3 — смесь чистого угля 0,1—0,3 мм и породы крупностью 5 мм; 4 — чистая порода

флотацией угольных шламов с применением сернистого натрия (табл. 2.15).

Гранулометрическая характеристика питания флотации на данных фабриках в период испытаний приведена в табл. 2.16.

Таблица 2.14

Результаты флотации углей марки К и Ж в присутствии сернистого натрия [66, 96], %

Исходная концентрация сернистого натрия, мг/л	Уголь марки Ж Воркутинского бассейна шахты «Северная» *			Уголь марки К Карагандинского бассейна **		
	Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов	Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов
0	71,6	9,5	59,6	77,90	14,26	76,27
25	73,5	9,6	63,3	75,86	12,80	75,80
50	74,0	9,6	64,2	76,32	12,60	77,40
100	68,7	9,8	56,8	76,65	13,20	76,60
200	67,3	9,7	53,1	—	—	—
500	—	—	—	77,32	14,30	74,70

* Керосин — 800 г/л, Т-66 — 150 г/л.

** Пенореагент — 65 мг/л.

Таблица 2.15

Результаты промышленных испытаний флотации углей с применением сернистого натрия [66, 96]

Фабрика	Расход реагентов, г/т			Показатели флотации, %			
	собирателя	пенообразователя	сернистого натрия	Зольность питания	Выход концентрата	Зольность	
						концентрата	отходов
ГОФ «Саранская»	900 *	300 *	—	24,8	65,86	8,6	66,6
	600	300	300	29,9	70,52	9,0	79,9
ОФ КарМК	2000 **	75 **	—	21,9	78,1	8,6	69,4
	1200	75	250	21,9	78,2	8,4	70,0

* Отсульфированный керосин и пенореагент.

** Тракторный керосин, Т-66.

Таблица 2.16

Гранулометрическая характеристика питания флотации, %

Классы крупности, мм	ГОФ «Саранская»		ОФ КарМК	
	Выход	Зольность	Выход	Зольность
0,50—1,0	4,63	7,49	6,5	19,8
0,25—0,50	6,29	9,32	23,5	19,4
0,74—0,25	10,58	17,06	17,7	18,0
—0,074	78,50	34,32	52,3	26,8
Исходный продукт	100,00	29,67	100,0	23,0

Особенно эффективным применение сернистого натрия оказалось при флотации шлама ГОФ «Саранская», в питании флотации которой содержание тонких классов составило 78,5%. Следует отметить и значительное снижение расхода собирателя при предварительной обработке угольной пульпы сернистым натрием.

2.4. Повышение избирательности флотации угля жидким стеклом

Жидкое стекло, механизм действия которого как регулятора флотации детально изучен при флотации руд [75], давно интересует исследователей как возможное средство повышения

избирательности процесса и уменьшения влияния тонких шламов при флотации углей. М. Е. Оффенгенден исследовала влияние жидкого стекла на прочность прилипания пузырька воздуха к углю и породе измерением критического угла отрыва пузырька от шлифа [135]. При малых концентрациях жидкого стекла (15—30 мг/л) происходит полное подавление флотации породы ($\alpha_{кр} = 0$) и лишь незначительное подавление флотиремости чистого угля ($\alpha_{кр}$ уменьшается с 13 до 10°). Но в присутствии тонких породных шламов жидкое стекло значительно повышает прилипаемость пузырьков к чистому углю (рис. 2.23, кривая 3).

Д. С. Емельянов, В. М. Назаренко и В. А. Кремер [58] показали, что жидкое стекло депрессирует флотацию чистого угля, при этом депрессирующее действие монотонно увеличивается с повышением расхода жидкого стекла. В то же время при флотации рядовой мелочи при расходах жидкого стекла до 1 кг/т процесс активизируется, повышается выход концентрата и зольность отходов с некоторым повышением зольности концентрата (табл. 2.17). При этом наиболее заметны изменения технологических показателей при подаче жидкого стекла до собирателя (легко-среднее масло).

По данным этих же авторов [114] действие жидкого стекла при флотации рядового угля марки К аналогично действию на флотацию рядового угля марки ОС, т. е. жидкое стекло при небольших расходах является эффективным регулятором флотации. По мнению авторов работы [58] различные действия силиката натрия на чистые угли и рядовой шлам позволяет связать действие жидкого стекла при флотации с преимущественным взаимодействием его с минералами пустой породы.

Таблица 2.17

Влияние жидкого стекла на флотацию угля марки ПС (ОС)

Расход жидкого стекла, г/т	Результаты флотации при подаче, %					
	жидкого стекла после собирателя			жидкого стекла до собирателя		
	Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов	Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов
0	68,7	7,3	46,3	—	—	—
125	73,2	8,6	51,9	73,4	8,5	53,3
250	74,2	8,5	54,2	74,5	8,5	52,5
500	74,8	8,6	55,9	76,1	9,1	54,9
1000	76,0	9,6	55,9	79,9	9,4	61,7

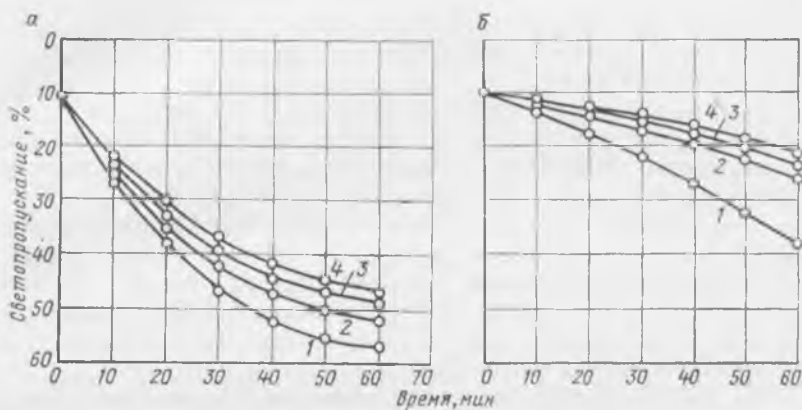


Рис. 2.24

Кинетика осветления угольных (а) и породных (б) суспензий [66]:

1 — без жидкого стекла; 2 — жидкое стекло 50 мг/л; 3 — то же, 500 мг/л; 4 — то же, 1000 мг/л

Подробно действие жидкого стекла при флотации углей Карагадинского бассейна исследовано в работах [66, 206].

На рис. 2.24 показана зависимость изменения во времени агрегативной устойчивости угольных и породных частиц крупностью 0—50 мкм под влиянием жидкого стекла [66]. При добавлении силиката натрия как угольные, так и породные суспензии осветляются значительно медленнее по сравнению с суспензиями без реагента. На рис. 2.24 кривые 2, 3, 4 лежат выше кривой 1, причем с увеличением концентрации жидкого стекла скорость осаждения уменьшается, т. е. жидкое стекло является стабилизатором водных суспензий угля и породы. Однако в случае породных частиц пептизирующий эффект жидкого стекла более значителен.

Определение адсорбции силикат-ионов на минеральной и угольной поверхностях, выполненное Р. И. Калачевой путем фотоколориметрического исследования фильтратов породных и угольных суспензий, показало преимущественную адсорбцию жидкого стекла на породной поверхности (табл. 2.18). С увеличением концентрации жидкого стекла его адсорбция растет как на угле, так и на породе, однако на минеральной поверхности это увеличение более заметно. Так, если при концентрации 100 мг/л адсорбция жидкого стекла на породе выше, чем на угле только в 2 раза, то при концентрации 2000 мг/л уже выше в 5 раз.

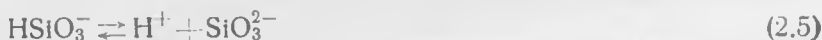
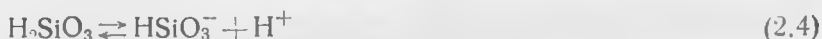
После десорбции водой комнатной температуры на поверхности угля остается около 20 % жидкого стекла, тогда как на минеральной поверхности более 60 %, т. е. связь жидкого стекла с породой значительно прочнее.

Неактивированное жидкое стекло оказывает заметное влияние на флотацию угля только при повышенных концентрациях во флотационной пульпе.

Применяемое в практике флотации жидкое стекло по своему химическому составу представляет смесь натриевых солей кремниевых кислот: метакремниевой кислоты Na_2SiO_3 , ортокремниевой кислоты Na_4SiO_4 , двуметакремниевой кислоты $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Важной характеристикой жидкого стекла как флотационного реагента является отношение в нем содержания окиси кремния к окиси натрия, называемое модулем жидкого стекла. Жидкое стекло с низким модулем (менее 2) создает сильнощелочную среду и слабо подавляет минералы кремния. Подавляющее действие жидкого стекла увеличивается с повышением его модуля, что В. И. Классен связывает с увеличением содержания в высокомодульном жидком стекле молекулярной формы кремниевой кислоты [75]. Однако с увеличением модуля выше 3 жидкое стекло трудно растворяется, поэтому обычно в практике флотации руд применяется жидкое стекло с модулем 2,2—3,0.

При растворении жидкого стекла в результате гидролиза образуются кремниевая кислота, продукты ее диссоциации и диссоциированный NaOH .

Гидролитическое расщепление особенно сильно выражено у метасиликата натрия



Константы диссоциации кремниевой кислоты

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSiO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SiO}_3]} = 10^{-9} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SiO}_3^{2-}]}{[\text{HSiO}_3^-]} = 10^{-13}$$

Таблица 2.18

Адсорбция жидкого стекла на минеральной и угольной поверхностях

Исходная концентрация жидкого стекла, мг/л	Адсорбция силикат-иона (мг/г) на		Исходная концентрация жидкого стекла, мг/л	Адсорбция силикат-иона (мг/г) на	
	угле	породе		угле	породе
100	0,11	0,23	1000	0,20	0,82
500	0,13	0,35	2000	0,56	2,34

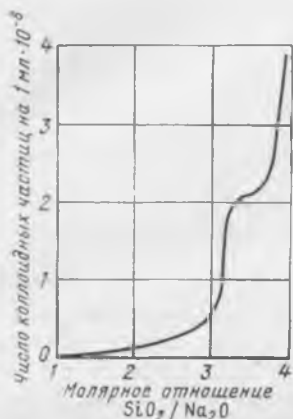


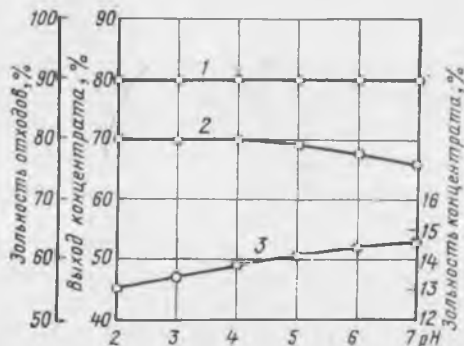
Рис. 2.25

Зависимость коллоидизации водного раствора жидкого стекла от его модуля [75]

Рис. 2.26

Влияние pH раствора жидкого стекла на его депрессирующие свойства [206]:

1 — выход концентрата; 2 — зольность отходов; 3 — зольность концентрата



Ортосиликат натрия в водных растворах гидролизуеться по реакции



с последующим разложением по уравнениям (2.3), (2.4) и (2.5).

Степень коллоидизации водных растворов жидкого стекла зависит от содержания в нем три- и тетрасиликатов и с увеличением модуля выше 3 круто возрастает (рис. 2.25).

Соотношение в растворе жидкого стекла анионов и молекул кремниевых кислот, ионов гидроксила и катионов щелочных металлов будет зависеть от состава жидкого стекла, способа приготовления раствора и pH пульпы.

В качестве примера в табл. 2.19 приведены результаты расчета на основе констант диссоциации кремниевой кислоты состава равновесного раствора метасиликата натрия при различных pH раствора.

В сильно щелочной среде основной формой нахождения силиката натрия в растворе являются ионы HSiO_3^- . При pH 9 в растворе присутствует одинаковое количество ионов HSiO_3^- и недиссоциированных молекул кремниевой кислоты. С понижением pH в растворе преобладает недиссоциированная кремниевая кислота.

Е. Н. Щеголевой [206] экспериментально установлено, что эффективность действия жидкого стекла применительно к

флотации угля повышается при обработке его соляной кислотой, причем избирательность действия жидкого стекла в значительной степени зависит от рН раствора (рис. 2.26). Максимальная депрессирующая способность активированного жидкого стекла проявляется в сильноокислой среде, когда в растворе в основном присутствует кремниевая кислота и весьма незначительное количество ионов HSiO_3^- и SiO_3^{2-} (см. табл. 2.19). При этом оптимальный расход жидкого стекла для шламов карагандинских углей снижается до 25 г/т.

На рис. 2.27 представлены результаты исследования адсорбции активированного жидкого стекла на поверхности угольных и породных частиц. Если сравнить данные рис. 2.27 с результатами изучения адсорбции неактивированного жидкого стекла на угле и породе Карагандинского бассейна (см. табл. 2.18), то очевидно, что обработка жидкого стекла соляной кислотой усиливает адсорбционную активность продуктов его диссоциации по отношению к минеральной поверхности. Доля закрепившегося реагента на поверхности породы в 3—6 раз больше, чем на поверхности угля.

Таблица 2.19

Количество продуктов диссоциации, приходящееся на 1 моль метасиликата натрия при различных рН раствора, моль

Продукты диссоциации	рН			
	5	6	7	8
H_2SiO_3	0,999	0,999	0,99	0,908
HSiO_3^-	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,99 \cdot 10^{-2}$	$0,908 \cdot 10^{-1}$
SiO_3^{2-}	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$0,908 \cdot 10^{-6}$

Продукты диссоциации	рН		
	9	10	10,5 и 11
H_2SiO_3	0,50	$0,906 \cdot 10^{-1}$	$0,98 \cdot 10^{-2}$
HSiO_3^-	0,50	0,908	0,98
SiO_3^{2-}	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$0,908 \cdot 10^{-3}$	$0,99 \cdot 10^{-2}$

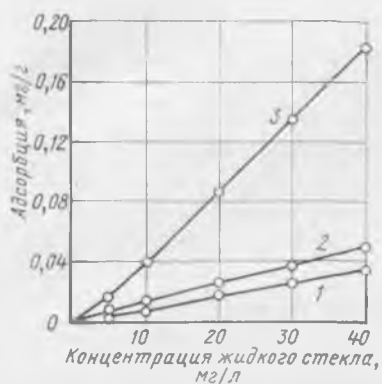


Рис. 2.27

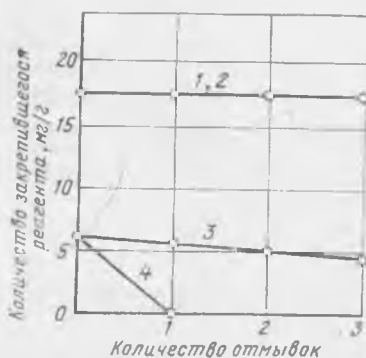
Адсорбция активированного жидкого стекла из раствора чистым углем 1, 2 и породой 3 [206]:

1, 3 — фотокolorиметрический метод; 2 — интерферометрический метод

Рис. 2.28

Прочность закрепления активированного жидкого стекла на поверхности породы и угля [206]:

1 — порода (температура воды + 20 °С); 2 — порода (температура воды + 50 °С); 3 — уголь (температура воды + 20 °С); 4 — уголь (температура воды + 50 °С)



Характерно, что активированное жидкое стекло не десорбируется с поверхности породы ни в результате многократных отмывок водой комнатной температуры, ни при отмывке водой при температуре +50 °С, тогда как с поверхности угля водой при температуре +50 °С отмывается за одну отмывку практически полностью (рис. 2.28). Устойчивое закрепление жидкого стекла на поверхности породных частиц свидетельствует о специфическом взаимодействии молекул и ионов кремниевой кислоты с элементами кристаллической решетки минералов породы. В табл. 2.20 приведены результаты расчета адсорбции активированного жидкого стекла (АЖС) на породе в условиях монослоях (в зависимости от расхода реагента), которые показывают, что при оптимальных расходах АЖС 25—50 г/т возможно образование на поверхности частиц 1—3 слоев реагента, т. е., на основании определения величины адсорбции АЖС на поверхности породы и с учетом неравномерности распределения реагента по поверхности минерала, можно сделать вывод о полислоном формировании адсорбционных слоев кремниевой кислоты. При интенсивном перемешивании пульпы во флотационных машинах возможно разрушение части полислоного покрытия, но значительная доля реагента не десорбируется с поверхности породы ни при механическом, ни при температурном воздействии, что обеспечивает необходимую депрессию породы (табл. 2.21).

Таблица 2.20

Количество условных монослоев активированного жидкого стекла АЖС на поверхности каолинита [206]

Расход АЖС, г/т	Адсорбция АЖС на каолините, г/т	Количество условных монослоев	Расход АЖС, г/т	Адсорбция АЖС на каолините, г/т	Количество условных монослоев
10	3,8	0,3	100	86,0	6,3
25	17,5	1,3	150	137,0	10,0
50	39,0	2,8	200	186,0	13,6

Таблица 2.21

Результаты промышленной флотации с введением в пульпу АЖС на ЦОФ «Карагандинская».

Удельный расход АЖС, г/т	Выход концентрата, %	Зольность, %		
		концентрата	отходов	питания
0	79,8	10,6	63,7	21,3
15	79,9	9,7	67,3	21,2

Подача активированного жидкого стекла (в виде 2%-ного раствора) в первую камеру машины обеспечивает снижение зольности концентрата на 0,9% без снижения его выхода, т.е. при расходе АЖС 15 г/т происходит не только депрессия породы, но и активация флотации угольных частиц, что свидетельствует о значительном повышении избирательности процесса.

Глава 3

Влияние формы нахождения реагентов в пульпе на их флотационную активность

3.1. Водные растворы флотационных реагентов

Флотационные реагенты, представляющие собой органические вещества с дефильным строением молекул, относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ).

По определению П. А. Ребиндера, ПАВ — вещества, способные положительно адсорбироваться на поверхности раздела двух фаз, т. е. образовывать на ней адсорбционный слой с повышенной концентрацией и понижать межфазную свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение) [159].

Все ПАВ в соответствии с их состоянием в водных растворах можно разделить на две большие группы с непрерывным, хотя и достаточно резким, переходом между ними: полуколлоидные ПАВ, обладающие способностью к образованию новой мицеллярной фазы в растворах (МПАВ) — мыла жирных кислот, амины, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и ПАВ, образующие истинные молекулярные или ионные растворы — ксантогенаты, спирты.

Общим свойством всех ПАВ в водных растворах является их смачивающее действие, которое зависит от характера их адсорбции на смачиваемой водой твердой поверхности и определяется соотношением энергий связи полярной группы с соответствующими атомами или ионами твердой поверхности (ΔF) и поверхностной энергии на границе углеводород — вода в условиях насыщения адсорбционного слоя ($\sigma_{1,2}S_0N$).

Если

$$\Delta F > \sigma_{1,2}S_0N,$$

где $\sigma_{1,2}$ — поверхностное натяжение на границе углеводород — вода; S_0 — площадь на 1 молекулу в адсорбционном слое; N — число адсорбированных молекул (ионов) ПАВ, то полярная группа химически связывается с твердой поверхностью, а углеводородная цепь в адсорбционных слоях, близких к насыщению, направлена в водную среду.

Существенно важную роль при флотации играет дисперсность водных растворов органических флотационных реагентов. Ионная, молекулярная, коллоидно-молекулярная или

эмульсионная форма нахождения органического реагента в пульпе определяет химическую активность и эффективность использования собирателей и пенообразователей.

При растворении рассматриваемых реагентов в воде гидратация полярных групп разрывает связь между гидрофобными радикалами. В этом случае растворимость определяется соотношением энергии, затрачиваемой на отрыв молекул растворяющейся жидкости G_1 , а также энергии, выделяющейся при взаимодействии полярной группы с водой G_2

$$\Delta G = G_2 - G_1,$$

ΔG — убыль свободной энергии системы при растворении.

Низшие спирты, ксантогенаты и монокарбоновые кислоты хорошо растворяются в воде, так как вследствие малой длины углеводородной цепи энергия, выделяющаяся при взаимодействии полярной группы с водой значительно превышает величину дисперсионного взаимодействия между углеводородными радикалами. По мере удлинения цепи на каждое звено CH_2 дисперсионное взаимодействие увеличивается на 705 кал/моль, тогда как взаимодействие с водой увеличивается на значительно меньшую величину (на 175 кал/моль) и растворимость уменьшается.

Каковским И. А., на основе расчета убыли изобарного потенциала растворения органической жидкости в воде при удлинении ее аполярной части на одно звено CH_2 , выведено следующее соотношение растворимостей членов одного гомологического ряда [44]

$$S_{n+a} = \frac{S_n}{4,25^a} \quad \text{или} \quad (3.1)$$

$$\lg S_{n+a} = \lg S - 0,628a, \quad (3.2)$$

где S_n и S_{n+a} — растворимости n -го и $(n+a)$ -го членов гомологического ряда при удлинении углеводородной цепи на a звеньев CH_2 , моль/кг воды. Коэффициент 4,25 соответствует уменьшению растворимости каждого последующего члена гомологического ряда по сравнению с предыдущим. Это соотношение было проверено на растворимости алканов, спиртов и меркаптанов нормального строения.

Уравнения (3.1) и (3.2) справедливы только для растворимости органической жидкости в молекулярной форме. Если реагент диссоциирует на ионы, то его общая растворимость будет определяться выражением

$$S_{\text{об}} = S + \sqrt{SK_x},$$

где K_x — константа диссоциации реагента.

Характерной особенностью органических соединений гетерополярного строения является тесная взаимосвязь их объемных

и поверхностных свойств, которая выражается прежде всего в простой зависимости между растворимостью и способностью образовывать адсорбционные слои. С удлинением углеводородного радикала адсорбционная активность возрастает во столько раз, во сколько снижается растворимость.

Поскольку поверхностная активность ПАВ возрастает с увеличением длины цепи молекулы на одно звено CH_2 по правилу Дюкло—Траубе в 3—3,5 раза, то целесообразнее использовать высшие гомологи в качестве ПАВ. Эффективное же использование поверхностно-активных свойств ПАВ возможно при их достаточной растворимости в воде.

В этом случае растворимость ПАВ можно увеличить, изменив молекулярный баланс в сторону большей гидрофильности полярной группы, так как чем более полярна, менее экранирована и меньше по размерам полярная группа, тем выше и растворимость. Повышение растворимости ПАВ при увеличении гидрофильности полярной группы при той же длине углеводородной цепи хорошо иллюстрируется переходом от карбоновых кислот к их щелочным солям.

Ксантогенаты натрия и калия образуют истинные ионные растворы в воде. Характеристика водных растворов ксантогенатов, в частности их устойчивость в зависимости от pH среды, температуры, концентрации и других факторов, подробно рассмотрена в работах [75, 95, 222]. Здесь же отметим только, что под воздействием определенных факторов в водных растворах ксантогенаты окисляются до диксантогенидов, которые являются малорастворимыми в воде аполярными жидкостями.

Образование диксантогенидов во флотационной пульпе считается в настоящее время не только благоприятным, но и необходимым условием успешной флотации сульфидов. Их роль во флотации раскрыта благодаря работам Л. И. Каковского, А. А. Голикова и Л. А. Абрамова [1, 46, 65]. Позднее нами будут изложены некоторые способы эффективного получения диксантогенидов в жидкой фазе пульпы.

Рассмотрим подробнее некоторые поверхностные и объемные свойства растворов реагентов, относящихся к группе МПАВ.

В общем виде распределение молекул ПАВ между объемом раствора и адсорбционным слоем на поверхности раздела фаз можно представить уравнением [170]

$$\frac{C}{C_S} = \exp\left(-\frac{Wn - W_0}{RT}\right), \quad (3.3)$$

где C и C_S — концентрации ПАВ (моль/л) в объеме и адсорбционном слое; W и W_0 — работа переноса 1 г·моля метиленовых и полярных групп из объема фазы на поверхность раздела (ккал/моль); n — число метиленовых групп, перешедших при адсорбции из одной фазы в другую.

Поскольку при адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость—газ полярная часть молекул остается в той же фазе, т. е. $Wn \gg W_0$, то величиной W_0 в этом случае можно пренебречь и выражение (3.3) примет вид

$$\frac{C}{C_s} = \exp\left(-\frac{Wn}{RT}\right).$$

Предельной адсорбции ПАВ на поверхности раздела фаз (Γ_∞) соответствует определенная объемная концентрация C_m .

Если концентрацию в адсорбционном слое представить как

$$C_s = \frac{\Gamma_\infty}{\delta},$$

где δ — толщина поверхностного слоя, то величина C_m может быть определена по уравнению

$$C_m = \frac{\Gamma_\infty}{\delta} \exp\left(-\frac{Wn}{RT}\right). \quad (3.4)$$

В табл. 3.1 приведены значения максимальной адсорбции и величины работы адсорбции на метиленовую группу в системе газ—жидкость [170].

Отличительной способностью МПАВ является их способность при определенных концентрациях в водных растворах обратимо солюбилизировать, т. е. коллоидно растворять углеводороды или вообще органические вещества, практически не растворимые в воде. Такое растворение связано с мицеллообразованием и дефиальностью поверхностно-активных молекул или ионов.

Возникновение новой мицеллярной фазы в растворах МПАВ происходит при определенной четко выраженной критической концентрации (ККМ), зависящей от длины углеводородного радикала и от размеров и типа полярных групп МПАВ.

Изменение ККМ в зависимости от числа атомов углерода в углеводородном радикале МПАВ выражается следующим образом [44]

$$\lg C = A - Bm,$$

Таблица 3.1

Значения коэффициентов уравнений (3.4) и (3.5)

ПАВ	W , ккал/моль	Γ_∞/δ , моль/л	B , ккал/моль	A , моль/л
Спирты	0,700	8	0,750	160
Амины	0,700	8	0,750	160
Гидрохлориды амина	0,700	8	—	—
Кислоты	0,799	12	0,750	160
Алкилглюкозид	—	—	0,710	430

где C — критическая концентрация мицеллообразования; A и B — постоянные, характерные для разных гомологических рядов и температур; m — число атомов углерода (число групп CH_2).

Величина A зависит от природы и числа полярных групп или заместителей в углеводородной цепи и постоянна в пределах гомологического ряда. Величина B зависит от числа ионогенных групп в молекуле и примерно равна $\lg 2$ для всех МПАВ с одной ионогенной группой в молекуле. В табл. 3.2 приведены значения A и B для МПАВ.

П. А. Демченко и А. В. Думанский предложили для определения величины ККМ (в г/л) пользоваться уравнением

$$\text{ККМ} = \frac{K}{(M - M_{\text{кр}})^3},$$

где K — коэффициент; для мыл жирных кислот $K = 1,8 \cdot 10^6$, для алкилсульфатов — $5 \cdot 10^5$, для алкилбензолсульфонатов — $7 \cdot 10^5$ [53]; M — молекулярная масса исследуемого ПАВ; $M_{\text{кр}}$ — критическая молекулярная масса (молекулярная масса гомолога, не образующего в растворе мицелл);

В работе [170] зависимость ККМ и растворимости от числа метиленовых групп в молекуле ПАВ (n) выражается уравнением

$$\text{ККМ}, S = A \exp\left(-\frac{Bn}{RT}\right), \quad (3.5)$$

где A и B — коэффициенты, значения которых для некоторых ПАВ приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.2

Постоянные A и B для различных МПАВ

Соединение	°С	A	B
RCOOK	25	1,63	0,290
RCOOK	45	1,74	0,292
RSO ₃ Na	40	1,59	0,294
RSO ₃ Na	50	1,63	0,294
RSO ₄ Na	45	1,42	0,295
RNO ₃ Cl	45	1,79	0,296
RN(CH ₃) ₃ Br	60	1,77	0,292
RCN(COOK) ₂	25	1,54	0,220
RCN(COOK)CH(COOK) ₂	25	1,70	0,226
Алкилглюкозид	25	2,64	0,530

Наличие в углеводородной цепи одной двойной связи увеличивает ККМ примерно в 3—4 раза по сравнению с аналогичным предельным соединением. Наоборот, введение бензольного кольца в углеводородную цепь уменьшает ККМ примерно в 3—5 раз. Для ионогенных МПАВ природа гидрофильных групп влияет на величину ККМ незначительно, так как растворимость ионогенных ПАВ зависит от их диссоциации, а все одновалентные длинноцепочечные коллоидные электролиты практически полностью диссоциируют.

Процесс мицеллообразования в растворах ПАВ связан с уменьшением свободной энергии системы в результате агрегирования углеводородных цепей молекул.

Образование мицелл в растворе имеет место, если энергия агрегирования углеводородных цепей достаточна, чтобы компенсировать электростатическое отталкивание между полярными группами. Чем короче углеводородная цепь, тем меньше понижается свободная энергия системы в результате агрегирования и тем выше концентрация, при которой начинается образование мицелл. Форма и размер образующихся мицелл зависят от молекулярной структуры МПАВ, их концентрации, температуры системы и присутствия электролитов и солюбилизирующего вещества [85]. По Ребиндеру П. А. в области малых концентраций (ККМ) мицеллы МПАВ всегда симметричны, имеют сферондальную форму и равномерно покрыты с поверхности гидратированными полярными группами. Их межфазное натяжение — удельная свободная поверхностная энергия на границе с окружающей дисперсной средой — очень близко к нулю. Мицеллы стабилизированы и не могут взаимодействовать друг с другом. Вязкость таких коллоидных систем остается постоянной и подчиняется уравнению [159]

$$\eta = \eta_1 (1 - \alpha \varphi),$$

где η_1 — вязкость истинного раствора при концентрации, равной ККМ (почти равная вязкости чистой воды); α — коэффициент, равный 2,5; φ — относительный объем системы, занятой мицеллами.

По мере увеличения концентрации МПАВ мицеллы становятся все более асимметричными, превращаясь в эллипсоиды, цилиндры. Этот переход связан с ростом степени ассоциации (укрупнением) мицелл. Поверхность мицелл перестает быть однородно-гидрофильной. По периметру мицелл возникают коагуляционные центры в результате гидрофобных взаимодействий между углеводородными цепями соседних мицелл. Это приводит к образованию пространственной структуры и ориентационных эффектов, вызывающих аномально высокую вязкость [159].

Характер влияния температуры на мицеллообразование (на величину ККМ) до конца не выяснен. Считается, что при повышении температуры в полидисперсном растворе МПАВ коллоид-

но-молекулярное равновесие сдвигается в сторону неассоциированных частиц и указывается, что при повышенных температурах вероятно полная пептизация мицелл до молекул или ионов. Однако в работе З. Н. Маркиной [104] показано, что это не так. Методами кондуктометрии, поверхностного натяжения и интерферометрически в интервале температур 5—90 °С были исследованы ККМ водных растворов натриевых солей предельных жирных кислот (от C₅ до C₁₃), олеата натрия и додецилсульфата натрия и показано, что небольшое увеличение ККМ с ростом температуры наблюдается только для водных растворов додецилсульфата натрия, олеата натрия и натриевых солей высших гомологов жирных кислот (до каприната натрия). С увеличением гидрофобности молекул мыл рост ККМ с повышением температуры уменьшается и, начиная с каприната натрия, практически не наблюдается, т. е. даже при достаточно высоких температурах мицеллы представляют довольно устойчивые образования.

Рассчитанные на основе измерения светорассеяния водными растворами олеата натрия (концентрацией до 15 г на 100 мл) средние мицеллярные массы и степень агрегации мицелл (табл. 3.3) указывают на то, что мицеллы в разбавленных растворах олеата натрия являются действительно сферическими, так как сферичность мицелл сохраняется до степени агрегации ~ 200 молекул в мицелле.

Уменьшение мицеллярной массы и степени агрегации мицелл с повышением температуры незначительно, что позволяет предполагать только некоторое уменьшение размеров сферических мицелл с повышением температуры, но не пептизацию их до исходных молекул.

Солюбилизующая способность МПАВ по отношению к углеводам значительно зависит от формы и размеров мицелл и от строения солюбилизующего вещества. Пластинчатые мицеллы характеризуются более высокой солюбилизующей способностью по сравнению со сфероидальными.

Таблица 3.3

Средняя мицеллярная масса (M) и степень агрегации мицелл в водных растворах олеата натрия при различных температурах [202]

Температура, °С	M, а. е. м.	Степень агрегации	Температура, °С	M, а. е. м.	Степень агрегации
20	10 000	33	50	6500	21
30	8 000	26	60	6080	20
40	7 700	25			

Солюбилизация углеводов мицеллами МПАВ вызывает увеличение общего объема мицелл (табл. 3.4). При этом по данным [202] увеличение мицеллярной массы происходит не только в результате включения молекул углеводов в имеющиеся мицеллы МПАВ, но также и путем увеличения числа молекул МПАВ в мицелле, что объясняется увеличением гидрофобности мицеллы при включении углеводорода в ее внутреннюю сферу, и поэтому для сохранения устойчивости должна увеличиться степень агрегации системы. Таким образом, процесс солюбилизации сопровождается перестройкой сферических мицелл с увеличением степени их агрегации. Изменяются и реологические свойства системы; солюбилизация углеводов в области сферональных мицелл всегда вызывает повышение вязкости коллоидной дисперсии МПАВ в 2—3 раза.

В области пластинчатых мицелл добавки углеводов вызывают противоположный и резко выраженный эффект изменения вязкости. Сильно повышенная вязкость понижается, что объясняется деструкцией пластинчатых мицелл до сферических. Молекулы углеводорода, проникая во внутреннюю аполярную часть мицеллярных слоев, раздвигают обкладки из молекул мыла и значительно гидрофобизируют мицеллы мыла, особенно по боковой поверхности, вследствие чего такие мицеллы самопроизвольно перегруппировываются с образованием более устойчивых симметричных сферональных мицелл [201].

Присутствие в системе солюбилизированных веществ вызывает снижение ККМ растворов ПАВ, что качественно может быть объяснено следующим образом.

При растворении в воде органических веществ, в том числе и ПАВ, происходит изменение ее структуры. Вокруг растворен-

Таблица 3.4

Влияние солюбилизации углеводов на мицеллярный состав в водных растворах олеата натрия

Углеводород	t , °C	Количество со- любилизируемо- го углеводорода, моль/моль	Средняя мицеллярная масса, а. с. м.	Степень агрегации	Число молекул углеводорода в мицелле	Число дополни- тельных молекул мыла в мицелле
Октан	20	0,53	20 000	54	29	22
	40	0,89	16 700	41	36	16
	60	1,20	14 000	32	38	12
Бензол	20	1,76	50 000	114	200	80
	40	2,76	45 000	86	236	62
	60	4,78	38 000	56	270	55

ных молекул углеводорода или углеводородных радикалов ПАВ образуются «гроздь» связанной водородными связями воды. В работе [219] показано, что при растворении в воде ароматических и алифатических углеводородов относительное количество водородных связей возрастает соответственно с 0,462 до 0,556 и 0,592. Повышение относительного числа Н-связей в этом случае обусловлено увеличением степени упорядоченности воды, так как доля растворенного вещества ничтожно мала, т. е. углеводороды и углеводородные цепи дефильных молекул промотируют структурообразование в воде, вызывая этим значительное уменьшение энтропии всей системы. При малых концентрациях ПАВ или углеводородов отрицательное изменение энтропии полностью компенсируется отрицательным изменением энтальпии в результате увеличения степени водородного связывания [104]. При определенной концентрации органического вещества уменьшение энтропии системы за счет структурообразования в воде больше не может компенсироваться уменьшением энтальпии. Для углеводородов это предел растворимости, а для дефильных молекул при этой концентрации происходит мицеллообразование. Процесс структурообразования в воде прекращается, если в растворе происходят гидрофобные взаимодействия (объединения гидрофобных частей молекул органических веществ), приводящие к образованию ассоциатов (мицелл, надмолекулярных структур) из молекул ПАВ.

В системе вода—ПАВ гидрофобные взаимодействия изменяются при введении добавок (другого ПАВ или углеводородов).

В тройной системе (МПАВ—углеводород—вода) мицеллообразование наступает при меньшей концентрации МПАВ, чем в системе МПАВ—вода, вследствие одновременного включения углеводорода внутрь мицелл путем солюбилизации (табл. 3.5). Это приводит к более значительному увеличению энтропии, так как в процессе образования укрупненных мицеллярных агрегатов, насыщенных углеводородом, в большей мере разрушается структура из молекул воды, существовавшая вокруг углеводородных радикалов.

Влияние строения углеводородов на их солюбилизированность исследовано П. А. Демченко и А. В. Думанским [53]. По способности солюбилизироваться исследованные углеводороды располагаются в следующий ряд: бензол, толуол, стирол, о-ксиллол, этилбензол, гектан, изооктан, октан. Авторы считают, что определяющим фактором коллоидного растворения углеводородов является энергия их связи с МПАВ, причем более высокая степень солюбилизации ароматических углеводородов и мономера объясняется большей энергией их связи с мицеллярными структурами МПАВ в растворе. Это хорошо согласуется с данными З. Н. Маркиной по снижению ККМ МПАВ углеводородами различного строения (см. табл. 3.5). При солюбилизации

ароматические углеводороды располагаются не только между конечными группами углеводородных радикалов МПАВ, ассоциированных в мицеллы, но и в пространстве между длинными боковыми сторонами их.

Солюбилизация не углеводов, а полярных органических веществ подробно исследована в работе З. Н. Маркиной и Т. С. Граковой на примере олеофильных алифатических спиртов [103]. Если солюбилизированные молекулы углеводов располагаются главным образом в гидрофобном ядре мицеллы, то для высших спиртов (как и других полярных длинноцепочечных соединений) характерно встраивание во внешний слой мицеллы с ориентацией, аналогичной молекулам МПАВ. Авторы работы [103] показали, что коллоидная растворимость спиртов при использовании в качестве МПАВ олеата натрия значительно выше по сравнению с растворимостью их в чистой воде (рис. 3.1). При этом найденная по данным светорассеяния мицеллярная масса смешанных мицелл оказалась вдвое большей, чем у чистых растворов олеата натрия. Ранее в работах З. Н. Маркиной и П. А. Ребиндера [201, 202] было показано, что солюбилизация углеводов вызывает гораздо менее заметное увеличение размеров мицелл, а в некоторых случаях ведет даже к их разукрупнению и переходу от пластинчатых к сферондальным. По мнению авторов [103], наблюдаемое укрупнение мицелл в присутствии спирта в значительной степени связано с уменьшением электростатической составляющей работы процессов ассоциации молекул ионогенного МПАВ (за счет снижения плотности заряда на поверхности мицеллы при включении в нее спирта) и со способностью молекул спирта к ионно-дипольным взаимодействиям с молекулами МПАВ и

Таблица 3.5

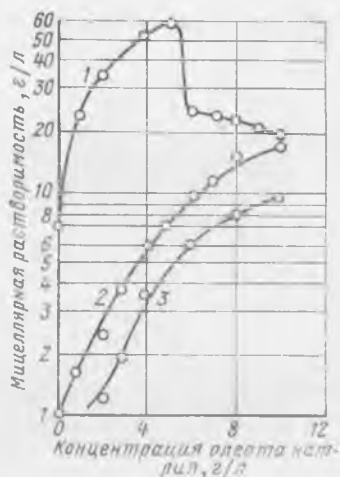
Снижение ККМ при истинном растворении (до ККМ) углеводов в водных растворах натриевых мыл [104]

Соединение	Температура, °С	ККМ, г/100 мл	Снижение ККМ					
			Бензол		Этилбензол		Октан	
			г/100 мл	%	г/100 мл	%	г/100 мл	%
Капронат	20	10,1	2,5	24,8	—	—	—	—
	40	11,1	3,1	27,9	—	—	—	—
Лаурат	30—60	0,530	0,085	16,0	0,051	9,6	0	0
Миристал	30—60	0,115	0,017	14,8	0,011	9,6	0,007	6,0

Рис. 3.1

Зависимость солюбилизации спиртов от концентрации водных растворов олеата натрия:

1 — гексильовый спирт; 2 — октиловый; 3 — дециловый



образованию водородных связей. Немаловажное значение при этом имеет также, вероятно, облегчение пространственного структурообразования при взаимодействии спиртов с МПАВ в водной среде.

Термодинамический анализ процесса солюбилизации углеводов и спиртов в растворах МПАВ, выполненный в работах [103, 104], показал, что солюбилизация углеводов носит в основном энтропийный характер, так как изменения энтальпии положительны в пределах 1—5 ккал/моль (табл. 3.6). При солюбилизации спиртов выигрыш свободной энергии достигается как за счет увеличения энтропии системы, так и за счет отрицательных изменений энтальпии (табл. 3.7).

Солюбилизацию следует отличать от гидротропии — повышенной растворимости углеводов в истинных водных растворах любых ПАВ вследствие уменьшения полярности растворителя (воды).

При растворении углеводов в водных растворах гидротропного агента (ПАВ второй группы или МПАВ до ККМ) энергия расходуется на отрыв молекул углеводорода от масляной фазы (энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий) и на разрушение связанной водородными связями структурами воды, чтобы создать области, в которые могли бы входить молекулы углеводорода. При мицеллярном растворении углеводов

Таблица 3.6

Изменение энтальпии (ккал/моль) при солюбилизации углеводов в водных растворах олеата натрия

Концентрация олеата натрия, г/100 мл	Октан	Циклогексан	Бензол	Этилбензол
2,5	3,81	3,50	3,42	3,22
5,0	3,80	3,37	3,40	2,10
8,0	—	3,50	—	—
10,0	3,25	2,85	2,28	1,98

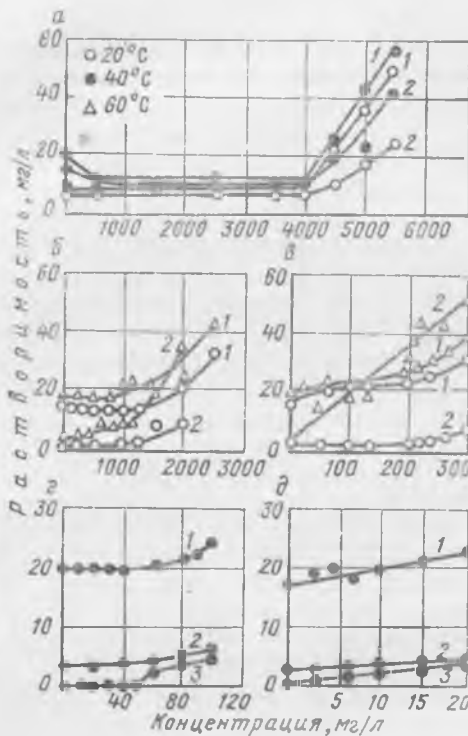


Рис. 3.2

Растворимость бензола (1), этилбензола (2) и октана (3) в зависимости от концентрации водных растворов бутирата (а), капроната (б), каприната (в), лаурата (г) и мирилата (д) натрия при различных температурах

энергия расходуется только на отрыв молекул от масляной фазы. Области, в которых может растворяться углеводород, уже существуют в виде ядер мицелл.

Гидротропная растворимость углеводородов в растворах ПАВ сильно зависит от природы углеводорода. Если бензол и этилбензол заметно растворяются и при концентрациях ниже ККМ (π -связь в молекуле), то октан растворяется до ККМ только в растворах мыл, начиная с мирилата натрия

(рис. 3.2). Растворимость углеводородов ниже ККМ растет с температурой и тем сильнее, чем выше концентрация ПАВ в растворе.

Все эти данные представляют определенный интерес в связи с применением в последнее время сочетаний аполярных и гетерополярных соединений не только при флотации молибдена, серы и угля, но и при флотации сульфидных минералов.

Таблица 3.7

Изменение свободной энергии системы при солюбилизации спиртов в водных растворах олеата натрия

Концентрация олеата натрия, г/100 мл	Гексилловый спирт		Октиловый спирт		Дециловый спирт	
	$-\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$
2,0	0,8	3,2	0,6	4,3	3,4	2,0
4,0	0,8	3,2	0,5	4,5	4,1	1,4
8,0	0,3	3,6	0,6	4,4	—	—
10,0	0,2	3,2	0,5	4,5	—	—

3.2. Коллоидно-дисперсное состояние мицеллообразующих собирателей в присутствии ПАВ

Дисперсность водных растворов органических флотационных реагентов играет существенно важную роль в их действии при флотации. Наибольшее значение характеристика дисперсности имеет для малорастворимых реагентов — углеводов, жирных кислот, масел, а также мицеллообразующих реагентов. Для растворимых реагентов типа ксантогената, образующих истинные растворы, характеристика дисперсности указывает на степень разложения и образования диксантогената.

Водные растворы мыл и других поверхностно-активных веществ с достаточно развитыми углеводородными радикалами являются полукolloидными электролитами, один из ионов которых обладает высокой поверхностной активностью. Их растворы являются равновесными системами, для каждой температуры и концентрации имеется определенная характеристика дисперсности — от молекул и ионов до крупных мицелл.

Степень агрегирования оксигидрильного собирателя в пульпе определяет количество наиболее флотационно-активных ионов собирателя и влияет на его распределение по поверхности минерала, которое в общем случае тем равномернее, чем более тонко диспергирован реагент.

Адсорбция мицелл на поверхности частиц минералов протекает в основном под действием тех же сил, что и адсорбция ионов, поскольку закрепление происходит полярными группами, выступающими на поверхности мицелл при любой их структуре.

Однако адсорбция собирателей в виде мицелл менее эффективна для флотации, чем адсорбция ионов, так как при этом происходит менее эффективная гидрофобизация поверхности вследствие того, что в водную фазу из адсорбционного слоя направлены в большом количестве гидратированные полярные группы. То есть адсорбция мицелл подобна образованию второго молекулярного слоя с полярными группами, обращенными в водную среду. Образование полимолекулярных скоплений вызывает значительное, но бесполезное для флотации увеличение расхода реагентов; взаимодействие реагентов с минералами в мицеллярном виде происходит медленней. Мицеллярное закрепление на твердой поверхности отличается меньшей устойчивостью. Полимолекулярные адсорбционные слои рассматриваемых реагентов на границе газ—жидкость обладают повышенной устойчивостью, особенно при старении, чем значительно снижается активность пузырьков при флотации [77].

Все перечисленное позволяет сделать вывод, что получение оптимальной дисперсности водных растворов рассматриваемых реагентов должно повысить их флотационную активность

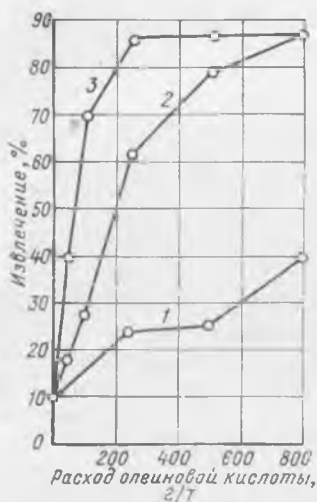


Рис. 3.3

Влияние степени дисперсности олеиновой кислоты на флотацию барита:

1 — грубая эмульсия олеиновой кислоты; 2 — ультразвуковая эмульсия олеиновой кислоты; 3 — 1%-ный спиртовой раствор олеиновой кислоты

и избирательность действия. Это хорошо иллюстрируется результатами флотации барита олеиновой кислотой различной дисперсности [75] (рис. 3.3).

Диспергирование мицелл оксигидрильных собирателей является важной технологической задачей и может осуществляться различными методами. Наиболее эффективным является метод поверхностно-активных добавок, впервые примененный для флотации В. И. Классеном [78, 79]. Этот

метод широко применяется для диспергирования растворов жирных кислот и мыл в ряде отраслей промышленности — химической, текстильной, при производстве красителей, моющих веществ, смазочных масел и др. Процесс диспергирования хорошо протекает при обычной температуре и незначительной концентрации реагентов-диспергаторов [183].

Роль реагента-диспергатора, по мнению некоторых авторов, сводится к понижению поверхностного натяжения на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и к образованию защитных адсорбционных покрытий, препятствующих коагуляции [94]. Добавленные в коллоидный раствор жирной кислоты или мыла молекулы поверхностно-активных веществ проникают в мицеллы, накапливаясь между углеводородными радикалами. Вследствие большой поверхности молекул поверхностно-активных веществ они сильно гидратируются: гидратированная молекула является своеобразным «клином», диспергирующим мицеллы. Отделенные таким путем от мицеллы части стабилизированы адсорбированными на них молекулами поверхностно-активного вещества.

В качестве реагентов-диспергаторов могут применяться соединения типа алкилсульфатов, алкиларилсульфонатов, эфиры алкилфенилполигликолей и др. [145].

Алкилсульфаты, алкил- и алкиларилсульфонаты, как и жирные кислоты, имеют полярные группы, обуславливающие их поверхностно-активные свойства и способность к солеобразованию, и гидрофобные радикалы. Как и у мыл жирных кислот, величина и строение алкильного радикала влияют на физико-химические свойства реагента: с ростом углеводородной цепи уменьшается его растворимость в воде, понижается температура гелеобразования.

В отличие от жирных кислот эти соединения являются более сильными, их соли в водных растворах менее гидролизуются. Алкилсульфаты обладают более сильными поверхностно-активными свойствами, чем алкиларилсульфонаты с углеводородной цепью такой же длины, причем и те и другие свойства проявляют не только в щелочной, но и в кислой средах, что выгодно отличает их от жирных кислот. Кальциевые и магниевые соли сульфатов и сульфонов более растворимы в воде, чем соответствующие мыла жирных кислот, кроме того, они являются диспергаторами свежееобразующихся кальциевых мыл органических кислот.

Нечувствительность алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов к солям жесткости и их способность диспергировать мыла жирных кислот весьма важны для флотации жирными кислотами, так как в пульпе всегда присутствует большое количество polyvalentных катионов (как в виде солей жесткости, так и перешедших в раствор из руды), образующих нерастворимые соли с собирателем.

Являясь поверхностно-активными веществами, алкилсульфаты и сульфонаты адсорбируются на границе раздела фаз жидкость—газ и твердое—газ, действуя как пенообразователи и собиратели. Известно применение их в качестве собирателей при флотации барита, графита, флюорита, берилла, касситерита, родохрозита, шеелита и т. д. [49, 203].

Для существенного повышения эффективности действия олеата натрия диспергированием достаточны очень небольшие добавки алкилсульфата (1—10 % от расхода собирателя).

Исследование кинетики мицеллообразования олеата натрия показало, что в момент растворения он образует (при флотационных концентрациях 25—50 мг/л и температуре 25 °С) совершенно прозрачные, молекулярно-дисперсные растворы. Через несколько минут начинается заметное помутнение раствора, соответствующее началу образования коллоидных частиц, которое продолжается особенно интенсивно в течение первых шести часов. Правые ветви кривых (рис. 3.4) соответствуют процессу укрупнения коллоидных частиц, которое регистрируется прибором (фотокolorиметр) как осветление раствора. Оба процесса — образования и укрупнения коллоидных частиц протекают одновременно, однако вначале интенсивно идет первый, а через трое-четыре суток второй.

В присутствии поверхностно-активных диспергаторов скорость коллоидизации уменьшается (рис. 3.4, кривые 2, 3), отмечаются периоды стабильного состояния раствора, когда на протяжении нескольких суток их агрегативное состояние меняется незначительно. С увеличением расхода диспергатора оптическая плотность раствора олеата натрия уменьшается, что соответствует сдвигу равновесного состояния раствора в сторону преобладания ионно-молекулярной формы (рис. 3.5).

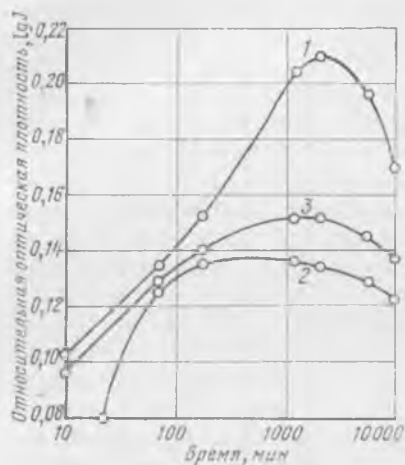


Рис. 3.4

Кинетика изменения оптической плотности растворов олеата натрия (25 мг/л): 1 — без алкилсульфата натрия; 2 и 3 — с алкилсульфатом натрия соответственно 0,25 и 1,25 мг/л

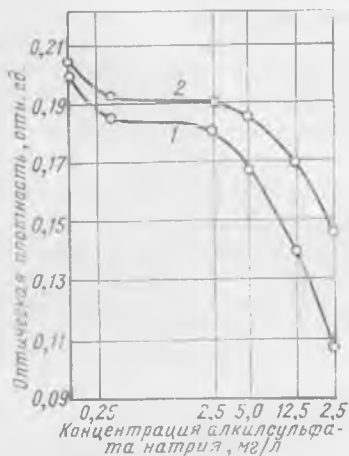


Рис. 3.5

Изменение оптической плотности растворов олеата натрия (25 мг/л) в зависимости от концентрации алкилсульфата натрия:

1 и 2 — соответственно через 2 и 24 ч после растворения

Контрольное измерение оптической плотности растворов алкилсульфата натрия при концентрациях до 2,5 мг/л показало, что они при данном методе измерения не влияют на этот показатель, поскольку находятся в молекулярно- или ионно-дисперсном состоянии.

Оптическая плотность растворов не является однозначным индикатором коллоидизации, однако на основании сопоставления кривых изменения оптической плотности растворов во времени можно сделать вывод, что для эффективного использования растворов олеата натрия необходимо строго учитывать время старения.

Процесс старения является одним из самых сложных явлений коллоидной химии. Образующиеся в процессе старения мицеллы отличаются большой величиной и стабильностью, они могут существовать в растворах с концентрацией в десятки раз меньшей ККМ.

Скорость старения зависит в основном от двух факторов: концентрации раствора и его температуры. Обычно приготовляемые растворы олеата натрия имеют концентрацию 1—5 %, что в несколько раз превышает ККМ (~500 мг/л), а это означает, что растворы будут быстро стареть. Отсюда следует практический вывод о необходимости поддержания высокой

температуры и применения стабилизирующих добавок при подготовке флотационного собирателя этого типа.

При расходе жирнокислотного собирателя около 1 кг/т руды его концентрация в пульпе примерно в два раза меньше ККМ. На этом основан разработанный В. И. Класеном способ подготовки олеиновой кислоты к подаче в процесс, который заключается в следующем: олеиновая кислота постепенно подается в небольшой объем энергично перемешиваемого горячего щелочного раствора в присутствии небольшого количества соснового масла. Приготовленный раствор направляется в холодную пульпу в нагретом виде. При этом способе подготовки реагентов одновременно осуществляются процессы: омыление олеиновой кислоты, диспергирование олеата натрия, чему способствует высокая температура среды, стабилизация процесса тонкого диспергирования сосновым маслом в результате понижения поверхностного натяжения на границе раздела эмульгируемое вещество—среда и гомогенизация раствора, т. е. придание однородности размерам частиц мыла в результате энергичного механического перемешивания.

При введении горячего раствора в холодную пульпу концентрация мыла резко уменьшается, благодаря чему дальнейшее структурообразование мицелл не происходит. Важную роль при этом играет и сосновое масло, которое также препятствует возникновению и укрупнению мицелл, чем улучшает использование собирателя.

Применение описанного способа диспергирования олеиновой кислоты обеспечивает высокое извлечение полезного минерала

Таблица 3.8

Влияние температуры пульпы и диспергирующих добавок на стабильность действия олеата натрия в зависимости от времени старения

Время старения, сут	Извлечение (Ta, Nb), %					
	Температура пульпы 20 °С				Температура пульпы 40 °С	
	олеат натрия 0,1 %	олеат натрия 0,5 %	олеат натрия 0,1 % в смеси с сульфатом	олеат натрия 0,5 % в смеси с сульфатом	олеат натрия 0,1 %	олеат натрия 0,5 %
1	64,0	60,1	80,1	84,0	81,5	76,5
5	68,5	73,3	81,5	78,5	81,5	80,5
10	77,5	73,8	80,0	78,0	76,5	83,5
30	14,8	35,1	84,0	85,1	62,0	93,5

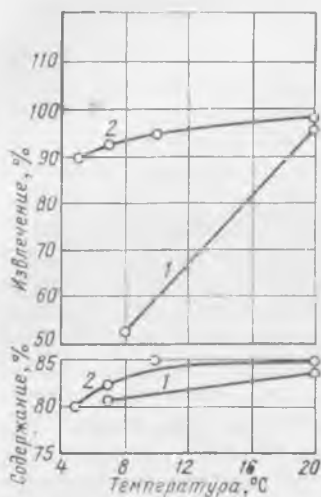


Рис. 3.6

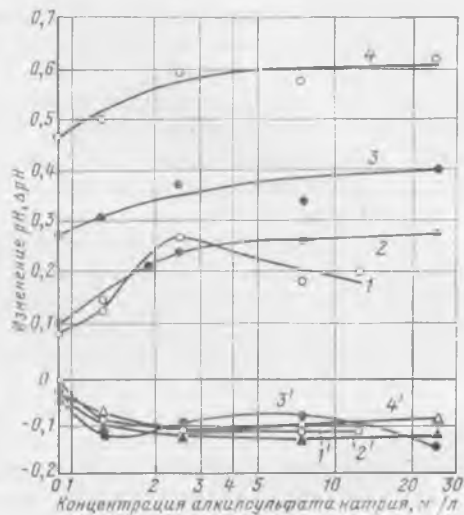
Зависимость флотации плавиково-шпатовой руды от температуры пульпы и от различной подготовки олеиновой кислоты:

1 — олеиновая кислота; 2 — деструктурированная олеиновая кислота

Рис. 3.7

Влияние реагента-диспергатора на гидролиз олеата натрия при концентрациях олеата натрия 5 мг/л (1, 1'); 12,5 мг/л (2, 2'); 25 мг/л (3, 3') и 50 мг/л (4, 4'):

1—4 — pH=7,0; 1'—4' — pH=9,0



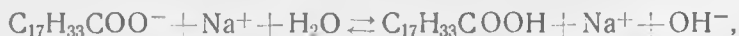
при температурах 5—6°C (рис. 3.6), т. е. устраняется основное отрицательное свойство жирнокислотных собирателей — зависимость эффективности действия от температуры пульпы.

Исследования, проведенные на микролитсодержащей танталолинобедовой руде, показывают, что нагревание пульпы до 40°C и применение диспергирующих добавок (сульфанола) примерно одинаково стабилизируют действие реагента, особенно если со времени его приготовления прошло несколько дней (табл. 3.8).

Однако применение диспергирующих добавок проще организационно и экономически целесообразнее.

Косвенным подтверждением диспергирования мицелл олеата натрия и олеиновой кислоты поверхностно-активными веществами может служить изменение степени гидролиза олеата натрия и изменение концентрации ионов OH^- в этих растворах.

Концентрация олеат-ионов зависит от гидролиза олеата натрия.



откуда константа гидролиза

$$K = \frac{[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-]} = \frac{[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}] 10^{(pH - 14)}}{[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-]}$$

С увеличением щелочности раствора концентрация олеатионов в растворе возрастает.

Гидролиз раствора олеата натрия при его растворении оценивается по изменению рН раствора по сравнению с рН воды, в которой растворяется мыло. Это приращение рН, очевидно, тем выше, чем больше поверхность мицелл мыла, т. е. чем выше дисперсность раствора [114]. При растворении олеата натрия в присутствии реагента-диспергатора (алкилсульфата натрия) при рН среды, равном 7, происходит значительно большее приращение рН (Δ рН) раствора, чем при растворении одного олеата натрия (рис. 3.7). Контрольные измерения растворов алкилсульфата натрия исследованных концентраций показали, что изменение рН растворов в присутствии алкилсульфата натрия находится в пределах ошибки опыта. Это однозначно указывает на большую дисперсность олеата натрия и, следовательно, на сдвиг реакции гидролиза в сторону образования олеатионов в присутствии реагента-диспергатора.

Снижение рН растворов олеата натрия при высоких значениях рН=8—9 исходных растворов также свидетельствует об адсорбции OH^- на мицеллах олеата натрия (см. рис. 3.7, кривые 1—4). При этом более заметное снижение рН наблюдается также в присутствии реагента-диспергатора, что указывает на большую дисперсность олеата натрия и, следовательно, большую величину адсорбции ионов OH^- мицеллами мыла.

Для достаточно заметного диспергирования мицеллы олеата натрия необходимы очень малые дозировки реагента-диспергатора (1,25—2,5 мг/л).

Адсорбционные и флотационные исследования, выполненные с применением тридецилата натрия, меченого изотопом ^{14}C , позволили оценить эффективность действия жирнокислотного собирателя, обработанного ПАВ (алкилсульфатом натрия) [139].

Исследование адсорбции тридецилата натрия на молибдените показало (табл. 3.9), что количество адсорбированного реагента возрастает при добавках алкилсульфата натрия, причем это увеличение заметнее с ростом исходной концентрации собирателя, так как вероятность агрегирования при высоких концентрациях больше и диспергирующее влияние алкилсульфата заметнее.

Распределение тридецилата натрия по продуктам флотации изучалось при флотации синтетической смеси молибденита и кварца крупностью соответственно —0,150+0,074 мм и —0,21+0,15 мм (табл. 3.10).

Удельная адсорбция тридецилата натрия поверхностью молибденита максимальна при флотации одним тридецилатом натрия. При введении керосина и соды керосин, занимая часть поверхности минерала, снижает удельную адсорбцию тридецилата натрия. Однако эффективность использования тридецилата натрия повышается почти вдвое (16,3 % по сравнению с 9 %)

магния, что приводит к потере собирателя. Важно подчеркнуть, что реагенты-диспергаторы не только повышают начальную дисперсность раствора, но способны диспергировать также и нерастворимые, свежобразованные олеаты кальция и магния. Это должно содействовать повышению эффективности действия собирателя в жесткой воде.

Введение соды не исключает полностью реакцию образования олеатов кальция и магния. Поэтому добавки алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов, являющихся диспергаторами свежобразованных олеатов кальция и магния, увеличивают активность собирателя при флотации в жесткой воде.

Как уже отмечалось, флотация в жесткой воде оксигидрильными собирателями значительно улучшается в присутствии нечувствительных к солям жесткости ПАВ. Так, в работе [102] показано, что высокие технологические показатели при флотации железных руд олеатом натрия достигаются введением детергента (омыленное дистиллированное талловое масло).

В работе исследовались оптимальные соотношения собирателя и диспергатора. Установлено, что флотируемость минералов повышалась при небольших расходах добавок ПАВ, порядка 40—50 г/т. Для изучения диспергирования мицелл применялось нефелометрическое изучение прозрачности растворов. Выявлено исследователем, что различие констант нестойкости мыл мицелл способствует улучшению флотоактивности раствора при уменьшении прочности связи катиона с анионом жирной кислоты. При сравнительно одинаковой активности катионов ион кальция обладает более сильным мицеллообразованием.

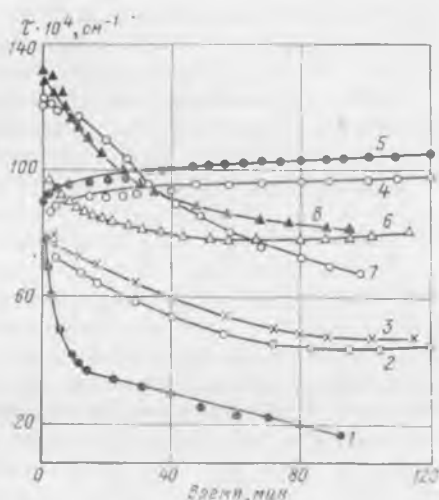
Эффективными реагентами-диспергаторами могут быть и алифатические спирты, обладающие значительной поверхностной активностью. В работе [5] показана целесообразность их применения для диспергирования высших алифатических аминов при флотации калийных руд. Растворимость солей аминов в воде с увеличением длины углеводородной цепи понижается, и особенно заметно в растворах хлоридов калия и натрия. В насыщенных солевых растворах происходит интенсивное мицеллообразование аминов, сопровождающееся агрегацией и флокуляцией мицелл, что приводит к неэффективному использованию собирателя вследствие его крупно-дисперсного состояния и неравномерного распределения в объеме пульпы.

Диспергация и стабилизация мицелл аминов спиртами объясняется способностью аминов образовывать с другими поверхностно-активными веществами смешанные мицеллы в результате солюбилизации спиртов с длинной углеводородной цепью. При этом происходит разупорядочение структуры внутренней углеводородной части мицелл и их разукрупнение и стабилизация.

Рис. 3.8

Зависимость мутности растворов амина $S_{18}(\tau)$ от времени при добавке эквимольных количеств нормальных алифатических спиртов (концентрация амина $6,6 \times 10^{-6}$ моль/л; концентрация спирта — $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л):

1 — в отсутствие спирта; 2 — этиловый; 3 — бутиловый; 4 — гексильный; 5 — гептиловый; 6 — октиловый; 7 — нониловый; 8 — дециловый



На рис. 3.8 показано качественное изменение во времени мицеллярной структуры растворов уксуснокислой соли амина S_{18} в близком к насыщенному раствору KCl при добавлении эквимольных растворов спиртов. В отсутствие спиртов (см. рис. 3.8, кривая 1) происходит быстрое осветление раствора, так как крупные агрегированные мицеллы амина всплывают. Низшие спирты (C_2 — C_4) частично диспергируют мицеллы, замедляя скорость осветления раствора. Наиболее эффективно диспергируют мицеллы амина спирты C_6 — C_8 , в их присутствии мицеллы амина сохраняются в тонкодиспергированном состоянии длительное время (см. рис. 3.8, кривые 4—6). При дальнейшем увеличении длины углеводородного радикала спирта резко возрастает первоначальная мутность раствора, что свидетельствует об интенсивном образовании смешанных мицелл, которые, однако, агрегируют во времени, поэтому раствор постепенно осветляется. Различие в действии спиртов с разной длиной углеводородной цепи авторы работы [5] объясняют размерами их молекул и полярностью, т. е. действием дисперсионных и электростатических вандер-ваальсовых сил. Электростатическое силы взаимодействия, зависящие от величины дипольного момента у спиртов и аминов, изменяются незначительно, так как дипольный момент спиртов почти не зависит от длины углеводородной цепи.

Дисперсионные же силы притяжения возрастают с увеличением длины углеводородной цепи и, следовательно, более существенно проявляются при взаимодействии углеводородных радикалов мицелл с радикалами высоких гомологов спиртов. Однако взаимодействие спиртов с числом атомов углерода более девяти с углеводородными центрами мицелл препятствуют стерические факторы, вследствие чего указанные спирты

незначительно повышают дисперсность и стабильность мицелл. Наиболее эффективными диспергаторами аминов оказываются средние члены гомологического ряда спиртов—С₆—С₈.

Диспергированные под действием спиртов мицеллы аминов устойчивы в растворе и равномерно распределены в объеме пульпы, вследствие чего эффективность использования реагента-собирателя возрастает на 25—30 % при флотации КС1 (табл. 3.11). Следовательно, тот же флотационный эффект может быть достигнут при меньшем расходе аминов.

Диспергирование мицелл высших алифатических аминов спиртами значительно повышает адсорбционную и флотационную активность аминов, обеспечивающую существенную интенсификацию процесса обогащения калийных руд.

В работе [167] на примере флотации роговой обманки также показана эффективность обработки аминов органическими добавками. Резкое увеличение извлечения роговой обманки наблюдалось уже при небольших добавках органических соединений (бутилового и октилового спиртов, Э-1 и ОП-7, мыла дистиллированного таллового масла—МДТМ, олеиновой кислоты и олеата натрия, пиролизата и салицилата натрия и полиоксиэтилена) в количестве 0,5—1,0 мг/л, что составляло 10—20 % от расхода солянокислого октадециламина. Рассматривая действие спиртов и моющих средств типа ОП, автор работы [167] утверждает, что максимальная активация процесса происходит

Таблица 3.11

Влияние спиртов на выход КС1 (пенного продукта) и эффективность использования уксуснокислого амина С₁₈ (расход амина — 100 г/т)

Показатели	Расход спирта, мл/т					
	0	12	24	40	80	100
<i>n</i> -гекспловый спирт						
Выход пенного продукта, %	36,0	63,4	69,4	81,7	92,0	96,9
Адсорбция амина, γ/г	123,5	90,0	81,2	72,0	70,0	68,0
Степень использования амина, %	45,0	56,0	57,0	59,0	63,5	68,0
<i>n</i> -октиловый спирт						
Выход пенного продукта, %	36,0	62,0	68,0	78,6	88,2	—
Адсорбция амина, γ/г	123,5	101,0	93,0	91,2	90,2	—
Степень использования амина, %	45,0	58,8	61,0	71,6	79,4	—

Рис. 3.9

Влияние спиртов и ОП-7 на флотацию роговой обманки октадециламином (5 мг/л) при рН 6,5 (1) и 9,5 (2)

в этом случае при флотации в нейтральной среде, в то время как в щелочной она была незначительна. С этим мнением нельзя согласиться по следующим причинам. В работе рассматривается влияние спиртов на флотацию роговой обманки при двух значениях рН 6,5 и 9,5. Исследованиями С. И. Митрофанова и В. Г. Кушниковой по адсорбции аминов на несulfидных минералах показано, что в зависимости от рН среды изотермы адсорбции имеют одинаковый характер для всех минералов, т. е. чем меньше рН, тем ниже адсорбция, а следовательно, и флотируемость [133]. Из экспериментальных данных, приведенных в работе [167], также следует, что увеличение рН с 6,5 до 9,5 без обработки октадециламина спиртами вызывает увеличение извлечения роговой обманки с 65—66 % до 80 % (рис. 3.9). Поэтому эффект от обработки собирателя спиртами, как впрочем и реагентами других классов, менее значителен при высоких значениях рН.

Исследования по адсорбции, выполненные на кварце (табл. 3.12), показали увеличение количества закрепившегося катионного собирателя (АНП) на поверхности кварца при обработке его МДТМ и фенолом.

При добавке к аминам органических веществ с обратным знаком заряда автор связывает механизм активации процесса



Таблица 3.12

Адсорбция АНП на кварце в присутствии МДТМ и салицилата натрия (расход добавок при расходе АНП — 10 мг/л — 10 мг/л и при 16 мг/л — 4 мг/л)

Расход АНП, мг/л	Адсорбция, мг/г		
	без добавок	в присутствии МДТМ	в присутствии салицилата натрия
10	0,40	0,80	0,88
16	0,78	1,26	1,10
20	1,14	—	—

флотации не только с диспергированием собирателя, но и с адсорбцией на минеральной поверхности комплексов, образованных взаимодействием соединений с противоположными зарядами.

3.3. Влияние ПАВ на эффективность действия пенообразователей при флотации углей

Эффективное использование флотационных реагентов, их активность и необходимый расход при флотации в значительной мере определяются формой нахождения реагентов в жидкой фазе пульпы. Большое значение приобретает этот фактор при флотации с применением реагентов, отличающихся сложным, многокомпонентным составом и плохо растворяющихся в воде. Для таких реагентов в водной среде свойственна полидисперсная характеристика, при которой реагент образует агрегаты различной крупности — от истинно молекулярных размеров до крупных мицелл и капелек эмульсии. Основная часть таких труднорастворимых реагентов при применении механического эмульгирования в отсутствие стабилизаторов представлена в пульпе в виде крупных по размерам и нестабильных капелек эмульсии, легко подвергаемых коалесценции.

Эффективное использование малорастворимых реагентов при сокращении общего расхода их в процессе флотации возможно прежде всего в условиях введения реагентов в пульпу в тонкодиспергированном виде. Наиболее простым и эффективным методом диспергирования маслообразных труднорастворимых реагентов является метод введения поверхностно-активных добавок, позволяющий при ничтожных количествах ПАВ получать устойчивые тонкодисперсные реагентные эмульсии.

В основе механизма диспергирования реагентов поверхностно-активными добавками лежит явление солюбилизации — коллоидного растворения практически нерастворимых в воде органических веществ.

Не менее важна стабилизирующая роль реагента-диспергатора в процессе эмульгирования труднорастворимых органических соединений, которая сводится к понижению поверхностного натяжения на границе раздела дисперсной фазы и дисперсной среды и к образованию защитных адсорбционных покрытий, препятствующих коалесценции капелек эмульсии [75]. В результате резко увеличивается общая поверхность реагента и повышается эффективность его действия как на воздушную фазу пульпы, так и на поверхность раздела твердое — жидкость, обеспечивая повышение прочности закрепления аполярного реагента.

Поскольку концентрации моющих средств в экспериментах (и при флотации угля в промышленных условиях) значительно ниже ККМ, механизм диспергирования труднорастворимых реагентов в данном случае сводится к стабилизации тонко-

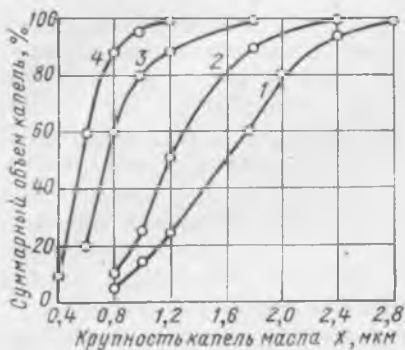


Рис. 3.10

Дисперсность эмульсий масла X:

1 — масло X без АС; 2 — масло X + 1 % АС; 3 — масло X + 5 % АС; 4 — масло X + 10 % АС

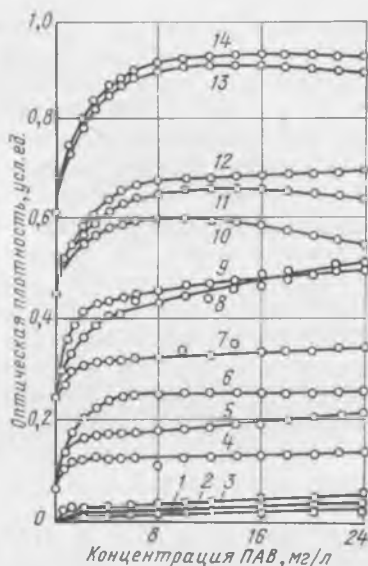


Рис. 3.11

Влияние добавок ПАВ на оптическую плотность эмульсий пенообразователей:

1, 2, 3 — оптическая плотность ПАВ; 4, 5, 6 — Т-66; 7, 8, 9 — масло X; 10, 11, 12 — кубовые остатки от производства бутанола; 13, 14 — некондиционные спирты С₇—С₈; 1, 4, 7, 10, 14 — в присутствии сульфанола; 2, 5, 9, 11, 13 — в присутствии алкилсульфата; 3, 6, 8, 12 — в присутствии ДС

диспергированной эмульсии и к гидротропному растворению пенообразователей и углеводов вследствие уменьшения полярности воды при введении в нее ПАВ.

Для оценки коллоидно-дисперсных свойств пенообразователей и апольярных реагентов (Т-66, масла X, кубовых остатков производства бутиловых спиртов — КОБС, соснового масла и диметилфтолата) были проведены измерения оптической плотности эмульсий пенообразователей в растворах алкилсульфатов и сульфанола и сделаны микрофотографии эмульсий [27].

Сравнение распределения капелек эмульсий масла X в отсутствии ПАВ и в растворе алкилсульфата убедительно свидетельствует о значительном уменьшении размеров капелек эмульсии масла X в растворах ПАВ, при этом повышается однородность эмульсий (рис. 3.10).

К подобным же выводам приводят и результаты измерения оптической плотности водных эмульсий пенообразователей при введении различных ПАВ (рис. 3.11). Обработка пенообразователей ПАВ вызывает увеличение оптической плотности растворов всех исследованных реагентов. Характерно, что рост дисперсности эмульсий достигает максимума при незначительных концентрациях ПАВ, однако для различных пенообразователей эта величина различна. С дальнейшим ростом концентрации ПАВ дисперсность эмульсий пенообразователей

практически не изменяется или меняется весьма незначительно, за исключением дисперсности масла X, которая продолжает возрастать с ростом концентрации ПАВ в исследованном интервале. Таким образом, для каждого пенообразователя существует минимально необходимый расход ПАВ, обеспечивающий максимальную дисперсность пенообразователя в растворе.

Этот расход зависит и от вида ПАВ. Так, для достижения максимальной дисперсности Т-66 необходимо введение 0,5—1 % сульфанола, около 2 % алкилсульфата и 5 % ДС от концентрации пенообразователя. В любом случае необходимый расход ПАВ не превышает 8—10 % от расхода пенообразователя.

Стабилизирующее действие ПАВ на исследуемые пенообразователи оценивалось по уменьшению оптической плотности эмульсий во времени, в процентах от исходной (свежеприготовленной), т. е. по времени расслаивания эмульсий [16].

Оптическая плотность эмульсий пенообразователей без ПАВ уменьшается через 3 ч в среднем на 50 %, а через 6 ч — на 60—90 % и в дальнейшем доходит до нуля. Если же к пенообразователю добавить 5 % ПАВ от его расхода, то уменьшение оптической плотности эмульсий через 3 ч во всех случаях для сульфанола не превышает 10 %, а через 6 ч составляет около 15 % (табл. 3.13). Эффективность стабилизирующего действия алкилсульфатов несколько ниже, чем у сульфанола.

На рис. 3.12 приведены показатели флотации угля марки ОС различными пенообразователями в зависимости от расхода алкилсульфата, которые подтвердили данные по изучению дисперсности эмульсий пенообразователей и ПАВ [180].

Таблица 3.13

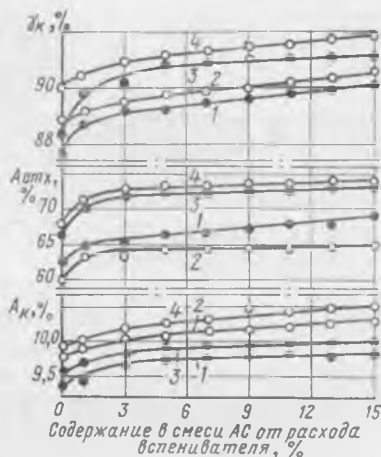
Стабильность эмульсий некондиционных спиртов в растворах ПАВ

Время, мин	Оптическая плотность эмульсий, % от свежеприготовленной			
	без ПАВ	в растворе		
		алкилсульфата	сульфанола	ДС
30	92	96	97	93
60	70	94	96	88
120	58	87	95	80
180	45	83	92	73
240	30	80	88	68
300	10	77	84	64
360	—	74	82	60
420	—	72	78	—

Рис. 3.12

Показатели флотации угля в лабораторных условиях различными пенообразователями в зависимости от расхода алкилсульфата:

1 — масло X; 2 — Т-66; 3 — некондиционные спирты С₇—С₉; 4 — кубовые остатки производства бутилового спирта



Выбор угля в качестве объекта исследования обусловлен свойствами применяемых при флотации угля пенообразователей, которые представляют собой отходы и побочные продукты нефтехимической и газовой промышленности со сложным и непостоянным составом, и все они плохо растворимы в воде.

Номенклатура пенообразователей была выбрана исходя из масштаба их применения на углеобогатительных фабриках СССР (Т-66, масло X, кубовые остатки производства бутилового спирта методом оксосинтеза и некондиционные спирты С₇—С₉). В качестве диспергаторов применялись добавки (1—10 % от расхода пенообразователей) анниоактивных ПАВ: алкилсульфат натрия, содержащий углеводородные радикалы С₁₀—С₂₀, алкилбензолсульфонат с 12—14 атомами углерода в боковой цепи (сульфанол) и реагент ДС-РАС.

Введение в пенообразователи даже незначительного количества алкилсульфата (~1 %) приводит к существенному эффекту. С дальнейшим ростом содержания алкилсульфата в смеси происходит постепенное повышение как зольности отходов, так и выхода концентрата. Однако увеличение содержания алкилсульфата в смеси пенообразователь—ПАВ свыше 5—10 % приводит к значительному озолению концентрата. Наименьшая технологическая эффективность от диспергирования пенообразователей ПАВ получена при использовании пенообразователя Т-66, что может быть связано с его большей растворимостью в воде по сравнению с другими исследованными реагентами.

При флотации большую роль играет не только подбор оптимальных расходов реагентов, но и подготовка их перед подачей в пульпу и порядок загрузки. Была поставлена серия опытов с постоянным расходом реагентов (керосин 750 г/т; масло X—25 мг/л, алкилсульфат 2,5 мг/л, т. е. 10 % от расхода

пенообразователя, плотность пульпы 150 г/л), которые подавались в пульпу в различных комбинациях (табл. 3.14).

В первых четырех опытах реагенты подавались в процесс раздельно, изменялся лишь порядок их загрузки. Время контакта с пульпой после введения каждого реагента — 1 мин. В опыте № 5 пенообразователь подавался в камеру машины предварительно диспергированный алкилсульфатом натрия. Время контакта пульпы с керосином — 1 мин и со смесью масла X + алкилсульфат — 2 мин. В опыте № 6 реагенты загружались одновременно после предварительного диспергирования керосина и масла X алкилсульфатом; время контакта с пульпой — 3 мин. Максимальный выход концентрата получен при предварительном диспергировании масла X, при этом зольность отходов повысилась на 6,7 % по сравнению с контрольным опытом (опыт 2). На основании данных табл. 3.14 можно утверждать, что положительное действие алкилсульфата при флотации угля не связано с его собирательными или пенообразующими свойствами, так как введение алкилсульфата в процесс после керосина и масла X или до подачи основных реагентов не изменяет результатов флотации.

Таким образом, дисперсность водных растворов пенообразователей играет существенную роль в их действии на флотацию. Очевидно, что скорость адсорбции пенообразователя выше из более тонкодисперсного раствора. Известно, что скорость диффузии обратно пропорциональна радиусу диффундирующей частицы и, следовательно, частицы меньшего размера движутся быстрее к поверхности раздела фаз. С этой точки зрения интересно проследить влияние времени контактирования реагентов с пульпой на показатели флотации в обычных условиях и при диспергировании пенообразователя (рис. 3.13). Опыты проводились на угле марки ОС при расходе керосина 750 г/т, масла X — 25 мг/л и алкилсульфата 2,5 мг/л, содержание твер-

Таблица 3.14

Влияние способа подачи реагентов на результаты флотации (уголь марки ОС)

№ опыта	Порядок подачи реагентов	Результаты флотации				
		$\gamma_{K'}$, %	$A_{K'}^c$, %	$A_{отх}^c$, %	$A_{птп}$, %	E , отн. ед.
1	Керосин, масло X	88,1	9,8	58,5	15,6	525
2	Керосин, масло X, АС	88,6	10,1	58,0	15,5	510
3	Керосин, АС, масло X	88,7	9,7	60,7	15,5	554
4	АС, керосин, масло X	88,5	9,7	59,4	15,4	540
5	Керосин, масло X + АС	89,9	10,0	64,7	15,5	580
6	Керосин + масло X + АС	89,6	9,8	65,2	15,6	595

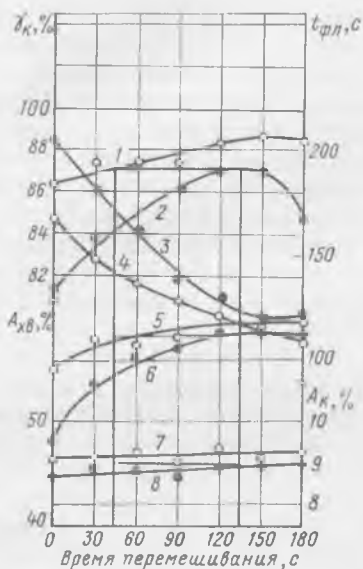


Рис. 3.13

Зависимость результатов флотации от времени подготовки пульпы:

1, 2 — выход концентрата; 3, 4 — время флотации; 5, 6 — зольность отходов; 7, 8 — зольность концентрата с алкилсульфатом —○—○—; без алкилсульфата —●—●—

Рис. 3.14

Влияние ПАВ на прочность закрепления реагентов в зависимости от времени отмывки (а) и крупности (б):

1 — масло X; 2 — масло X + 10% АС; 3 — масло X + 10% ДС; 4 — масло X + 10% ААС



дого в пульпе 150 г/л. Установлено, что предварительная подготовка пенообразователя воздействием диспергаторов позволяет значительно (в 2,5—3 раза) сократить время контактирования реагентов с пульпой при получении равных технологических показателей. Время флотации сокращается на 15—20%, что является весьма важным фактором при ведении процесса флотации в противоточных пневматических машинах, характеризующихся большой скоростью флотации.

В настоящее время считается доказанным, что в основе механизма действия пенообразователей при флотации лежит не только их адсорбция на поверхности раздела жидкость—газ, но и собирательное действие, выражающееся в повышении устойчивости закрепления собирателя на минеральных частицах и прочности прилипания частиц минералов к пузырькам [40]. Нами было исследовано влияние диспергирования масла X различными поверхностно-активными веществами (алкилсульфат, ДС и алкиларилсульфонат—ААС) на прочность

закрепления реагентов на угольных частицах, которая оценивалась косвенным путем по результатам повторной флотации после отмывки реагентов (рис. 3.14). При флотации пенообразователем, не диспергированным ПАВ, с увеличением времени отмывки от 0 до 15 мин выход концентрата при повторной флотации снижается с 80 до 30 %. В случае же диспергирования масла X ПАВ наблюдаются два явления: первое — выход концентрата при повторной флотации выше, чем при флотации одним пенообразователем, и второе — снижение выхода концентрата наблюдается только при времени отмывки до 1 мин, дальнейшее увеличение времени отмывки до 15 мин практически не приводит к снижению выхода концентрата.

Поскольку повышение прочности закрепления реагентов отмечено для всех испытанных ПАВ, можно утверждать, что происходит изменение характера связи реагентов с поверхностью угольных частиц. При диспергировании пенообразователя поверхностно-активными веществами часть образующихся мицелл, обладающая повышенной подвижностью, закрепляется полярными группами ПАВ на поверхности угольных частиц, действуя как собиратель. Связь эта, очевидно, носит хемосорбционный характер, так как увеличение времени отмывки не снижает выхода концентрата при повторной флотации, а при использованной методике отмывки с угольных частиц снимаются только физически сорбированные реагенты.

Другой стороной собирательного действия пенообразователей является повышение прочности закрепления частиц на воздушных пузырьках вследствие уменьшения капиллярного давления в пузырьках, находящегося в прямой зависимости от величины поверхностного натяжения. Вследствие этого уменьшается давление на площадь прилипания и, следовательно, сила, отрывающая пузырек от частицы [40]. Как показали исследования по флотированности отдельных классов крупности угля, прирост выхода концентрата при диспергировании пенообразователей происходит за счет всех классов крупности, но наиболее заметно увеличивается флотированность классов крупнее 0,16 мм, что, вероятно, объясняется повышением прочности закрепления частиц угля на пузырьках воздуха.

В табл. 3.15 приведены сравнительные результаты флотации угольного шлама при обычном реагентном режиме и при воздействии на пенообразователь алкилсульфатом, которые показывают, что:

добавка ПАВ к пенообразователям без снижения их расхода приводит к значительному повышению технологических показателей;

добавка ПАВ к пенообразователям при снижении расхода последних позволяет получить равные технологические показатели или несколько выше при расходах пенообразователей вдвое меньше, чем в контрольных опытах.

В табл. 3.16 приведены результаты промышленной апробации метода диспергирования пенообразователей ПАВ на различных углеобогатительных фабриках.

Добавление к пенообразователям небольших количеств (1—3 г/т) технических моющих средств, содержащих поверхностно-активные вещества типа алкилсульфатов и алкилсульфонатов, значительно интенсифицирует процесс — происходит снижение расхода всех пенообразователей и повышение зольности отходов флотации. Наблюдается также некоторое снижение зольности концентратов.

Таблица 3.15

Влияние добавок алкилсульфата к маслу X на показатели флотации при различных расходах керосина (уголь марки ОС, класс крупности —1 мм, плотность 150 г/л)

Расход керосина, г/т	Расход, г/м ³		Показатели флотации, %		
	масла X	смеси: масло X + алкилсульфат	Выход концентрата	Зольность	
				концентрата	отходов
500	22	—	79,2	9,6	40,1
	—	22 + 2,2	91,4	10,1	61,0
	45	—	88,9	11,1	55,2
	—	45 + 4,5	92,3	10,8	68,0
	90	—	90,1	11,6	56,8
	—	90 + 9	95,2	10,2	75,5
750	22	—	89,4	10,0	60,2
	—	22 + 2,2	91,0	10,6	61,6
	45	—	91,1	10,2	61,4
	—	45 + 0,45	91,9	11,2	66,0
	—	45 + 4,5	92,3	10,8	69,0
	90	—	92,4	10,9	68,8
	—	90 + 0,9	92,4	11,0	68,0
	—	90 + 9,0	93,4	10,2	73,4
1000	22	—	91,2	10,5	60,5
	—	22 + 0,22	91,0	11,2	59,9
	45	—	90,8	10,8	61,3
	—	45 + 0,45	93,5	11,6	68,4
	90	—	91,4	10,3	69,2
	—	90 + 0,9	93,9	11,8	71,2

Таблица 3.16
Промышленная проверка влияния ПАВ на эффективность действия пенообразователей [17, 122, 179]

Фабрика	Условия			
	Пенообразователь	Расход пенообразователя, г/т	ПАВ	Расход ПАВ, г/т
ГОФ «Красногорская»	T-66	200 100	«Лотос»	— 2,0
ГОФ «Судженская»	КОБС	100 50	«Лотос»	— 2,0
ЦОФ «Березовская»	КОБС	100 64	«Лотос»	— 1,0
ОФ № 38 шахты им. 50-летия Октября	КОБС+пенореагент	100 70	«Лотос»	— 1,5
ЦОФ «Шолоховская»	T-66	90 70 70	«Лотос» «Кристалл»	— 1,0 1,0
ГОФ «Саранская»	Пенореагент	340 170	«Айна»	— 3,0

Фабрика	Пенообразователь	Показатели флотации, %					Марка Угля
		Зольность питания флотации	Выход концентрата	Зольность концентрата	Зольность отходов		
ГОФ «Красногорская»	T-66	13,6	87,1	6,7	59,4	К	
		13,4	89,0	5,9	74,3		
ГОФ «Судженская»	КОБС	11,9	93,5	8,2	65,0	К	
		11,7	94,9	8,3	76,4		
ЦОФ «Березовская»	КОБС	17,9	84,6	8,9	67,5	К	
		16,8	87,4	8,5	74,4		
ОФ № 38 шахты им. 50-летия Октября	КОБС+пенореагент	24,1	73,9	8,9	67,2	К	
		25,6	72,6	8,6	70,5		
ЦОФ «Шолоховская»	T-66	13,5	89,0	6,8	67,8	ОС	
		14,6	88,8	7,2	73,3		
		13,6	89,3	6,2	72,4		
ГОФ «Саранская»	Пенореагент	25,3	74,8	10,4	69,7	К	
		25,3	73,9	9,6	69,2		

Глава 4

Использование окисей олефинов для улучшения флотации полезных ископаемых

4.1. Физико-химическая характеристика окисей олефинов

Низшие гомологи окисей олефинов — окиси этилена, пропилена и бутилена — являются одними из наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Большая реакционная способность окисей олефинов дает возможность через них синтезировать целый ряд веществ — различные растворители, диспергирующие вещества, пластификаторы, химико-фармацевтические препараты, эмульгаторы и др. [100].

Некоторые свойства низших гомологов окисей олефинов приведены в табл. 4.1.

Окиси олефинов хорошо растворяются в спиртах, эфире, ацетоне, диоксане, четыреххлористом углероде и во многих других растворителях; окись этилена смешивается с водой в любых соотношениях.

Свойства окисей олефинов, в частности их большая реакционная способность, определяются наличием в молекуле атома кислорода с повышенной склонностью отдавать электрон и

Таблица 4.1

Низшие гомологи окисей олефинов

Окись	Структурная формула	Температура кипения при 760 мм рт. ст., °C	Плотность, кг/м ³	Вязкость при 0 °C, П
Этилена	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	10,7	883,9	0,003
Пропилена	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	34	859,0	0,41
Бутилена	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	56—59	831—834	—



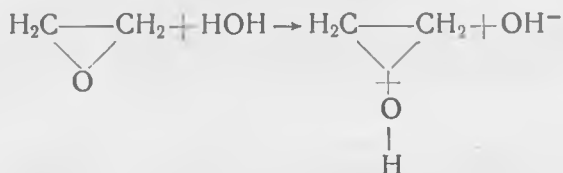
Рис. 4.1

Схема перехода кислорода в оксониевое состояние

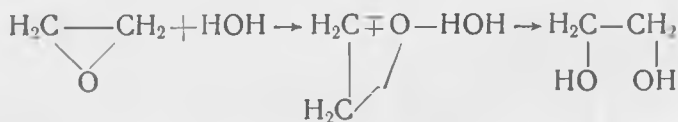
переходить в новое валентное состояние (оксониевое), придающее молекуле сильные основные свойства (рис. 4.1).

Существует тесная связь между валентным состоянием атомов и величинами валентных углов. В трехчленном кольце оксидов олефинов кислород находится в особом напряженном состоянии ввиду значительного отклонения его валентностей от нормального угла между валентностями атома кислорода. Угол между валентностями у атома кислорода в оксидах олефинов составляет 64° , тогда как у кислорода с открытой группировкой атомов — 109° . Именно большим отклонением направлений валентностей атома кислорода от нормальных ($109^\circ \rightarrow 64^\circ$) и объясняется повышенная склонность кислорода в молекуле оксидов олефинов переходить в новое валентное состояние путем присоединения протона [127]. Атом кислорода как бы приобретает потенциальную «основность», особенно проявляющуюся в богатых протонами средах и, в первую очередь, в водных растворах.

Все особенности реакции оксидов олефинов в водных растворах объясняются образованием промежуточной оксониевой формы, реакционная способность которой значительно больше, чем у исходной молекулы

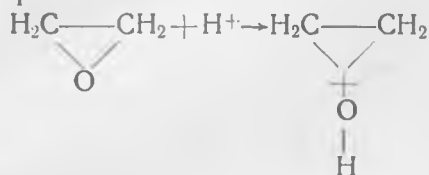


Реакция окиси этилена с водой

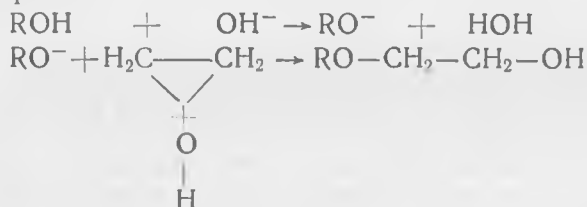


Особенностью этой реакции является возможность повышение скорости ее протекания введением в раствор кислоты или основания. Ускоряющее действие кислоты приводит к увеличению концентрации водородных ионов и, тем самым, к увеличению концентрации активной оксониевой формы оксидов

олефинов



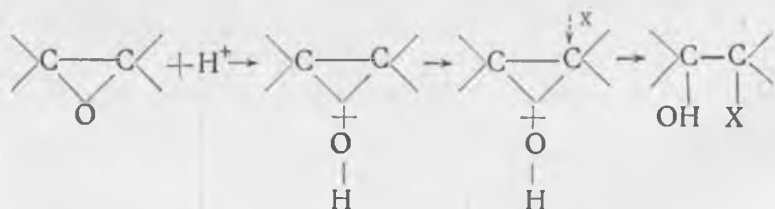
Стимулирующее действие оснований заключается в ослаблении связи в том соединении, с которым конденсируется окись олефина.



Этим объясняется способность щелочных катализаторов стимулировать глубокие процессы конденсации окиси этилена с образованием полимерных соединений.

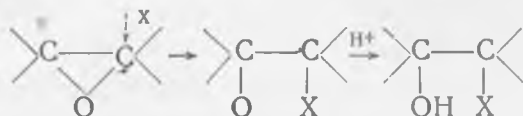
Сильное искажение валентных углов атомов кислорода является источником избыточной энергии, обуславливающей легкий разрыв окисного кольца и чрезвычайную склонность окисей олефинов к взаимодействию с различными органическими и неорганическими соединениями, при этом могут протекать следующие реакции [100]:

1. Присоединения без отщепления кислорода. Раскрытие окисного кольца представляет собой реакцию нуклеофильного замещения при атоме углерода кольца, причем группой, которая замещается, является атом кислорода цикла. Замещение может быть различным в зависимости от типа реагента. Оно может протекать с образованием оксониевого производного или без него. Если реакция протекает с образованием оксониевого производного, то в возникающем комплексе окисный цикл более рационален, чем в самой окиси, вследствие чего он легко разрывается с присоединением реагента. Это можно представить схемой

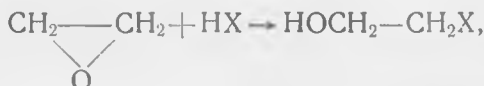


При реагировании окисей без образования оксониевого производного при разрыве цикла образуется промежуточное

соединение, которое, присоединяя протон, дает продукт реакции по схеме

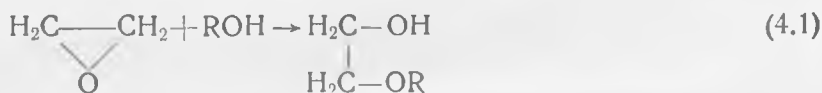


Общая схема этих реакций

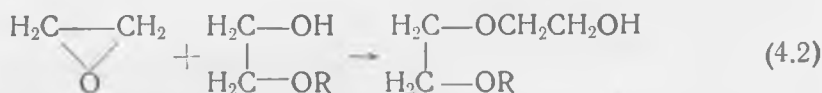


где X — галоид, OH, OR, NH₂, NHR, NR₂, CN, т. е. это реакции с водой, спиртами, аммиаком, аминами, органическими и неорганическими кислотами. Наибольший интерес из этих реакций представляет реакция окисей олефинов со спиртами, в результате которой в зависимости от количества окиси образуются смесь моноалкильных эфиров гликоля или полигликолей.

Гликоль



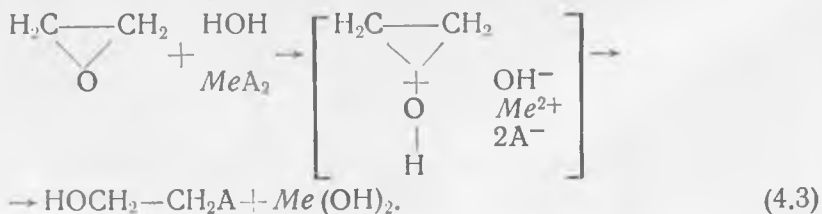
Полигликоль



Эффективно реакция протекает или при нагревании смеси или в присутствии катализаторов, которыми могут быть гидросиликаты алюминия, трехфтористый бор, а также диалкилсульфаты.

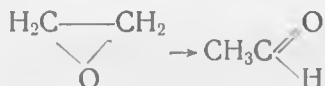
По такой схеме в институте Гинцветмет были синтезированы пенообразователи ОПСМ и ОПСБ, исходным сырьем для которых послужили окись пропилена и соответственно метиловый и бутиловый спирт.

2. Вытеснения в водных растворах гидроокисей многих металлов из их солей, что приводит к осаждению гидроокиси тяжелого металла и реакция протекает по схеме



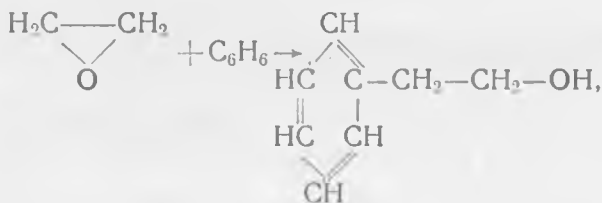
Реакции окисей олефинов с хлоридами натрия, магния и кальция используются для количественного определения окисей олефинов в водных растворах. При этом задача заключается в создании благоприятных условий для присоединения к оксониевой форме окиси олефина аниона A^- и в воспрепятствовании присоединения аниона OH^- , что достигается повышением концентрации анионов A^- благодаря использованию водных растворов кислот, насыщенных хорошо растворимыми солями металлов.

3. Изомеризации в вещество с тем же молекулярным весом, при этом окиси превращаются в альдегиды или кетоны в зависимости от строения окиси



4. Полимеризации в вещества с большим молекулярным весом по сравнению с исходной окисью, но не обладающей свойствами последней.

5. Конденсации окисей с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими соединениями, не содержащими гидроксильных, аминных и карбонильных групп, при этом получают спирты



фенилэтанол

т. е. в результате реакций окисей олефинов с аполлярными соединениями образуются поверхностно-активные вещества.

Образование соединений сложного строения с гидроксильной группой при взаимодействии технических аполлярных реагентов и индивидуальных углеводородов с окисью этилена было подтверждено методом ИК-спектроскопии* (рис. 4.2). Появление гидроксильной группы приводит к выявлению полосы поглощения связи $C-O-H$ с области $1400-1000 \text{ см}^{-1}$, являющейся областью скелетных колебаний молекул. Наличие полярной связи $C-O$ вызывает появление интенсивной полосы поглощения в интервале $1200-1000 \text{ см}^{-1}$, вызванной участием этой группы

* Экспериментальные исследования по изучению взаимодействия окисей олефинов с углеводородами выполнены Г. В. Ивановым.

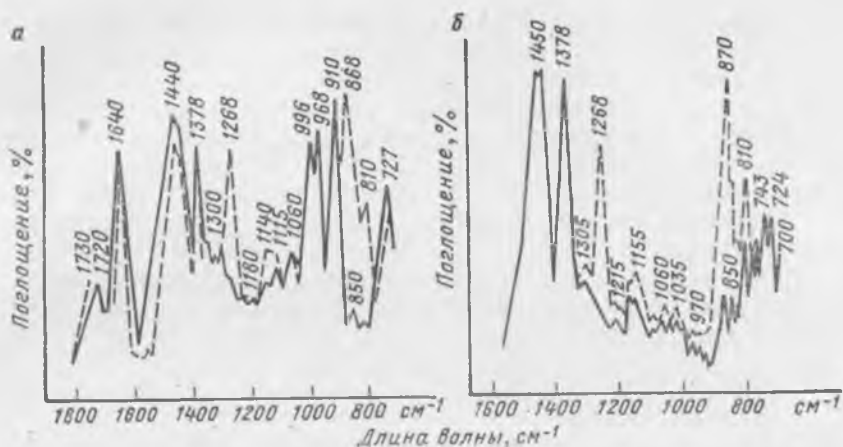


Рис. 4.2

ИК-спектры углеводородов необработанных (—) и обработанных (---) окисью этилена:

а — октан; б — печное топливо

в скелетных колебаниях. Деформационные колебания O—H проявляются в области 1150—1050 см⁻¹ и более выражены при обработке смеси углеводородов. Интенсивные пики с частотами 1268, 870 см⁻¹ являются характерными для окиси. Изменения спектров в указанных областях подтверждают наличие реакций окислительной конденсации между окисями олефинов и углеводородами с образованием гидроксилсодержащих соединений.

Дефильное строение молекул окисей олефинов, а также их значительный дипольный момент (для окиси этилена дипольный момент $\mu=1,88-1,91D$), обусловленный оттягиванием на себя атомом кислорода в гетероцикле окисей электронного облака валентных электронов молекулы, объясняет поверхностную активность окисей олефинов.

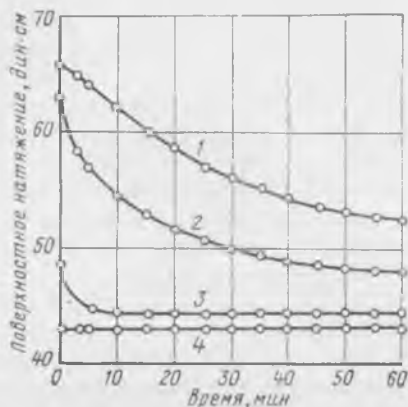
Измерение поверхностного натяжения на границе раздела жидкость—газ водных растворов окисей олефинов показало, что они являются сильными поверхностно-активными веществами, при этом нет практически разницы в достигаемом наименьшем значении поверхностного натяжения в зависимости от гомолога окиси, но оно достигается при различных концентрациях, уменьшающихся с возрастанием молекулярной массы (табл. 4.2).

При изучении кинетики изменения поверхностного натяжения установлено [119], что для растворов высоких концентраций (1 моль/л) падение величины поверхностного натяжения происходит в течение 5 мин, а для более низких концентраций необходимо около 1 ч для достижения равновесного состояния между объемом раствора и границей раздела раствор—газ (рис. 4.3).

Рис. 4.3

Кинетика изменения поверхностного натяжения водных растворов окиси этилена:

1 — концентрация окиси этилена 0,25 %;
2 — водная эмульсия соснового масла 35 мг/л; 3 — концентрация окиси этилена 0,5 %; 4 — то же, 5,0 %



Определение изменения поверхностного натяжения во времени производилось по методу Вильгельми, основанном на уравновешивании силы втягивания жидкостью тонкой пластинки (покровное стекло $20 \times 10 \times 0,1$ мм, края которого специально отполировываются для обеспечения строгого прямоугольного периметра) при помощи кварцевой спирали. Данный метод позволяет изучить кинетику изменения поверхностного натяжения за длительное время и регистрировать незначительные изменения σ в конечной стадии достижения равновесных значений.

Чистые окиси олефинов не являются проводником электрического тока, но, растворяя соли, образуют токопроводящие растворы. Водные растворы окиси этилена являются слабыми проводниками тока, что может быть объяснено образованием небольших количеств гликолевой кислоты

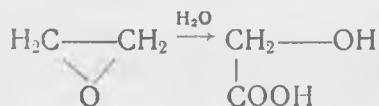


Таблица 4.2

Влияние концентрации окисей олефинов на величину поверхностного натяжения

Концентрация окиси, ммоль/л	Поверхностное натяжение (дин/см) в присутствии			Концентрация окиси, ммоль/л	Поверхностное натяжение (дин/см) в присутствии		
	окиси этилена	окиси пропилена	окиси бутилена		окиси этилена	окиси пропилена	окиси бутилена
10^{-5}	68,5	68,5	67,0	10^{-1}	61,8	58,0	56,0
10^{-4}	67,8	66,1	63,5	1,0	60,2	56,5	54,3
10^{-3}	65,8	63,0	61,2	10,0	58,0	54,8	52,8
10^{-2}	63,7	60,4	57,9	100,0	56,8	53,0	52,0

В работе [118] также показано некоторое увеличение электропроводности водных растворов окиси этилена по сравнению с электропроводностью чистой воды.

В заключение отметим следующее:

окиси олефинов обладают большой реакционной способностью и способны вступить во взаимодействие с различными органическими и неорганическими веществами;

окиси олефинов являются сильными поверхностно-активными веществами, способными к адсорбции из объема жидкой фазы на границе раздела фаз.

Перечисленные факторы обусловлены структурными особенностями молекулы окисей олефинов, а именно: искажением валентных углов атомов и присутствием среди атомов одного из наиболее электроотрицательных атомов — кислорода.

Анализ физико-химических свойств окисей олефинов позволяет предполагать перспективность их применения во флотационном процессе.

4.2. Гидрофобизация поверхности минералов в присутствии окисей олефинов

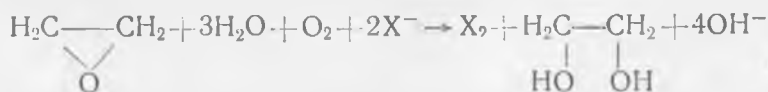
Большая реакционная способность и поверхностная активность окисей олефинов предопределяет возможность различных взаимодействий их как с твердой поверхностью, так и с компонентами жидкой фазы флотационной пульпы.

Исследования по флотуемости чистых минералов в растворах окиси этилена показали, что последняя обладает коллективными свойствами по отношению к сульфидам, которые, однако, проявляются только при больших расходах [178, 195].

Учитывая значение фактора окисления собирателей при флотации, целесообразно рассмотреть вопрос о возможности окисления ксантогенатов окисями олефинов.

Исследования по определению степени окисления бутилового ксантогената в диксантогенид в растворах окиси этилена, выполненные с использованием спектрофотометрического метода для количественного определения ксантогената и ксантогенида, однозначно показали, что окись этилена в значительной степени окисляет ксантогенат в растворе [186, 187, 195]. Степень окисления тем полнее, чем выше концентрация окиси этилена. Окисляемость собирателя возрастает с увеличением концентрации ксантогената в растворе (рис. 4.4).

Образование диксантогенида в растворе окиси этилена можно представить следующим образом:



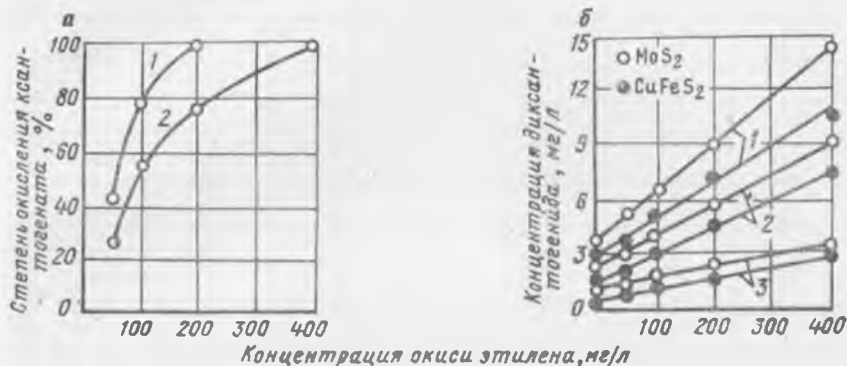


Рис. 4.4

Окисление ксантогената окисью этилена:

а — в водных растворах; б — в присутствии минералов; 1 — концентрация ксантогената 25 мг/л; 2 — то же, 10 мг/л; 3 — то же, 5 мг/л

где X^- — анион ксантогената; X_2 — молекула диксантогенита.

В присутствии молибденида окисление ксантогената протекает интенсивнее, чем на поверхности халькопирита. Остаточная концентрация диксантогенита в растворе окиси этилена в присутствии молибденита выше, чем в тех же условиях в присутствии халькопирита. Очевидно это связано с большим каталитическим действием поверхности молибденита.

Об изменении поверхностных свойств сульфидных минералов в присутствии окиси этилена свидетельствуют измерения электродного потенциала пирита и сфалерита, выполненные в работе [118]. В присутствии окиси этилена (рН=7) положительный потенциал пирита увеличивается, а отрицательный потенциал сфалерита падает, что создает предпосылки для улучшения условий флотации пирита при введении в процесс окиси этилена, поскольку увеличение положительного потенциала пирита должно способствовать закреплению на его поверхности анионов ксантогената (рис. 4.5). В то же время снижение электродного потенциала сфалерита препятствует закреплению ксантогената на его поверхности.

Адсорбция окиси этилена на минеральной поверхности может происходить как за счет действия электростатических сил (напомним, что дипольный момент окиси этилена довольно значителен и равен $1,90 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.), так и за счет химических сил, например за счет водородной связи оксониевого комплекса.

Изменение поверхностных свойств сульфидных минералов под воздействием окиси этилена отразится на их взаимодействии с ксантогенатом и сернистым натрием.

Исследования по влиянию окиси этилена на адсорбцию бутилового ксантогената на пирите и сфалерите Зырянского месторождения [178] и на халькопирите и молибдените Каджа-

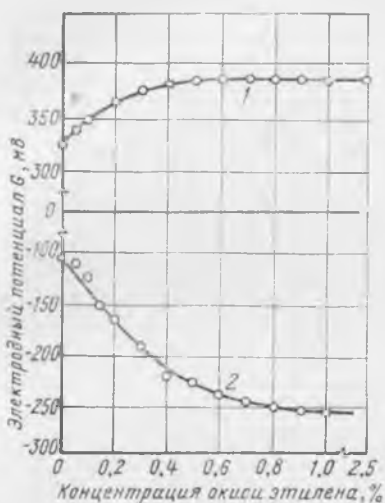


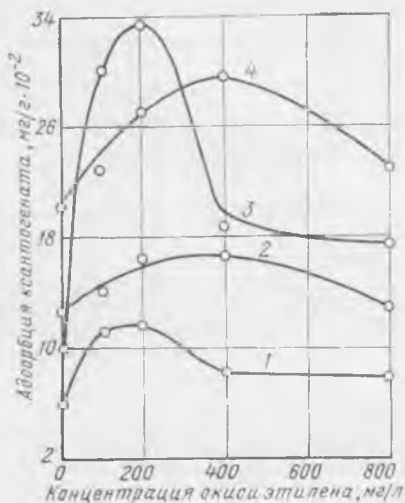
Рис. 4.5

Изменение электродных потенциалов пирита (1) и сфалерита (2) в зависимости от концентрации окиси этилена

Рис. 4.6

Адсорбция ксантогената на халькопирите (1, 3) и молибдените (2, 4) в зависимости от концентрации окиси этилена:

1, 2 — концентрация ксантогената 10 мг/л; 3, 4 — то же, 25 мг/л



ранского месторождения [186, 195], выполненные с использованием радиоактивного изотопа ^{35}S , показали, что адсорбция ксантогената после предварительной обработки поверхности минерала раствором окиси этилена увеличивается на халькопирите и молибдените в диапазоне испытанных концентраций (рис. 4.6). Адсорбция ксантогената на пирите и сфалерите также увеличивается после предварительной обработки их 3 %-ным раствором окиси этилена, причем увеличение количества закрепившегося собирателя значительно заметнее на пирите (рис. 4.7).

Флотационные опыты на чистых минералах подтвердили результаты адсорбционных исследований. Окись этилена в сочетании с ксантогенатом повышает извлечение молибденита, халькопирита и пирита и в меньшей степени влияет на флотуемость сфалерита (табл. 4.3 и рис. 4.8).

Интересно отметить факт повышения флотуемости молибденита при флотации сочетанием осветительного керосина и окиси этилена (табл. 4.4).

Вопрос о механизме взаимодействия окисей олефинов с аполлярными реагентами будет подробно рассмотрен ниже. Здесь же отметим, что активация флотации молибденита происходит вследствие адсорбции окиси этилена и гидрофобизации его поверхности, улучшения в этой связи условий закрепления кero-

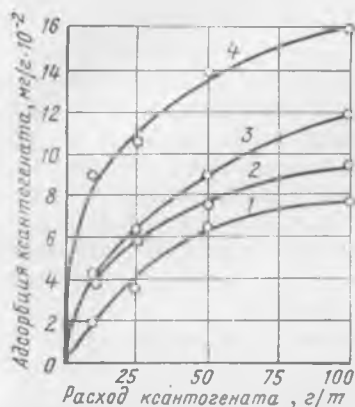


Рис. 4.7

Адсорбция ксантогената на сфалерите (1, 2) и пирите (3, 4):

1, 3 — без окиси этилена; 2, 4 — в присутствии окиси этилена (3 %-ный раствор)

сина и изменения флотационных свойств собирателя в результате образования под действием окиси этилена гетерополярных соединений.

Учитывая, что селекция сульфидных минералов чаще всего производится в присутствии сернистого натрия, представляет интерес рассмотрение действия окиси этилена на сульфиды в среде сернистого натрия. Исследования были выполнены с использованием меченых бутилового ксантогената и сернистого натрия (^{35}S).

Рис. 4.8

Флотуемость пирита (1) и сфалерита (2) сочетанием ксантогената (50 г/т) и окиси этилена

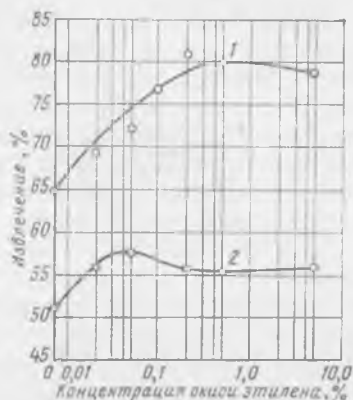


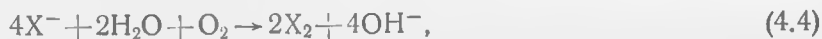
Таблица 4.3

Флотуемость молибденита и халькопирита сочетанием бутилового ксантогената и окиси этилена (класс +40—80 мкм, навеска 1 г, объем камеры 15 мл)

Расход ксантогената, мг/л	Извлечение, %							
	молибденита				халькопирита			
	Расход окиси этилена, мг/л							
	0	100	200	400	0	100	200	400
1,0	24,8	33,2	42,3	57,6	40,5	43,2	50,5	55,7
2,0	46,1	54,5	64,1	75,5	54,0	57,5	62,6	68,0
3,0	63,1	67,5	74,1	80,6	66,1	68,6	71,5	75,8
4,0	74,0	71,5	78,2	81,0	78,0	76,0	79,9	81,3

Большинство исследователей связывают депрессию сульфидов в присутствии сернистого натрия с вытеснением собирателя с минеральной поверхности путем разрушения химической связи между ионом ксантогената и катионом минерала и образованием более труднорастворимого сульфида металла. А. А. Абрамов считает [2], что хотя увеличение концентрации сульфидных ионов в растворе вызывает снижение сорбции ксантогената, однако флотуемость сульфидов не определяется только плотностью сорбционного слоя собирателя, а в значительной мере зависит от относительного количества физически сорбированного диксантогената в сорбционном покрытии.

Рост концентрации сульфидных ионов в растворе приводит к предотвращению образования диксантогената на поверхности минералов по реакции



поскольку при определенной концентрации ионов S^{2-} предпочтительнее реакция



Константа равновесия реакции (4.4) равна 10^{30} , а реакции (4.5) — 10^{62} .

В этом случае на поверхности сульфида происходит восстановление диксантогената



Исследования, выполненные А. А. Абрамовым на халькопирите, показали, что при одной и той же плотности сорбционного покрытия в 70 % условного монослоя флотуемость халькопирита при исходной концентрации собирателя 5 мг/л и рН-6,6 составляет 80—85 %, а при концентрации 50 мг/л, но при рН-10,1 (в присутствии сернистого натрия) — всего 8—9 %.

Таблица 4.4

Флотуемость молибденита сочетанием керосина и окиси этилена (класс +40—80 мкм)

Расход керосина, мг/г	Извлечение молибденита (%) при расходах окиси этилена, мг/л			
	0	200	400	800
6	50,0	55,1	58,3	66,5
12	72,5	75,5	78,4	82,3
18	76,5	80,0	81,2	84,2

Таблица 4.5

Адсорбция ксантогената на молибдените в присутствии окиси этилена после обработки поверхности сернистым натрием (класс $+0,040-0,074$ мм)

Концентрация сернистого натрия, мг/л	Адсорбция ксантогената, мг/л · 10 ⁻² при расходах окиси этилена, мг/л			
	0	100	200	400
10,0	6,10	14,83	15,05	12,87
25,0	1,75	4,80	5,00	4,25

В первом случае доля диксантогената составляла около 15 % от общего количества адсорбированного собирателя, во втором случае диксантогенат на поверхности минерала отсутствовал [2].

При обработке поверхности сульфидов раствором сернистого натрия происходит возрастание отрицательного значения окислительно-восстановительного потенциала, что приводит к восстановлению поверхности сульфидов, резкому снижению сорбции собирателя и к предотвращению образования на поверхности диксантогената. В этой связи было определено влияние окиси этилена на адсорбцию ксантогената поверхностью молибденита и халькопирита после обработки поверхности сернистым натрием. Окись этилена дозировалась совместно с ксантогенатом. На молибдените в присутствии сернистого натрия окись этилена повышает адсорбцию ксантогената в 2—2,5 раза, максимальное количество адсорбированного ксантогената соответствует концентрации окиси этилена 100—200 мг/л (табл. 4.5). На халькопирите, после обработки его сернистым натрием, адсорбция ксантогената практически не наблюдалась как в отсутствие окиси этилена, так и при совместной подаче ксантогената и окиси этилена.

Окись этилена в присутствии сернистого натрия повышает флотационные свойства молибденита и не изменяет флотационных свойств халькопирита. Об этом же свидетельствуют и исследования по влиянию окиси этилена на адсорбцию сернистого натрия на данных минералах (рис. 4.9). Количество сернистого натрия, закрепившегося на халькопирите и молибдените без обработки их окисью этилена, возрастает пропорционально концентрации сернистого натрия. Введение окиси этилена увеличивает адсорбцию сернистого натрия на халькопирите на 15—20 % и снижает на молибдените на 5—10 %.

При изучении влияния окиси этилена на адсорбцию сернистого натрия на пирите и сфалерите установлено, что окись

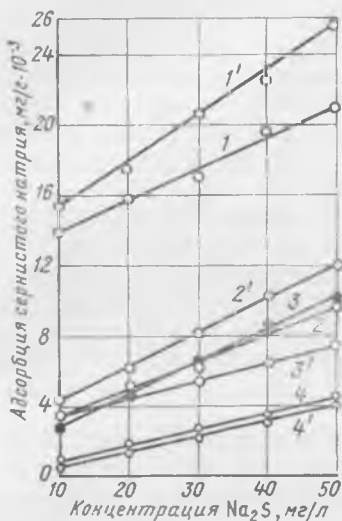


Рис. 4.9

Адсорбция сернистого натрия на халькопирите (1, 1'), сфалерите (2, 2'); молибдените (3, 3') и пирите (4, 4'):

1-4 — без окиси этилена; 1'-4' — в присутствии окиси этилена (200 мг/л)

Рис. 4.10

Флотуемость халькопирита и молибденита сочетанием реагентов в среде сернистого натрия (флотация халькопирита осуществлялась ксантогенатом — 10 мг/л, молибденита — керосином — 25 мг/л):

1 — расход сернистого натрия — 8 мг/л; 2 — расход сернистого натрия — 16 мг/л

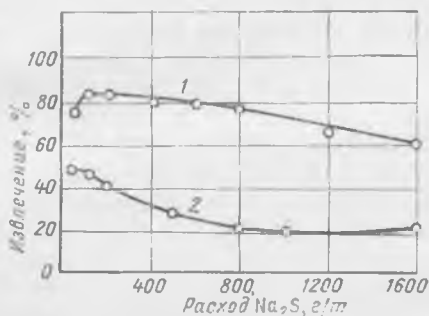
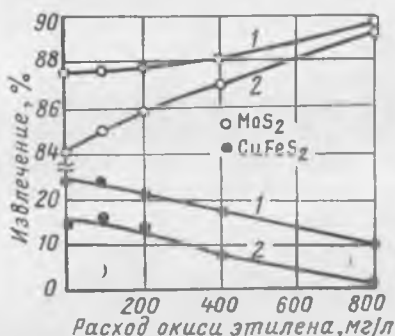


Рис. 4.11

Флотуемость пирита (1) и сфалерита (2) окисью этилена (0,5 %-ный раствор) и ксантогенатом (50 г/т) в присутствии сернистого натрия

этилена практически не влияет на закрепление сернистых ионов на поверхности пирита, в то же время адсорбция сернистого натрия на поверхности сфалерита заметно увеличивается (см. рис. 4.9).

Флотуемость чистых минералов в среде сернистого натрия и в присутствии окиси этилена соответствует результатам адсорбционных исследований. Извлечение халькопирита при добавке окиси этилена снижается на 13—15 %, тогда как флотуемость молибденита возрастает на 1—4 % в зависимости от расхода окиси этилена (рис. 4.10).

При флотации пирита с окисью этилена сернистый натрий слабо депрессирует пирит. Депрессия наблюдается лишь при

значительных расходах сернистого натрия (более 1200 г/т), а при расходах 50—100 г/т происходит даже некоторая активация пирита (рис. 4.11). В отличие от пирита при флотации сфалерита в присутствии окиси этилена наблюдается значительная депрессия сульфида цинка сернистым натрием, особенно заметная при расходах последнего 500—800 г/т, т. е. в условиях наилучшей флотируемости пирита.

Таким образом, окись этилена в сочетании с бутиловым ксантогенатом повышает флотационную активность сульфидных минералов в связи с увеличением количества адсорбированного собирателя на их поверхности. Она способствует образованию диксантогенида, как необходимого фактора успешной флотации сульфидов. Кроме того, окись этилена усиливает депрессирующее действие сернистого натрия на халькопирит и сфалерит, не снижая флотируемости молибденита и пирита, что создает определенные предпосылки для улучшения разделения медно-молибденовых и полиметаллических руд.

4.3. Флотация медно-молибденовых руд сочетанием ксантогената и окиси этилена

Флотационными опытами на медно-молибденовых рудах Каджаранского, Агаракского, Кафанского и Дастакертского месторождений Армянской ССР была изучена возможность применения сочетания окиси этилена с бутиловым ксантогенатом в циклах коллективной и селективной флотации.

При постановке флотационных опытов были выдержаны фабричные режимы по расходу реагентов за исключением расхода ксантогената, оптимальный расход которого был определен для каждого сырья в зависимости от расхода окиси этилена (табл. 4.6).

Таблица 4.6
Расходы реагентов в коллективном цикле

Руда	Расход реагентов, г/т									
	Измельчение	Вспениватель		Ксантогенат		Керосин			Сернистый натрий	
		Основная флотация	Контрольная флотация	Основная флотация	Контрольная флотация	Измельчение	Основная флотация	Контрольная флотация	Основная флотация	Контрольная флотация
Каджаранская	50	30	10	20	10	60	—	20	50	15
Агаракская	50	50	10	30	10	—	60	20	30	20
Кафанская	2000	40	20	15	5	—	—	—	—	—
Дастакертская	100	60	20	12	5	—	20	20	—	—

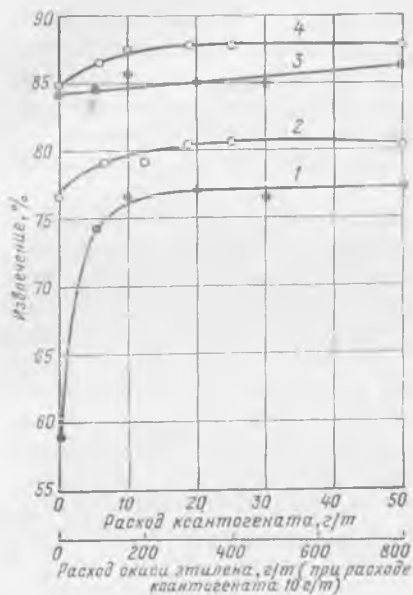


Рис. 4.12

Извлечение меди (1, 2) и молибдена (3, 4) при флотации каджаранской руды ксантогенатом (1, 3) и сочетанием ксантогената (10 г/т) и окиси этилена (2, 4)

Поскольку при флотации медно-молибденовой руды Каджаранского месторождения было установлено, что при увеличении расхода бутилового ксантогената от 10 до 50 г/т извлечение меди практически не меняется (рис. 4.12, кривая 1), при определении оптимального расхода окиси этилена был принят постоянный расход ксантогената 10 г/т руды. На рис. 4.12 (кривые 2, 4) показано изменение извлечения меди и молибдена в зависи-

мости от расхода окиси этилена в сочетании с 10 г/т бутилового ксантогената.

Подача в процесс окиси этилена в количестве 100—300 г/т повышает извлечение молибдена в коллективном цикле на 2—2,5 % и меди на 2—3 % при сохранении качества черного концентрата.

Результаты флотации агаракской медно-молибденовой руды, которая отличается от каджаранской большим содержанием меди и значительно меньшим содержанием молибдена, приведены в табл. 4.7. Исследования, выполненные на фабричном режиме и на сниженном расходе ксантогената в сочетании с окисью этилена, показали, что применение сочетания ксантогената с окисью этилена обеспечивает повышение извлечения меди от операции на 2,0 % и молибдена — на 2,5 % при значительном (с 40 до 5 г/т) сокращении расхода бутилового ксантогената. При этом циркуляция металлов с промежуточными продуктами снижается при применении сочетания реагентов с 12 до 7,5 %.

Очень интересные результаты получены при флотации агаракской руды одной окисью этилена (200 г/т) без ксантогената.

Несмотря на значительные потери металлов в хвостах по сравнению с фабричным режимом (11,4 против 8,7 % по меди и 12,4 против 11 % по молибдену) извлечение металлов в черновой концентрат довольно близко к фабричному режиму, за счет снижения потерь с промежуточными продуктами.

Применение окиси этилена в сочетании с ксантогенатом значительно снижает потери меди с тонкими классами (табл. 4.8). Это связано со свойством окисей олефинов снижать поверхностное натяжение и этим изменять гранулометрическую

Таблица 4.7

Результаты флотации медно-молибденовой руды Агаракского месторождения *, %

Режимы	Продукты	Выход	Содержание		Извлечение	
			Mo	Cu	Mo	Cu
Фабричный — 40 г/т ксантогена	Концентрат	3,30	0,64	13,83	80,5	81,5
	Промпродукты	10,10	0,0216	0,536	8,5	9,8
Ксантогенат 5 г/т	Концентрат	3,24	0,615	13,83	78,5	79,6
	Промпродукты	11,30	0,0216	0,545	9,5	11,0
Сочетание: ксантогенат 5 г/т+ +окись этилена 100 г/т	Концентрат	3,74	0,56	13,12	83,0	85,0
	Промпродукты	11,02	0,0169	0,408	7,0	7,6
Сочетание: ксантогенат 5 г/т+ +окись этилена 200 г/т	Концентрат	3,42	0,59	14,09	83,0	85,0
	Промпродукты	11,12	0,0162	0,383	7,0	7,45
Окись этилена 200 г/т	Концентрат	3,05	0,64	14,85	80,0	80,0
	Промпродукты	9,80	0,0191	0,492	7,6	8,6

* Измельчение до 60 % класса —0,074 мм; pH 8,2.

Таблица 4.8

Распределение металлов в отвальных хвостах в классе —40 мкм

Режимы	Содержание, %		Извлечение, %	
	Mo	Cu	Mo	Cu
Фабричный — 40 г/т ксантогена	0,0060	0,056	26,4	34,0
Сочетание: 5 г/т ксантогената+ + 100 г/т окиси эти- лена	0,0052	0,051	22,3	20,3

характеристику воздушных пузырьков в сторону уменьшения их среднего диаметра, благодаря чему возрастает общая поверхность раздела газ—жидкость во флотационной машине.

При флотации руды Дастакертского месторождения по реагентному режиму (5 г/т ксантогената + 100 г/т окиси этилена) извлечение молибдена и меди увеличивается на 2—2,5 % по сравнению с результатами флотации одним бутиловым ксантогенатом при расходе 17 г/т (табл. 4.9).

Применение окиси этилена в цикле коллективной флотации позволяет значительно сократить расход такого сильного собирателя как бутиловый ксантогенат (на руде Каджаранского месторождения в 6 раз, на руде Агаракского месторождения в 8 раз и на руде Дастакертского месторождения в 3,5 раза),

Таблица 4.9

Результаты коллективной флотации медно-молибденовых руд месторождений Армянской ССР в присутствии окиси этилена, %

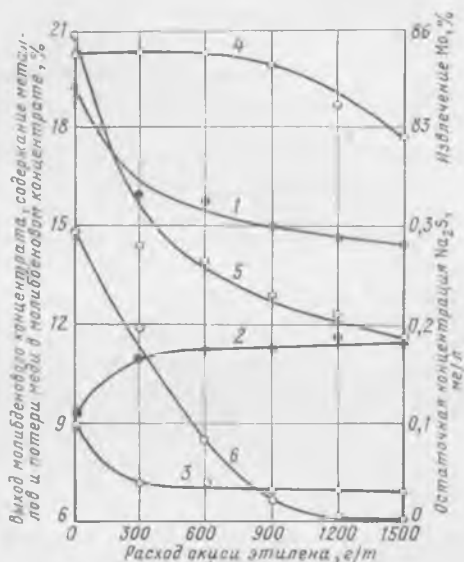
Руда	Продукты	Новый режим (5 г/т ксантогената + 100 г/т окиси этилена)				
		Выход	Содержание		Извлечение	
			Мо	Си	Мо	Си
Каджаранская	Концентрат	2,3	2,67	10,05	85,4	79,9
	Промпродукт	1,6	0,15	0,78	3,2	3,9
Агаракская	Концентрат	3,7	0,56	13,1	83,0	85,0
	Промпродукт	11,0	0,017	0,4	7,0	7,6
Дастакертская	Концентрат	3,4	1,21	6,29	87,5	80,8
	Промпродукт	8,1	0,020	0,18	7,7	11,0

Руда	Продукты	Фабричный режим (табл. 4.6)				
		Выход	Содержание		Извлечение	
			Мо	Си	Мо	Си
Каджаранская	Концентрат	2,4	2,41	9,6	83,7	78,6
	Промпродукт	1,7	0,145	0,8	3,5	4,6
Агаракская	Концентрат	3,3	0,64	13,9	80,5	81,5
	Промпродукт	10,1	0,022	0,54	8,5	9,8
Дастакертская	Концентрат	3,3	1,19	6,24	86,4	78,0
	Промпродукт	7,8	0,047	0,25	8,2	12,0

Рис. 4.13

Влияние окиси этилена на селекцию медно-молибденового концентрата в присутствии сернистого натрия:

1 — выход молибденового концентрата; 2, 3 — содержание молибдена и меди в молибденовом концентрате соответственно; 4 — извлечение молибдена; 5 — потери меди в молибденовом концентрате; 6 — остаточная концентрация сернистого натрия в хвостах селекции (расход 8 кг/т коллективного концентрата)



что создает благоприятные предпосылки для последующего селективного разделения медно-молибденовых минералов. Кроме того, с применением окиси этилена в сочетании с бутиловым ксантогенатом повышается извлечение меди на 1,3—3,5 % и молибдена на 1,1—2,5 %, в зависимости от типа руды при некотором улучшении качества коллективного концентрата по обоим ценным компонентам на руде Каджаранского месторождения и практически без изменения качества коллективного концентрата на рудах Агаракского и Дастакертского месторождений.

Влияние окиси этилена на процесс селекции медно-молибденового концентрата было изучено при флотации фабричных пульп (слив гидроциклов) Каджаранской и Агаракской обогатительных фабрик. Схема опытов включала основную и контрольную флотацию с получением отвальных хвостов, две перечистки коллективного концентрата и основную селективную флотацию [188].

Применение в коллективном цикле 100 г/т окиси этилена в сочетании с 5 г/т бутилового ксантогената повышает извлечение молибдена и меди в коллективный концентрат, улучшает процесс разделения коллективного концентрата, в результате чего циркуляция меди и молибдена с промежуточными продуктами снижается до 8 % против 15 % в случае флотации с одним бутиловым ксантогенатом (табл. 4.10).

Результаты флотационных исследований по селекции медно-молибденового концентрата, получаемого на Каджаранской обогатительной фабрике в цикле коллективной флотации, выполненных на фабричных концентратах, поступающих на селекцию, полностью согласуются с исследованиями по адсорбции сернистого натрия на халькопирите и молибдените в присутствии окиси этилена.

Таблица 4.10

Результаты флотации слива гидроциклона Каджаранской и Агаракской обогатительных фабрик в присутствии окиси этилена

Условия проведения опытов	Наименование продукта	Содержание, %		Извлечение, %	
		Mo	Cu	Mo	Cu
Каджаранская фабрика					
Фабричный режим. Бутиловый ксантогенат 30 г/т	Молибденовый концентрат	7,48	11,55	71,6	26,0
	Хвосты селекции	0,23	16,72	2,6	44,5
	Коллективный концентрат	3,60	14,30	74,2	70,5
	Промпродукт 1 и 2	0,178	0,83	13,5	15,3
Бутиловый ксантогенат 5 г/т+ +100 г/т окиси этилена	Отвальные хвосты	0,009	0,044	12,3	14,2
	Молибденовый концентрат	7,750	11,80	78,5	26,0
	Хвосты селекции	0,094	16,15	1,3	52,0
	Коллективный концентрат	3,250	14,40	79,8	78,9
Промпродукт 1 и 2	Промпродукт 1 и 2	0,100	0,39	7,7	6,9
	Отвальные хвосты	0,0089	0,045	12,5	14,8
Агаракская фабрика					
Фабричный режим. Бутиловый ксантогенат 40 г/т	Молибденовый концентрат	9,000	4,44	66,5	2,1
	Хвосты селекции	0,085	8,00	11,3	72,6
	Коллективный концентрат	0,530	7,80	77,8	74,7
	Промпродукт 1 и 2	0,021	0,32	10,0	10,3
Бутиловый ксантогенат 5 г/т, окись этилена 100 г/т	Отвальные хвосты	0,0055	0,10	12,2	15,0
	Молибденовый концентрат	8,85	5,35	71,8	3,0
	Хвосты селекции	0,08	9,55	8,7	73,4
	Коллективный концентрат	0,70	9,25	80,5	76,4
Промпродукт 1 и 2	Промпродукт 1 и 2	0,018	0,28	7,5	8,4
	Отвальные хвосты	0,0055	0,10	12,0	15,2

Введение окиси этилена в количестве 600 г/т в цикл разделения медно-молибденового концентрата в присутствии сернистого натрия усиливает депрессию сульфидов меди и тем самым улучшает селективность процесса. Извлечение меди в пенный продукт снижается на 6—7 %, на 5—6 % уменьшается выход концентрата основной селективной флотации и повышается качество концентрата по молибдену на 4—5 % (рис. 4.13). С дальнейшим увеличением расхода окиси этилена усиливается ее депрессирующее действие на сульфиды меди, однако при этом снижается извлечение молибдена в пенный продукт на 1—1,5 %.

Таблица 4.11

Сравнительные результаты работы Дастакертской обогатительной фабрики на различных реагентных режимах

Продукты	Новый режим *				Фабричный режим			
	Содержание, %		Извлечение, %		Содержание, %		Извлечение, %	
	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu
Концентрат:								
молибденовый	51,07	0,73	87,4	0,2	49,0	1,5	83,4	0,2
медный	0,052	15,8	8,0	81,3	0,090	17,0	4,6	76,0
Хвосты	0,003	0,059	4,7	18,5	0,003	0,072	12,0	23,8

* Расход ксантогената по фабричному режиму составлял 17 г/т, а при подаче окиси этилена в количестве 96 г/т снизился до 8 г/т. Расход других реагентов приведен в табл. 4.6.

Промышленные испытания на Дастакертской обогатительной фабрике подтвердили эффективность применения сочетания окиси этилена совместно с бутиловым ксантогенатом в цикле коллективной медно-молибденовой флотации (табл. 4.11). Подача окиси этилена в количестве 90—100 г/т обеспечила наряду со снижением расхода ксантогената с 17 до 8 г/т прирост технологического извлечения меди на 5,3 % и молибдена на 4 % при одновременном улучшении качества молибденового концентрата [131].

Таким образом, применение окиси этилена при флотации медно-молибденовых руд значительно интенсифицирует процесс и обеспечивает повышение эффективности флотации как в коллективном цикле, так и при разделении медных и молибденовых минералов.

4.4. Флотация полиметаллических сульфидных руд в присутствии окиси этилена

Практика обогащения полиметаллических сульфидных руд показывает, что в жидкой фазе пульпы всегда присутствуют катионы и анионы элементов, входящих в состав минералов, так как все минералы в какой-то степени растворимы в воде и флотация происходит в их насыщенных растворах. В пульпе могут содержаться следующие катионы тяжелых металлов (в мг/л): меди от 3 до 670, цинка от 0,2 до 500, а иногда до 9000, Fe^{2+} от 0,2 до 3800, Fe^{3+} до 2000 [112]. Основная часть этих ионов образуется в процессе окисления сульфидов при измельчении и флотации. Состав воды влияет на селективность процесса,

в частности наличие ионов меди в пульпе вызывает повышенную флотационную активность сфалерита в цикле свинцово-медной флотации, что приводит к значительным потерям цинка в этой операции.

Влияние содержания ионов меди в пульпе на извлечение сфалерита в медно-свинцовый концентрат [3]

Содержание ионов меди, мг/л	0,05	0,10	0,5	0,65	1,00	1,35	1,50	2,00
Извлечение цинка, %	2,5	5,0	15,0	17,0	20,0	25,0	25,0	28,0

Для устранения вредного избытка растворимых ионов тяжелых металлов в ряде случаев для получения удовлетворительных показателей флотации используют неметаллическую дробящую среду, применяют отмывку руды — операцию, весьма трудоемкую и не всегда приводящую к желаемым результатам.

Заслуживающим внимания способом кондиционирования жидкой фазы пульпы является использование для этой цели ионообменных смол [153]. В тех случаях, когда количество ионов тяжелых металлов в пульпе ниже сорбционной емкости ионита, положительный эффект от присутствия смол становится заметным. Не останавливаясь подробно на достоинствах и недостатках применения ионитов для регулирования ионного состава жидкой фазы пульпы, отметим факторы, сдерживающие их широкое промышленное применение. Например, необходимость введения их в цикл измельчения, так как иониты не способны в обычных флотационных условиях десорбировать ионы двухвалентной меди с поверхности сфалерита, что приводит к их полной потере с отвальными хвостами. Второе обстоятельство связано с низкой эффективностью действия ионитов при тонком измельчении руды.

Окиси олефинов способны в водных растворах вытеснять гидроокиси многих тяжелых металлов из их солей, что приводит в осаждению гидроокиси тяжелого металла. Окись олефина выступает в этой реакции в роли основания [см. реакцию (4.3)].

В. И. Тюрниковой и В. А. Насекиным было исследовано влияние окиси этилена на электропроводность водных вытяжек сульфидных минералов [118].

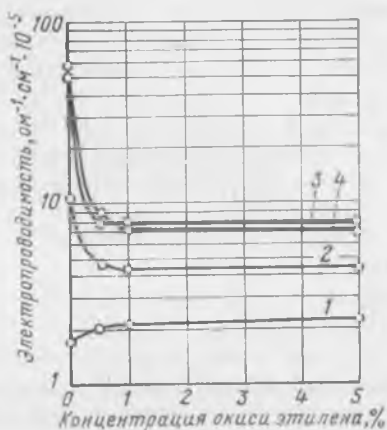
Навеска минералов (15 г) крупностью — 40 мкм перемешивалась в 150 мл дистиллированной воды в течение 10 мин и затем измерялась электропроводность фильтратов по методике, приведенной в литературе [110]. При этом было установлено, что электропроводность водных растворов окиси этилена несколько выше электропроводности чистой воды, что, как уже указывалось, может быть связано с окислением окиси этилена в воде (рис. 4.14).

Водные вытяжки минералов превышают электропроводность дистиллированной воды и водных растворов окиси этилена, что связано с растворением минералов и значительным содержанием

Рис. 4.14

Зависимость электропроводности водных вытяжек минералов от концентрации окиси этилена:

1 — электропроводность водных растворов окиси этилена; 2 — водные вытяжки от сфалерита; 3 — то же, от халькопирита; 4 — то же, от пирита



в них ионов меди, цинка и железа. Наибольшей электропроводностью обладают водные вытяжки пирита, а наименьшей — водные вытяжки сфалерита, что определяется различными окисляемостью и растворимостью минералов.

Окись этилена существенно снижает электропроводность водных вытяжек всех исследованных минералов, что однозначно указывает на протекание химической реакции между окисью этилена и ионами тяжелых металлов с образованием нерастворимого осадка.

В табл. 4.12 приведены данные по полному составу водных вытяжек минералов, полученных полярографическим методом. Водные вытяжки анализировались до и после введения окиси этилена из расчета получения растворов ее соответственно 0,5 и 1,0 г/л.

Данные табл. 4.12 хорошо коррелируют с результатами измерения электропроводности и также свидетельствуют о том, что окись этилена связывает ионы тяжелых металлов и выводит их из раствора.

Основываясь на свойстве окиси этилена высаживать гидроксиды тяжелых металлов, один из авторов предложил способ регулирования ионного состава жидкой фазы пульпы при флотации полиметаллических руд, который сводится к введению в процесс (в цикл измельчения) окиси олефина [124, 171].

Как уже указывалось, окись этилена усиливает депрессирующее действие сернистого натрия на сфалерит, не снижая флотуемости пирита, что в сочетании с высаживанием ионов тяжелых металлов создает предпосылки для совершенствования технологии разделения полиметаллических руд.

Изучение возможности разделения сложных полиметаллических руд Зыряновского месторождения с помощью сернистого натрия без применения цианидов и цинкового купороса показало, что при расходе сернистого натрия 800 г/т сфалерит

депрессирована достаточно полно при извлечении меди и свинца на уровне цианидной технологии [118]. Дальнейшее увеличение сульфида натрия приводит к депрессии всех сульфидных минералов.

Однако депрессия сфалерита даже в оптимальном по расходу сернистого натрия режиме была не стабильной, что связано с неконтролируемыми изменениями, происходящими с сернистым натрием в пульпе, — сложным процессом гидролиза и реакциями взаимодействия его продуктов с минералами, образующими целую гамму простых и сложных комплексов сульфоксидных соединений, и в связи с этим со сложностью стабилизации процесса.

Кроме того, при использовании сернистого натрия без добавления извести в начало процесса пирит не депрессируется, а флотируется вместе с сульфидами свинца и меди. Депрессированный же известью пирит флотируется плохо, даже при больших расходах реагентов. Для повышения флотированности пирита необходимо удалять избыток щелочи, так как флотированность пирита максимальна в кислых и нейтральных пульпах. Снизить избыток щелочи и повысить флотированность пирита можно различными способами, но все они приводят к усложнению реагентного режима и технологических схем. Поэтому наиболее целесообразной представляется схема, предусматривающая флотацию пирита совместно с минералами свинца и меди, особенно если учесть, что наиболее вредной примесью в цинковом концентрате является железо, усложняющее металлурги-

Таблица 4.12

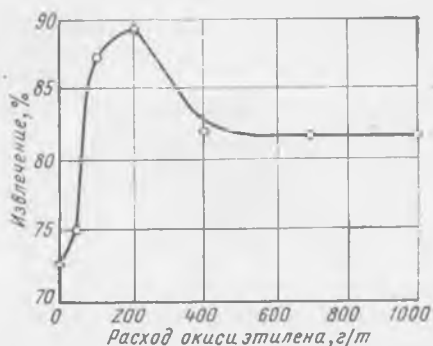
Влияние окиси этилена на ионный состав водных вытяжек минералов

Наименование растворов	Содержание ионов *, мг/л		
	до сработки окисью этилена	после обработки окисью этилена концентрацией, г/л	
		0,5	1,0
Водная вытяжка халькопирита:			
Cu ²⁺	0,0305	Нет	Нет
Fe ₂ O ₃	0,007	"	"
Водная вытяжка сфалерита			
Zn ²⁺	0,0024	0,0011	0,0008
Водная вытяжка пирита			
Fe ₂ O ₃	0,15	0,016	Нет

* Усредненные данные из 10 опытов в каждой серии.

Рис. 4.15

Извлечение халькопирита при флотации руды Зырянковского месторождения в присутствии окиси этилена



ческую переработку цинковых концентратов. Добавление значительных количеств извести для депрессии сульфидов железа при флотации сфалерита создает дополнительные трудности при выделении цинкового концентрата: известь не только депрессирует пирит и пирротин, но затрудняет флотацию сфалерита, вследствие чего в эту операцию приходится вводить большое количество ксантогената.

Учитывая все сказанное, нецелесообразно депрессировать пирит совместно с минералами цинка при свинцово-медной флотации. Напротив, необходимо определить возможность более полного извлечения сульфидов железа с минералами свинца на основе использования сочетания ксантогената с окисью этилена.

При использовании в качестве депрессоров минералов цинка и железа цианида и цинкового купороса введение в процесс основной свинцово-медной флотации окиси этилена в количестве от 50 до 200 г/т заметно оживляет флотацию халькопирита (рис. 4.15, табл. 4.13) и создает возможность увеличения комплексного извлечения металлов при применении окиси этилена на фабриках, использующих цианиды, без изменения реagentного режима и технологической схемы.

Однако при этом основная масса пирита уходит в хвосты ввиду глубокой депрессии известью и цианидами. Окись этилена в этих условиях не восстанавливает флотацию пирита. Увеличение же расхода окиси этилена свыше 200 г/т приводит к ухудшению показателей флотации, очевидно, вследствие глубокого разложения ксантогената [118].

При депрессии сфалерита сернистым натрием и флотации остальных сульфидов сочетанием ксантогената и окиси этилена хорошая депрессия сфалерита достигается при расходе сернистого натрия от 500 до 9000 г/т (рис. 4.16). При этом (расход окиси этилена 200 г/т) в коллективный медно-свинцовый концентрат извлекается до 80 % пирита и на 2 % повышается извлечение меди (см. табл. 4.13).

Важной проблемой обогащения, имеющей существенное технологическое и экономическое значение, является максимальное

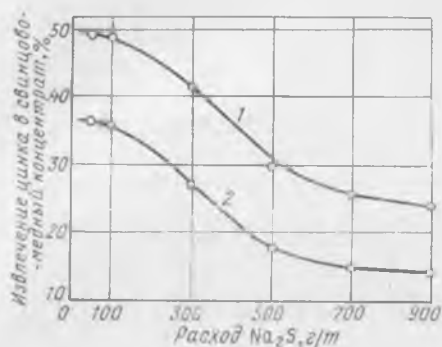


Рис. 4.16

Депрессия сфалерита сернистым натрием в присутствии окиси этилена (2) и без подачи окиси этилена в процесс (1)

извлечение благородных металлов при флотации полиметаллических руд, особенно руд, богатых по содержанию золота и серебра. Примером такой руды являются руды Агдаринского месторождения Азербайджана. Они содержат сложный комплекс сульфидов свинца, цинка, меди, железа и благородных металлов.

По степени оруденения эти руды делятся на сплошные и вкрапленные, резких границ между которыми не наблюдается.

Таблица 4.13

Влияние окиси этилена на результаты флотации полиметаллической руды Зыряновского месторождения

Условия коллективной свинцово-медной флотации	Выход концентрата, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Cu	Pb	Zn	S (пиритная)	Cu	Pb	Zn	S (пиритная)
Фабричный режим: цинковый купорос 450 г/т цианид 6,5 г/т ксантогенат 10 г/т циклогексанол 60 г/т сернистый натрий 12,5 г/т	5,0	4,8	25,6	17,4	7,3	87,0	91,8	36,3	19,8
Фабричный режим + +200 г/т окиси этилена	4,4	5,4	29,0	17,6	7,9	89,3	91,6	32,1	18,4
Сернистый натрий: 400 г/т в измельчение 400 г/т во флотацию	7,5	3,2	16,5	11,5	21,9	91,4	91,8	24,9	82,0
Окись этилена 200 г/т Ксантогенат 10 г/т Циклогексанол 60 г/т									

Сплошные руды имеют ярко выраженный контакт с вмещающими породами. Руды представлены в основном пиритом, сфалеритом, халькопиритом и галенитом.

Технологическая схема фабрики предусматривает получение цинкового и коллективного медно-свинцового концентратов [3].

Минералогическим анализом установлено, что в сфалерите часто присутствует халькопирит в виде эмульсионной вкрапленности. В руде присутствуют вторичные сульфиды меди: халькозин, ковеллин и борнит — содержание которых достигает 30 % от общего содержания медных минералов, что значительно затрудняет разделение медных и цинковых минералов, поскольку сфалерит вследствие присутствия легковыщелачиваемых минералов меди и тонкого прораствания с халькопиритом обладает высокой флотационной активностью, из-за чего происходят значительные потери цинка в свинцово-медном концентрате (до 25 %). Высокие потери благородных металлов с хвостами флотации (табл. 4.14) являются следствием тесной ассоциации золота с сульфидами железа, применения щелочной среды, необходимой для подавления пирита, применения для депрессии сульфидов железа и цинка цианидов [200]. Потери золота в отвальных хвостах были представлены на 24 % золотом, растворенным в цианидах, и на 6 % в сростках с сульфидами и пустой породой. В высокощелочной среде флотация свободного золота подавляется, и большая часть золота, оставшегося в хвостах свинцово-медной флотации, по этой причине не флотируется и переходит в хвосты цинковой флотации.

Поскольку основные потери золота связаны с растворением его при применении цианидной технологии для подавления сульфидов железа и цинка, возникла необходимость при переходе на новую бесциановую технологию флотации наряду с определением эффективности разделения сульфидов оценить и степень повышения извлечения благородных металлов. Технологическая схема и режим флотации на Агдаринской фабрике отличаются флотацией сульфидов меди, свинца и железа в коллективный концентрат при депрессии сфалерита сернистым

Таблица 4.14

Распределение благородных металлов в продуктах обогащения на Агдаринской фабрике

Продукты	Извлечение, %	
	Au	Ag
Свинцово-медный концентрат	54,1	66,0
Цинковый концентрат	15,9	16,0
Хвосты	30,0	18,0

натрием в присутствии окиси этилена. Разделение коллективного свинцово-медного концентрата производилось сернокислотным способом, который сводится к обработке свинцово-медного концентрата 30 %-ным раствором серной кислоты при $T:Ж=1:1$ из расчета 2,5 кг/т. При этом поверхность свинцовых минералов покрывается пленкой сульфата свинца по реакции



чем и объясняется депрессия галенита.

Сравнительные опыты, поставленные на сливе классификатора фабрики и пульпы, подготовленной в лаборатории из одновременно отобранной пробы руды питания мельницы, показали, что с введением в процесс окиси этилена совместно с сернистым натрием создаются благоприятные условия для депрессии сфалерита в цикле свинцово-медной флотации, при этом потери цинка в коллективном концентрате сокращаются на 11—18 %. Наблюдается повышение извлечения свинца и меди в коллективный концентрат и возрастает извлечение золота и серебра (табл. 4.15).

Извлечение золота и серебра в коллективный концентрат по фабричному режиму составило соответственно 70 и 82 %, а по новому режиму — 93,1 и 94,1 %.

Промышленная проверка и эксплуатация нового реагентного режима полностью подтвердили результаты лабораторных исследований.

Замена цианида сернистым натрием (500 г/т) и введение в цикл измельчения окиси этилена (300 г/т) позволило в значительной степени сократить содержание ионов тяжелых металлов и в особенности меди в сливе классификатора (табл. 4.16). Содержание меди снизилось с 1,56 до 0,02 мг/л, цинка с 0,732 до 0,244 мг/л, железа с 0,427 до 0,307 мг/л. Заметно изменилось содержание ионов меди в разгрузке мельницы: с 8,834 до 0,066 мг/л.

Отмеченные изменения ионного состава жидкой фазы пульпы создают оптимальные условия для депрессии сфалерита в цикле свинцово-медной флотации. При фабричном режиме потери цинка в коллективном концентрате составляли 21,8 %, с применением окиси этилена они снизились до 11 % (табл. 4.17).

Однако в тех случаях, когда сфалерит уже сорбировал катионы меди, селекция с введением в процесс окиси этилена не улучшается, поэтому целесообразно окись олефина вводить в начало процесса, в цикл измельчения, обеспечивая тем самым снижение концентрации ионов меди прежде, чем сфалерит успеет вступить в контакт с ее растворимыми соединениями (табл. 4.18).

Анализ продуктов, полученных по режиму бесциановой флотации с использованием в качестве депрессора сфалерита сернистого натрия, показал, что потери золота с отвальными

Таблица 4.15

Показатели свинцово-медной флотации при различных реагентных режимах (Агдаринская фабрика), %

Продукт	Фабричный режим *					
	содержание			извлечение		
	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn
Концентрат, полученный из слива классификатора	7,10	7,32	25,52	68,9	82,6	29,4
Концентрат, полученный из руды, измельченной в лабораторных условиях	16,2	6,24	29,31	72,3	84,1	37,7

Продукт	Новый режим **					
	содержание			извлечение		
	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn
Концентрат, полученный из слива классификатора	15,3	6,92	14,80	75,7	89,1	15,5
Концентрат, полученный из руды, измельченной в лабораторных условиях	12,05	6,71	12,02	78,3	87,4	13,1

* Собиратель — ксантогенат 50 г/т.
 Депрессор — цианид 100 г/т и цинковый купорос 1500 г/т.
 ** Собиратель — ксантогенат 50 г/т и окись этилена 300 г/т.
 Депрессор — сернистый натрий 500 г/т.

хвостами составляют 6,9 % (табл. 4.19), при этом по данным минералогического анализа эти потери представляют собой сrostки золота с пиритом.

Аналогичные изменения ионного состава жидкой фазы пульпы и распределения золота по продуктам обогащения наблюдаются и при обогащении полиметаллических руд Мехманинского месторождения, основными рудными минералами которого являются галенит и сфалерит и в небольшом количестве присутствуют пирит, халькопирит, ковеллин, смитсонит и гидроокислы железа. При введении в цикл измельчения (в мельницу) окиси этилена в количестве 200 г/т и сернистого натрия (300 г/т) вместо применявшихся цианида и цинкового купороса содержание ионов меди в сливе классификатора снизилось с 0,091 мг/л до следов (табл. 4.20).

Выводя ионы меди из пульпы, окись этилена тем самым предотвращает активацию сфалерита и снижает потери цинка в свинцовом концентрате (табл. 4.21).

Таблица 4.16

Химический анализ жидкой фазы пульпы при измельчении руды на Агдаринской фабрике* [3]

Точки отробования	№ отробования	pH	Содержание ионов, мг/л									
			Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	CN ⁻	CNS ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Фабричная (цианидная) технология												
Разгрузка мельницы	1	7,4	8,710	0,420	0,730	0,340	16,30	1200	6,10	4,82	52,0	24,3
	2	7,8	8,673	0,340	0,687	0,360	19,20	1320	5,70	4,23	66,3	32,8
	3	7,7	9,120	0,520	0,580	0,400	19,87	1280	5,10	4,47	67,1	30,7
Среднее		7,6	8,834	0,427	0,666	0,370	18,46	1270	5,63	4,51	65,1	29,3
Слив классификатора	1	7,5	1,811	0,380	0,970	0,400	20,83	1680	3,81	5,87	78,1	28,0
	2	7,6	1,300	0,296	0,688	0,482	20,20	1860	2,86	6,32	80,0	29,1
	3	7,5	1,570	0,286	0,537	0,400	26,90	2110	2,83	4,29	74,6	27,8
Среднее		7,5	1,560	0,321	0,732	0,427	22,64	1883	3,17	5,49	77,6	28,3
Бесцианидная технология (с окисью этилена)												
Разгрузка мельницы	1	7,9	0,04	0,050	0,280	0,351	19,20	1230	—	—	62,0	29,1
	2	8,1	0,09	0,081	0,321	0,387	20,01	1380	—	—	58,1	30,9
	3	8,3	0,07	0,080	0,300	0,300	17,00	1202	—	—	63,4	32,3
Среднее		8,1	0,066	-0,070	0,300	0,346	18,74	1270	—	—	61,2	30,6
Слив классификатора	1	8,1	Следы	0,036	0,282	0,311	19,37	1700	—	—	82,5	28,4
	2	8,4	Не обн.	0,051	0,220	0,314	19,37	2000	—	—	101,0	29,0
	3	8,3	0,06	0,060	0,230	0,296	20,41	2000	—	—	51,5	27,8
Среднее		8,3	0,02	0,049	0,244	0,307	19,71	1900	—	—	78,3	28,4

* Содержание ионов тяжелых металлов в жидкой фазе пульпы определялось химическим и спектральным анализами сухого остатка после выпаривания 1 л жидкой фазы пульпы.

Таблица 4.17

Влияние добавки окиси этилена на депрессию сфалерита

Режим	Продукты	Содержание, %			Извлечение, %		
		Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn
Фабричный	Свинцово-медный концентрат	19,00	16,60	19,57	82,92	80,56	21,80
	Цинковый концентрат	1,50	1,90	44,70	9,10	14,75	68,87
	Хвосты	0,18	0,14	0,83	7,96	6,69	9,33
Новый	Свинцово-медный концентрат	21,90	17,00	10,20	86,88	88,52	10,96
	Цинковый концентрат	1,20	0,97	54,31	6,80	7,31	83,59
	Хвосты	0,17	0,09	0,56	6,32	4,17	5,45

Таблица 4.18

Распределение цинка по продуктам флотации при подаче окиси этилена в измельчение и на флотацию

Продукты	Подача окиси этилена			
	в измельчение		на флотацию	
	β Zn, %	ϵ Zn, %	β Zn, %	ϵ Zn, %
Свинцово-медный концентрат	13,10	14,99	22,31	25,30
Хвосты флотации	9,07	85,01	8,79	74,70

Таблица 4.19

Распределение благородных металлов по продуктам флотации при бесцианидной технологии

Продукты	Извлечение, %	
	золото	серебро
Свинцово-медный пиритный концентрат	77,6	50,4
Цинковый концентрат	15,5	37,4
Хвосты	6,9	12,2
Руда	100,0	100,0

Одновременно было отмечено, что с введением в процесс окиси этилена представляется возможность сокращения расхода ксантогената, что объясняется предотвращением непроизводительного расхода собирателя на образование ксантогенатов

Таблица 4.20

Содержание ионов тяжелых металлов в жидкой фазе
пульпы Мехманинского месторождения

Точки опробования	Содержание, мг/л			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺
Без окиси этилена				
Разгрузка мельницы	0,098	0,611	0,735	0,370
Слив классификатора	0,091	0,747	0,240	0,500
С окисью этилена				
Разгрузка мельницы	0,01	0,255	0,651	0,317
Слив классификатора	Следы	0,187	0,238	0,307

Таблица 4.21

Показатели флотации мехманинской руды при различных
режимах, %

Концентрат	Содержание		Извлечение		Содержание		Извлечение	
	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
	Фабричный режим *				Новый режим **			
Свинцовый	61,4	6,45	96,70	22,50	67,21	3,93	98,20	16,50
Цинковый	1,63	49,40	0,91	71,83	0,35	54,40	0,22	74,77

* Цианид — 200 г/т, цинковый купорос — 500 г/т.

** Na₂S — 300 г/т, окись этилена — 200 г/т.

тяжелых металлов в жидкой фазе пульпы, на что обычно затрачивается около одной трети исходного количества вводимого ксантогената.

Распределение благородных металлов по продуктам обогащения при замене цианида сернистым натрием и окисью этилена приведено в табл. 4.22. При цианидной технологии золото почти полностью растворялось и терялось с хвостами флотации. Извлечение его в свинцовый концентрат составляло всего 31 % и в цинковый — 3 %, т. е. безвозвратная потеря золота составила около 70 %.

Данные табл. 4.22 свидетельствуют о возможности комплексного извлечения благородных металлов совместно с сульфидами в случае замены цианидной технологии флотации депрес-

Таблица 4.22

Распределение благородных металлов по продуктам флотации мехманинской руды при замене цианида сернистым натрием и окисью этилена

Продукты	Выход, %	Извлечение, %	
		Au	Ag
Свинцовый концентрат	12,4	84,6	83,8
Цинковый концентрат	3,2	5,1	5,1
Хвосты	84,4	10,3	11,1

сией сфалерита сернистым натрием в присутствии окиси oleфинов.

Таким образом, основные преимущества перехода на бесцианидную технологию переработки сульфидных полиметаллических руд в присутствии окиси этилена заключаются:

в повышении селективности разделения свинцово-медных и цинковых минералов и снижении потерь цинка в свинцовом концентрате;

в значительном повышении комплексного извлечения благородных металлов в сульфидные концентраты.

4.5. Повышение эффективности действия аполярных собирателей при флотации угля

В практике угольной флотации в качестве реагентов-собирателей применяются различные продукты нефтепереработки: тракторный, осветительный и сульфированный керосины, реагент АФ-2 (продукт конденсации природного газа), печное топливо, ААР. Все они характеризуются чрезвычайно сложным химическим и групповым составом (до 200 индивидуальных веществ в керосине). Групповой состав аполярных реагентов, получаемых из различных нефтей, непостоянен, и содержание отдельных классов углеводородов колеблется в них в широких пределах (табл. 4.23).

Содержание парафиновых углеводородов в аполярных реагентах колеблется от 10 до 60 %, нафтеновых углеводородов от 25 до 60 %, ароматических соединений от 5 до 40 %; кроме того, в небольших количествах присутствуют нафтеновые кислоты и смолистые вещества.

Актуальную задачу представляет установление связи химического и группового состава и строения аполярных реагентов с их флотационными свойствами. Исследования, выполненные различными авторами [105, 116, 126, 165, 173, 196] как на индивидуальных веществах, так и на реагентах-собирателях

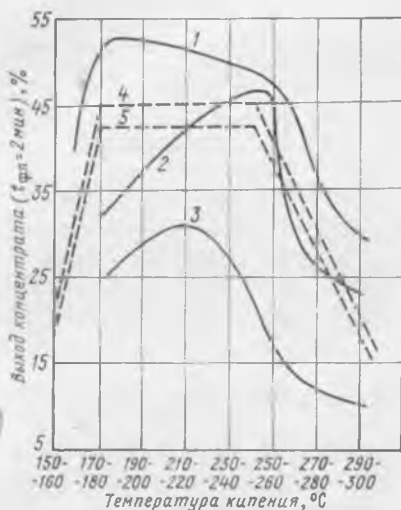


Рис. 4.17

Изменение активности действия реагентов и содержащихся в них углеводородов различных групп в зависимости от температуры кипения [126]:

1 — ароматические углеводороды; 2 — изопарафиновые и нефтяные углеводороды; 3 — *n*-парафины; 4 — фракция шибекинского конденсата; 5 — грозненский осветительный керосин

с разделением их на температурные фракции с выделением из фракций отдельных групп углеводородов (ароматических и непредельных соединений, парафинов и нафтенов), позволили сформулировать следующее:

наибольшей флотационной активностью обладают углеводороды фракции 200—250 °C со средней молекулярной массой 185 и числом атомов углерода в молекуле 13—15;

классы углеводородов по мере снижения их флотационной активности располагаются в ряд: непредельные — ароматические — нафтены — *n*-парафины.

Различия во флотационной активности температурных фракций отдельных групп углеводородов (рис. 4.17, кривые 1—3) объясняются прежде всего различием их вязкости. Вязкость, по мнению В. А. Глембоцкого, является таким свойством углеводородов, в котором, как в фокусе, собраны свойства, определяемые их структурой, длиной молекулы и энергией межмолекулярного взаимодействия, т. е. тем свойством, которое в конечном итоге определяет флотационное действие соединений [44].

Таблица 4.23

Групповой состав апольярных реагентов

Групповой состав	АФ-2	Грозненский осветительный керосин	Тракторный керосин	Керосин отсульфированный	Топливо бытовое	Дизельное топливо
Углеводороды, %:						
парафиновые	60,7	57,8	26,10	30,7	56,0	29,20
нафтяные	27,3	26,5	36,50	63,8	23,6	58,30
ароматические	15,6	15,7	37,40	5,5	20,4	12,50
Нафтяные кислоты, %	1,5	1,4	—	—	—	—
Смолистые вещества, %	0,5	0,5	—	—	—	—

По литературным данным вязкость является аддитивным свойством: в гомологическом ряду углеводородов вязкость возрастает с каждым звеном CH_2 . Вязкость увеличивается в ряду: *n*-парафины — ароматические углеводороды — нафтеновые углеводороды (табл. 4.24).

Вязкость углеводородов определяется энергией межмолекулярного взаимодействия, которая складывается из дисперсионной, ориентационной и индукционной:

$$U = U_{\text{дисп}} + U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}};$$

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \frac{1}{r^6} \frac{\epsilon_A \epsilon_B}{\epsilon_A + \epsilon_B} \alpha_A \alpha_B;$$

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{1}{KT} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{r^6};$$

$$U_{\text{инд}} = -\frac{2\mu_A^2 \alpha_B}{r^6},$$

где U — энергия межмолекулярного взаимодействия; $U_{\text{дисп}}$ — энергия дисперсионного взаимодействия; $U_{\text{ор}}$ — энергия ориентационного взаимодействия; $U_{\text{инд}}$ — энергия индукционного взаимодействия; ϵ_A и ϵ_B — величины, приблизительно равные энергиям ионизации молекул А и В; α_A и α_B — поляризуемость молекул А и В; r — расстояние между молекулами; μ_A и μ_B — дипольный момент молекул А и В; K — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Дисперсионное взаимодействие связано с существованием дисперсионных сил и объясняется возникновением при движении электрона на некотором расстоянии от ядра в каждый момент времени мгновенных, так называемых флуктуирующих, диполей, которые индуцируют диполи в другой молекуле. С увеличением длины цепи углеводорода на одно звено CH_2 энергия дисперсионного взаимодействия возрастает примерно на 700 кал/моль.

Энергия ориентационного взаимодействия является энергией взаимодействия молекул, характеризующихся постоянными (жесткими) дипольными моментами.


Индукционное взаимодействие имеет ту же природу, что и ориентационное, но предполагает притяжение молекулы-диполя к неполярной молекуле, у которой под влиянием этого диполя индуцируется свой диполь, т. е. энергия индукционного притяжения зависит от поляризуемости неполярных молекул.

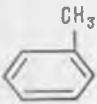
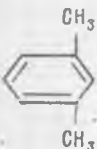
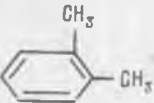
Для слабополярных молекул $U_{\text{ор}}$ и $U_{\text{инд}}$ на несколько порядков меньше $U_{\text{дисп}}$.

Прочность закрепления молекул углеводородов на минеральной поверхности также определяется силами Ван-дер-Ваальса, поэтому, по мнению В. А. Глембоцкого [44], вязкость

Таблица 4.24

Физико-химические свойства некоторых углеводородов [42, 165]

Углеводород	Класс углеводорода	Число атомов углерода	Структура молекулы	Вязкость, СП	Дипольный момент	σ , эрг/см ²	Поляризация	Поляризуемость
Гексан	Парафин нормального строения	6	Открытая цепь без разветвлений	0,326	—	51,25	29,73	11,774
Гептан	То же	7	То же	0,417	—	50,85	34,53	13,657
Ундекан	„	11	„	1,182	—	50,36	52,90	20,950
Гексадекан	„	16	„	3,451	—	49,85	—	—
Циклогексан (СН ₂) ₆	Кольцо из групп СН ₂	6	Циклическое строение без двойных связей	0,979	—	51,01	—	—
Бензол	Ароматическое кольцо	6		0,649	—	34,10	—	10,40

Углеводород	Класс углеводорода	Число атомов углерода	Структура молекулы	Вязкость, СП	Дипольный момент	σ , эрг/см ²	Поляризация	Поляризуемость
Толуол	То же, с одной группой СН ₃	7		0,584	0,40	35,7	—	—
Метаксилол	То же, с двумя группами СН ₃	8		0,615	0,36	37,1	38,53	15,259
Ортоксилол	То же, с двумя группами СН ₃	8		0,804	0,62	36,06	40,39	15,966

углеводородов является критерием гидрофобизирующего эффекта при закреплении на минералах.

Действительно, как показано Глембоцким В. А., Дмитриевой Г. М. и Малюком О. П., при переходе в ряду *n*-парафинов от гексана до ундекана и гексадекана вязкость составляет 0,417; 1,182 и 3,451 сП, а работа адгезии данных углеводородов к гематиту составила соответственно 7,26, 14,2 и 21,1 эрг/см².

Молекулы сравниваемых углеводородов симметричны, не имеют в составе полярных групп и разветвлений (дипольные моменты равны нулю) и принадлежат к одному гомологическому ряду. Поэтому увеличение работы адгезии может быть связано с проявлением тех же сил взаимодействия, которые обуславливают вязкость этих соединений, т. е. дисперсионной составляющей сил Ван-дер-Ваальса. В пределах одного класса углеводородов с повышением вязкости повышается работа адгезии, характеризующая прочность закрепления реагента на минерале, а следовательно, и гидрофобизационный эффект. Однако силы когезии растут значительно быстрее, чем силы адгезии. Так, в рассматриваемом примере при переходе от гексана к гексадекану вязкость возрастает почти на порядок, тогда как работа адгезии увеличивается только в три раза. Это предполагает наличие оптимума по вязкости углеводородов одного гомологического ряда.

Объяснять различие во флотоактивности отдельных температурных фракций одного класса соединений (т. е., по сути говоря, гомологов) только изменением их вязкости, без учета других свойств реагентов, было бы не совсем правильным.

Собирательное действие углеводородов проявляется только в том случае, когда они закрепляются на минеральной поверхности в капальном виде, т. е. в виде самостоятельной масляной фазы. Низшие же гомологи углеводородов обладают заметной растворимостью и высокой летучестью, что, по мнению А. Б. Таубмана и Л. П. Яновой [173], сказывается на характеристике пленки реагента под пузырьком и на характере и прочности трехфазных флотационных пен. При этом понятие «растворимости» следует рассматривать кинетически, поскольку с повышением длины углеводородных цепей молекул резко снижается не только растворимость, но и скорость растворения реагентов. Перешедшая в раствор часть реагента не оказывает собирательного действия на уголь, так как уже не представляет собой фазы аполярного реагента.

Кроме того, при контакте «намазляной» частицы угля с пузырьком воздуха летучий реагент начинает более или менее быстро испаряться с твердой поверхности в объем пузырька (а из слоя концентрата — в атмосферу); это не позволяет сформироваться устойчивой жидкой пленке на частице, прочность ее связи с пузырьком уменьшается [173]. Очевидно, это является одной из причин повышенных расходов низших гомологов, не-

обходимых для достижения столь же высоких результатов, как и при флотации более активными высшими гомологами.

При рассмотрении причин различия флотационной активности отдельных групп углеводородов при одинаковой молекулярной массе необходимо наряду с вязкостью учитывать и такие характеристики, как строение углеводородов и характер внутримолекулярных связей, обуславливающих соотношение дисперсионной, электрической и отталкивающей компонент энергии взаимодействия молекул углеводородов с минеральной поверхностью.

В табл. 4.25 приводится классификация молекулярных взаимодействий, предложенная А. В. Киселевым, на основе различий характера распределения электронной плотности на периферии связей и звеньев адсорбируемых молекул.

Соединения насыщенного ряда нормального строения имеют сферически симметричную электронную оболочку. В молекулах соединений между атомами углерода имеются только σ -связи, т. е. на периферии связей нет локально сосредоточенной электронной плотности. Такие молекулы могут взаимодействовать с любыми другими молекулами только в результате проявления дисперсионной составляющей сил Ван-дер-Ваальса. Различие в адсорбции на угле *n*-парафинов и изопарафинов в работе [18] объясняется характером распределения дисперсионных сил в таких цепях. Нормальные цепи отличаются неравномерным распределением дисперсионных сил: в направлениях, перпендикулярных от молекулы, дисперсионные силы имеют максимальное значение, а вдоль оси — минимальное. Такое распределение объясняет хорошо известное свойство *n*-парафинов — способность ориентироваться параллельно друг другу в углеводородных жидкостях с образованием жидких кристаллов.

У молекул ненасыщенных и ароматических соединений кроме σ -связей имеются π -связи, обеспечивающие их отдельным звеньям локально сосредоточенную электронную плотность.

Повышенная электронная плотность способствует взаимодействию ненасыщенных соединений с различными функциональными группами на поверхности угля (см. табл. 4.25, адсорбент II типа), несущими локально сконцентрированный положительный заряд. Помимо неспецифического дисперсионного взаимодействия создается возможность проявления специфического электростатического взаимодействия, что позволяет ненасыщенным и ароматическим соединениям более прочно закрепляться на поверхности угольных частиц.

Способность молекулы к электростатическому взаимодействию характеризуется молекулярной поляризацией, которая в общем случае возрастает с увеличением молекулярной массы. Чем выше поляризация молекул, тем сильнее взаимодействие их с адсорбентом II типа. Для непредельных соединений характерны большие значения поляризации по сравнению

Таблица 4.25

Классификация молекул и адсорбентов по их способности к неспецифическим и специфическим молекулярным взаимодействиям

Молекулы	Тип адсорбента		
	I	II	III
	Не несущие ионов или активных групп (графитированные сажи, поверхности, несущие только насыщенные группы)	Несущие локально сконцентрированные положительные заряды (кислые гидроксилы, обменные катионы малого радиуса)	Несущие локально сконцентрированные отрицательные заряды (эфирные, нитрильные, карбонильные и другие группы или обменные анионы малого радиуса)
<p>Группа А. Со сферически симметричными оболочками или σ-связями (благородные газы, насыщенные углеводороды)</p> <p>Группа В. С электронной плотностью, локально сосредоточенной на периферии отдельных связей или звеньев: π-связи (ненасыщенные и ароматические углеводороды) и свободные электронные пары (эфиры, кетоны, третичные амины, нитрилы и т. п.)</p> <p>Группа С. С положительным зарядом, локально сконцентрированным на периферии звеньев (например, некоторые металлоорганические соединения)</p> <p>Группа Д. С функциональными группами, в которых на периферии соседних звеньев локально сконцентрированы как электронная плотность, так и положительный заряд (молекулы с группами OH и NH).</p>	Неспецифические взаимодействия	Неспецифические взаимодействия	

с молекулами предельных углеводородов, содержащих то же количество атомов углерода [165].

Кроме того, повышенная флотационная активность ароматических соединений может быть объяснена также значительно меньшим поверхностным натяжением на границе вода—углеводород (см. табл. 4.24), вследствие чего они должны образовывать более тонкодисперсную эмульсию в воде при прочих равных условиях. При значительной разнице в величине поверхностного натяжения на границе вода—углеводород между отдельными классами углеводородов внутри одного класса $\sigma_{в-уг}$ практически неизменно, различие составляет 1—2 эрг/см².

Немаловажную роль в закреплении углеводородов на минеральной поверхности играет геометрический фактор. Исследованиями Д. Дейси и Д. Томаса показано, что *n*-парафины и плоские молекулы ароматических соединений закрепляются значительно быстрее, чем изопарафины или нафтены, имеющие неплоские трехмерные циклы.

Авторы рассмотрели некоторые аспекты зависимости флотоактивности аполярных реагентов от строения и состава углеводородов. Однако технические аполярные реагенты содержат в своем составе наряду с многочисленными разновидностями неполярных углеводородов и гетерополярные вещества — нафтеновые кислоты и фенолы. Присутствие переменных количеств поверхностно-активных веществ в значительной степени варьирует флотационные свойства аполярных реагентов.

Повышение флотационной активности аполярных реагентов при наличии в их составе ПАВ происходит за счет дополнительной гидрофобизации поверхности гетерополярными веществами. В отличие от углеводородов они устойчиво адсорбируются из водных растворов на угольных частицах, образуя на поверхности угля гидрофобизирующий ее адсорбционный слой, облегчающий растекание капли углеводорода. По А. Б. Таубману и Л. П. Яновой [173], достаточно растворимые поверхностно-активные добавки в пульпе переходят из эмульгированной аполярной фазы в воду с последующей адсорбцией на поверхности угля.

В. И. Классен считает [80], что поверхностно-активное вещество, находящееся в самом аполярном реагенте, содействует растеканию капель последнего, являясь своеобразным лидером при расширении трехфазного контакта.

Другой стороной действия ПАВ, входящих в состав аполярных реагентов, является повышение дисперсности эмульсий реагента. Обладая значительной поверхностной активностью, ПАВ адсорбируются на поверхности капель реагента и значительно понижают их поверхностное натяжение. Кроме того, молекулы ПАВ ориентируются на поверхности капель масла полярными группами в воду. Гидратация этих групп приводит к образованию устойчивых гидратных оболочек, препятствующим

ших коалесценции капель реагента. При этом возможно проявление специфического взаимодействия между полярными группами капелек реагента и локально сконцентрированными зарядами на поверхности II и III типов, что облегчает закрепление аполярного реагента на угольной поверхности.

По мнению В. И. Мелик-Гайказяна с сотрудниками [90, 106, 107], аполярные реагенты должны содержать некоторое оптимальное количество поверхностно-активных веществ (ПАВ), а значит, они должны обладать некоторой поверхностной активностью, а образуемые ими адсорбционные слои — определенным временем релаксации, т. е. адсорбционные слои не должны быстро приходить к состоянию равновесия, если оно будет нарушено. В связи с этим определяющим в действии аполярных реагентов, по мнению В. И. Мелик-Гайказяна, является не дополнительная гидрофобизация поверхности частиц, а способность к упрочнению контакта между пузырьком и частицей. Чем выше поверхностная активность реагента и, следовательно, чем ниже σ на границе пузырек—пульпа и чем больше время релаксации, тем значительнее будет эффект упрочнения контакта между пузырьком и прилипшими к нему частицами.

Условия закрепления частицы на пузырьке с учетом отрывающего действия капитального давления газа в пузырьке можно записать в виде [106] выражения

$$F_1 = F_2 + F_3, \quad (4.6)$$

где F_1 — сила прилипания; F_2 — сила отрыва, обусловленная силой тяжести частицы; F_3 — сила отрыва, обусловленная капиллярным давлением газа в пузырьке;

$$F_1 = \pi a \sigma \sin \theta;$$

$$F_2 = P;$$

$$F_3 = \frac{2\sigma}{R} S;$$

здесь a — диаметр периметра контакта; σ — поверхностное натяжение на границе жидкость—газ; θ — краевой угол; P — масса частицы; S — площадь контакта пузырька и частицы; R — радиус пузырька.

В реальном флотационном процессе во флотационной камере на флоатокомплекс пузырек—частица действуют дополнительные отрывающие силы, обусловленные турбулентным характером потоков пульпы. Тогда выражение (4.6) можно записать в виде

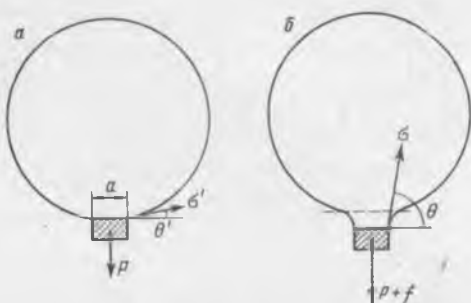
$$F_1 = F_2 + F_3 + f,$$

где f — дополнительная отрывающая сила, обусловленная инерцией частицы в местах завихрений в потоках пульпы.

Сила f вызывает деформацию (растяжение) поверхности пу-

Рис. 4.18

Схематическое изображение изменений, происходящих на поверхности пузырька вокруг прилипшей к нему частицы, когда дополнительная сила отрыва равна нулю (а) и величине f (б)



зурька (рис. 4.18). Локальное растяжение поверхности пузырьков на участке, ограниченном пунктирной линией (рис. 4.18), приведет к увеличению σ и θ , а значит, и силы F_1 . Сила же F_3 остается без изменений, так как на остальной поверхности пузырька поверхностное натяжение практически не меняется.

Упрочнение контакта выражается соотношением

$$\frac{F_1}{F'_1} = \frac{\sigma \sin \theta}{\sigma' \sin \theta'}$$

где F_1 , σ , θ — соответственно сила прилипания, поверхностное натяжение и краевой угол для случая, изображенного на рис. 4.18, б.

Поскольку перед отрывом $\theta \rightarrow 90^\circ$, а отношение σ/σ' может достигать значения 2, то максимальное упрочнение равно:

$$\frac{F_1}{F'_1} = 2 \frac{1}{\sin \theta'}$$

При значительной разнице размеров пузырька и частицы, т. е. когда начальное значение θ' невелико ($3-5^\circ$), величина F_1 перед отрывом будет больше F'_1 почти в 40 раз.

Продолжительность действия упрочнения контакта определяется скоростью восстановления адсорбционного равновесия на деформированной поверхности, т. е. скоростью диффузии молекул ПАВ.

Согласно описываемому механизму, упрочнение контакта зависит от первоначального значения поверхностного натяжения на границе пузырек—пульпа, которое, в свою очередь, зависит от поверхностной активности аполярного реагента, т. е. от содержания в нем ПАВ.

На рис. 4.19 приведены результаты флотации угля одним керосином (кривая 1) и керосином с добавками *n*-октилового спирта (кривая 2) в аппарате беспенной флотации из турбулентной среды. Кривая 2 соответствует случаю, когда к постоянному расходу керосина (расход в точке ответвления) добавляется всевозрастающее количество ПАВ. Восходящий участок

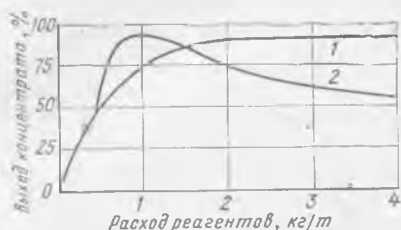


Рис. 4.19

Результаты флотации угля керосином (1) и керосином с добавками n-октилового спирта (2)

кривой 2 соответствует активирующему действию ПАВ, связанным, по мнению [106], с упрочнением контакта пузырька с частицей по изложенному выше механизму. Нисходящий участок кривой 2 соответствует избытку ПАВ, которое приводит к быстрому (практически мгновенному) восстановлению пониженных значений σ на растягиваемых участках поверхности пузырьков (за счет растекания или диффузии), т. е. к значительному сокращению времени релаксации, которое становится недостаточным для прохождения комплекса пузырек—частица через места интенсивных завихрений в потоке пульпы, где центробежные силы создают значительные отрывающие усилия.

Подавляющее действие избытка ПАВ может быть связано и с гидрофилизацией поверхности вследствие образования второго адсорбционного слоя с полярными группами, направленными в водную фазу, гидратация которых снижает общую гидрофобность минеральной поверхности.

Учитывая вышеизложенное, открывается возможность регулирования активности аполярных реагентов путем составления их сочетаний с поверхностно-активными веществами или в результате окисления.

Исследованиями М. В. Циперовича и Я. Б. Куколева установлено [92], что продукты окисления углеводородов по флотационной активности располагаются в последовательности:



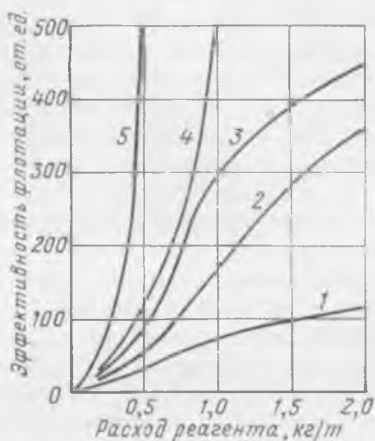
Углеводороды, очищенные от примесей поверхностно-активных веществ, обладают чрезвычайно низкой флотационной активностью даже при больших удельных расходах (табл. 4.26). В то же время, если указанные углеводороды подвергнуть окислению, т. е. искусственно повысить содержание в них кислородсодержащих гетерополярных веществ, то продукты окисления приобретают значительную флотационную активность [92, 130].

Окисление технических углеводородов, в частности керосиновых фракций, также приводит к повышению флотационной активности продуктов окисления, при этом высокие результаты флотации достигаются без добавок поверхностно-активных веществ (пенообразователей) при расходах окисленного реагента

Рис. 4.20

Флотационная активность окисленного керосина и промышленных реагентных смесей [130]:

1 — осветительный керосин; 2, 3, 4 — тракторный керосин в смеси соответственно с 2; 5 и 10% кубовых остатков производства бутиловых спиртов; 5 — окисленный керосин



~ 500 г/т (рис. 4.20), тогда как в случае использования некоторых применяемых в практике флотации реагентных смесей аналогичная эффективность наблюдается лишь при расходах, в 3—4 раза больших [191]. Максимальная флотационная эффективность окисленных керосинов наблюдается, по данным Я. Б. Куколева, при содержании кислорода в оксидате в количестве 12—14%. Дальнейшее увеличение степени окисления керосина приводит к значительному повышению зольности концентрата без заметного повышения его выхода.

В ВУХИН разработана технология получения окисленного керосина с использованием в качестве исходного сырья осветительного гидроочищенного керосина с применением в качестве катализаторов марганцевых солей низкомолекулярных жирных кислот (используемых при производстве синтетических жирных кислот окислением парафинов). Продолжительность окисления 10—12 ч до достижения суммарного содержания кислорода в оксидате 12—14% (кислотное число 60—70, карбонильное —

Таблица 4.26

Результаты флотации с применением окисленных углеводородов

Реагенты	Выход концентрата (%) при расходах реагентов, кг/т		
	0,3	1,0	1,5
Исходные декан, пропилбензол, декалин, тетралин	4,0	8,0	10,0
Окисленный декан	28,0	47,5	62,0
Окисленный пропилбензол	40,0	69,0	80,5
Окисленный декалин	13,5	25,0	41,0
Окисленный тетралин	31,5	53,0	68,0

45—60, эфирное 80—100 мг КОН на 1 г). Характерной особенностью процесса является ограничение по содержанию ароматических углеводородов в исходном продукте. При содержании ароматических соединений в исходном керосине выше 5—7 % процесс окисления протекает медленно, с большим периодом индукции, сопровождается сильным осмолением и приводит к получению флотационно малоэффективных оксидатов [191].

Более поздними исследованиями этих же авторов изучена возможность окисления керосина непрерывным способом без применения катализаторов с использованием в качестве окислителя чистого кислорода [151]. В оптимальных условиях оксидат высокой флотационной активности получается уже при среднем времени окисления 1,0—1,5 ч. Однако содержание ароматических соединений и в этом случае не должно превышать 5—7 %.

С этой точки зрения представляется эффективным электрохимический способ окисления аполярных собирателей, при этом аполярные органические соединения могут быть окислены до соответствующих кислот:



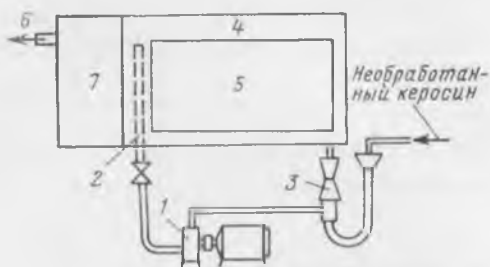
Сущность реакции заключается в том, что углеводород, адсорбируясь на поверхности анода, отдает электроны, одновременно реагируя с гидроксильной группой воды.

Необходимым условием электрохимической обработки веществ является их непосредственный контакт с поверхностью электрода. Керосин и другие аполярные водонерастворимые и неэлектропроводные органические вещества в обычных условиях не могут быть подвергнуты электролизу. Для увеличения концентрации реагента в приэлектродном слое и улучшения контакта аполярного вещества с электродами обычно используются дополнительные растворители, смешивающиеся с водой и растворяющие исходный продукт (спирт, ацетон и др.). Однако применение органических растворителей затрудняет выделение и очистку продуктов электролиза. К. А. Погосяном показано, что эффективного контакта обрабатываемого вещества с электродами можно достичь применением принудительной циркуляции в процессе электролиза с непрерывным эмульгированием органического вещества в водном электролите [149].

На рис. 4.21 показан промышленный электролизер с системой циркуляции и эмульгирования. Поступление и отвод реагента (керосина) в установке осуществляется самотеком. Насос 1 через перфорированный патрубок 2 забирает компоненты электролита из ванны электролизера и нагнетает в ультразвуковой гидродинамический излучатель 3, куда поступает и необработанный свежий керосин. Эмульгированная смесь подается в ванну электролизера 4, где установлены электроды 5. Одновременно по сливному патрубку 6 из камеры расслаивания 7 вытекает

Рис. 4.21

Схема электролизера для электрохимической обработки керосина [149]



электроокисленный керосин, который затем идет на приготовление водной эмульсии и подается в процесс флотации.

На эффективность процесса электрохимического окисления алярных реагентов помимо указанных выше факторов влияют плотность тока, применение катализаторов, концентрация углеводородов в эмульсии и степень ее дисперсности. По данным К. А. Погосьяна, оптимальное соотношение керосин — вода находится в пределах 1:4—1:5. С повышением концентрации углеводорода в эмульсии резко возрастает скорость расслаивания. При малых концентрациях керосина в электролите увеличивается доля побочных реакций и снижается выход по току [149].

С повышением дисперсности эмульсий углеводородов повышается скорость электродных реакций, однако при этом уменьшается скорость коалесценции капель электроокисленного керосина в камере расслаивания электролизера. Оптимальный размер капель эмульсий керосина, обеспечивающий высокую скорость электродных реакций и позволяющий при этом достаточно полно отделить электрообработанный керосин от электролита, находится в пределах 10—50 мкм [149].

Значительное влияние на электроокисление углеводородов оказывают катализаторы. По данным исследований [148, 149], эффективное образование карбоновых кислот при окислении керосина происходит в присутствии катализаторов: серной кислоты при концентрации в электролите 10—15 % и перманганата калия при концентрации 300 мг/л.

В качестве материалов анода, как и при электроокислении ксантогената, может быть использован ограниченный круг веществ. Основные требования к материалу анода — устойчивость к анодному растворению и высокий выход продуктов окисления при минимальном перенапряжении. Требование к материалу катода — высокое перенапряжение для электровосстановления карбоновых кислот — основного продукта электроокисления углеводородов керосина. Этим условиям удовлетворяют в качестве материала анода свинец, а катода — нержавеющая сталь.

Режим электрохимической обработки керосина и параметры промышленного электролизера, испытанного на Каджаранской обогатительной фабрике, приведены ниже.

**Характеристика промышленного электролизера
для электроокисления керосина**

Напряжение, В	3—3,5
Сила тока, А	400
Анодная плотность тока, А/см ²	0,025—0,01
Материал электродов:	
анод	Анодированный свинец
катод	Нержавеющая сталь Х18Н10Т
Соотношение площадей электродов	1 : 1
Расстояние между электродами, мм	20—25
Рабочий объем бака, л	500
Производительность, л/ч	100—120
Концентрация катализаторов:	
серная кислота, %	10—15
перманганат калия, мг/л	300 мг/л

По данным хроматографического исследования в отдельных фракциях электроокисленного керосина содержится до 15—18 % карбоновых кислот (табл. 4.27).

Исследования по флотуемости чистых минералов, входящих в состав руды Каджаранского месторождения, показали, что предварительная электрохимическая обработка керосина обеспечивает повышение извлечения рудных минералов, при этом практически не влияет на флотацию монцанита и кварца (табл. 4.28).

Оптимальный режим окисления соответствовал анодной плотности тока 0,0025—0,010 А/см².

В работе [123] исследована возможность получения эффективных флотационных реагентов электрохимическим окислением дизельного топлива. Для лабораторных исследований был использован электролизер с целлофановой диафрагмой для отделения катодного пространства от анодного. Электролитами были приняты 1 н. раствор серной кислоты с перманганатом калия. Наиболее эффективно окисление дизельного топлива

Таблица 4.27

Результаты хроматографирования электроокисленного керосина [149]

Керосин	Содержание карбоновых кислот во фракциях, %			
	C ₁ — C ₄	C ₅ — C ₆	C ₇ — C ₉	C ₁₀ — C ₁₄
Не обработанный	0,6—0,8	1,0—1,5	До 2	До 2
Электроокисленный	2,5	4—6	15—18	5—8

Таблица 4.28

Результаты флотации чистых минералов электроокисленным керосином, %

Минералы	Извлечение минералов	
	керосином не обработанным	керосином электроокисленным
Молибденит	82,52	88,91
Халькопирит	79,34	87,16
Монцанит	3,82	3,94
Кварц	7,45	7,59

протекает при температуре раствора 75—85 °С. Повышение температуры выше 85 °С вызывает активное смолообразование и пассивацию электродов.

Влияние температуры на показатели электроокисления дизельного топлива

Температура, °С	Исходный продукт	19—23	36—45	75—82	80—85
Кислотное число, мг КОН/г продукта	0,124	0,400	0,420	0,530	0,540
Показатель преломления, n_{20}	1,4623	1,4627	1,4635	1,4642	1,4652

Оптимальная плотность тока 0,015—0,020 А/см² хорошо согласуется с данными К. А. Погосяна по электроокислению керосина.

Интересные результаты по электроокислению дизельного топлива были получены, когда в качестве электролита применяли раствор ксантогената калия. При этом наряду с окислением дизельного топлива происходит образование диксантогената, который переходит из раствора в нефтепродукт. Полученная смесь, по данным [123], однородна и хорошо отделяется от электролита. Увеличение концентрации ксантогената интенсифицирует процесс окисления нефтепродукта (табл. 4.29).

Таблица 4.29

Влияние концентрации ксантогената калия на показатели окисления дизельного топлива

Концентрация ксантогената калия, %	Кислотное число, мг КОН/г продукта	Показатель преломления n_{20}	Концентрация ксантогената калия, %	Кислотное число, мг КОН/г продукта	Показатель преломления n_{20}
0	0,12	1,46	1,0	0,46	1,4764
0,1	0,37	1,4647	2,0	0,51	1,4869

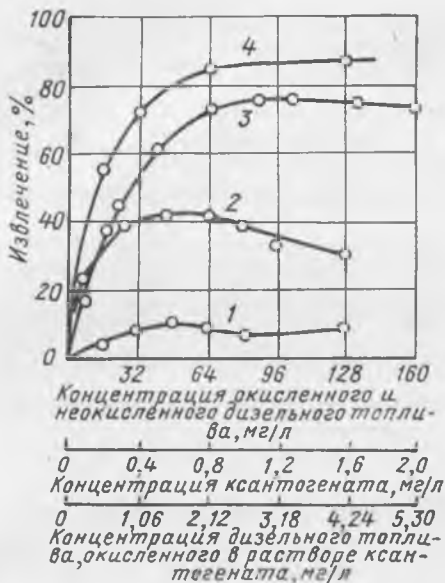


Рис. 4.22

Флотуемость галенита:

1 — дизельным топливом; 2 — дизельным топливом, окисленным в растворе серной кислоты; 3 — ксантогенатом; 4 — дизельным топливом, окисленным в растворе ксантогената

На рис. 4.22 приведены результаты флотации галенита окисленным и неокисленным дизельным топливом и ксантогенатом. Флотация галенита наиболее эффективно осуществляется дизельным топливом, окисленным в растворе ксантогената, извлечение галенита при этом на 6—10% выше, чем при флотации ксантогенатом. Таким образом, электрохимическое

окисление углеводородов и применение продуктов окисления как флотационных реагентов может значительно интенсифицировать процесс флотации.

Не менее перспективен путь сочетания аполярных реагентов с поверхностно-активными добавками. Такие реагенты-стимуляторы должны прежде всего обладать значительной поверхностной и реакционной активностью. Изложенные в параграфе 4.1 настоящей главы сведения о свойствах окисей олефинов позволяют считать их весьма перспективными для использования в качестве стимулирующих добавок к аполярным реагентам.

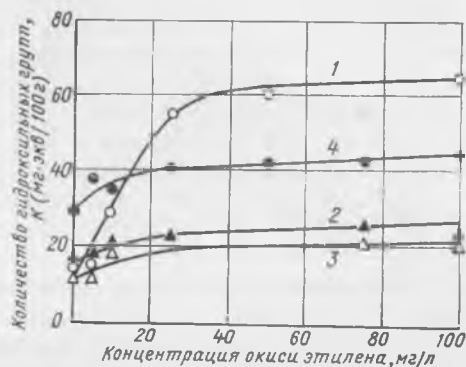
Для эффективной адсорбции аполярного реагента на поверхности угольных частиц имеет значение состояние этой поверхности. В свете этого большое значение приобретает предварительная адсорбция гетерополярных соединений в результате их специфического взаимодействия с минеральной поверхностью. Экспериментально наличие специфического взаимодействия окисоединений (к классу которых относятся окиси олефинов) с угольной поверхностью, вызванного наличием электроотрицательного атома кислорода, показано с помощью метода ЭПР [137].

Для исследования действия окиси этилена на угольную поверхность проводилось определение изменения количества карбоильных и фенольных гидроксильных групп по известной методике (ГОСТ 8930—70). В качестве адсорбента был выбран уголь средней стадии метаморфизма (марки К) крупностью 0,2—0,5 и 0,5—1,0 мм. Получение модифицированной поверх-

Рис. 4.23

Влияние концентрации окиси этилена на количество гидроксильных групп на поверхности угля:

1, 2 — уголь водородной формы;
3, 4 — естественный уголь; 1, 4 —
уголь класса 0,2—0,5 мм; 2, 3 —
уголь класса 0,5—1,0 мм



ности заключалось в переводе угля в H^+ форму путем обработки соляной кислотой.

Опыты показали, что адсорбция окиси этилена на угольной поверхности определяется количеством катионов водорода на поверхности угля, так как максимальное изменение суммарного количества карбоксильных и фенольных гидроксильных групп наблюдается для H^+ формы угля (рис. 4.23). Меньшее изменение количества кислородсодержащих групп установлено на исходном угле, что, очевидно, связано с тем, что на угле H^+ формы все катионы поверхности, способные к специфическому взаимодействию, замещены предварительно на катион водорода.

Полученные зависимости подтверждают наличие адсорбционного взаимодействия окисей олефинов с угольной поверхностью с образованием гидроксильных групп.

В работе Н. С. Власовой и др. [22] показано, что окисление угольной поверхности кислородом воздуха в этих же пределах приводит к увеличению количества активных центров, адсорбирующих на поверхности гетерополярную составляющую реагента, что, в свою очередь, увеличивает адсорбцию аполярных реагентов [80].

Изменение адсорбции печного топлива на поверхности угля класса 0,2—0,5 мм при обработке его окисями олефинов показано на рис. 4.24. Величина адсорбции аполярного реагента определялась по остаточной концентрации реагента в жидкой фазе [147]. Введение окисей олефинов в собиратель позволяет в 2—3 раза увеличить адсорбцию аполярного реагента на поверхности угольных частиц, при этом данные рис. 4.24 иллюстрируют влияние длины гидрофобного радикала окисей на адсорбцию углеводородов. При переходе от окиси этилена к окиси бутилена количество закрепившегося печного топлива увеличивается вдвое.

Поскольку физическая адсорбция аполярных реагентов на угольной поверхности обусловлена в основном дисперсионным

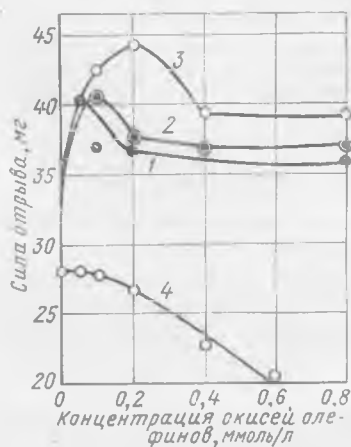
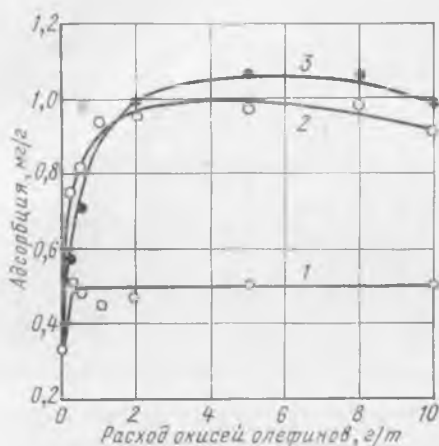


Рис. 4.24

Влияние окисей олефинов на величину адсорбции печного топлива углем:

1 — окись этилена; 2 — окись пропилена; 3 — окись бутилена

Рис. 4.25

Зависимость силы отрыва угольной частицы, обработанной эмульсией декалина (8 ммоль/л) от пузырька воздуха в присутствии окисей олефинов:

1 — окись этилена; 2 — окись пропилена; 3 — окись бутилена; 4 — окись этилена без декалина

взаимодействием, естественно было предположить, что специфическая адсорбция окисей олефинов на угольной поверхности приведет к увеличению прочности закрепления углеводов. В табл. 4.30 приведены результаты многократной отмывки печного топлива с поверхности угля дистиллированной водой при медленном перемешивании в течение 2 мин.

Таблица 4.30

Влияние окисей олефинов на прочность закрепления печного топлива на угле марки К

Условия обработки угля собирателем	Закрепилось реагента, мг	Отмылось реагента									
		за 1-ю отмывку		за 2-ю отмывку		за 3-ю отмывку		за 4-ю отмывку		за 5-ю отмывку	
		мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%
Без окиси	2,6	0,24	9,2	0,39	15,0	0,52	20,0	0,65	25,0	0,78	30,0
С введением окиси этилена	5,0	0,26	5,2	0,50	10,0	0,69	13,8	0,84	16,8	0,98	19,6
С введением окиси пропилена	10,0	0,28	2,8	0,53	5,3	0,77	7,7	1,00	10,0	1,22	12,2
С введением окиси бутилена	11,0	0,32	2,8	0,60	5,4	0,82	7,5	1,00	9,1	1,15	10,5

Обработка печного топлива окисями олефинов приводит к значительно более прочному закреплению реагента на угольной поверхности, при этом прочность закрепления возрастает с увеличением длины гидрофобного радикала окиси. В связи с этим интересно проследить влияние окисей олефинов на прочность флотокомплекса пузырьков — угольная частица. Измерения, выполненные на приборе «Сигма», разработанном Л. А. Барановым [9], показали, что сила отрыва угольной частицы от неподвижно закрепленного пузырька воздуха при постоянной концентрации углеводорода (декалина) в значительной степени зависит от количества введенных в состав углеводорода окисей олефинов (рис. 4.25). Характер кривых 1—3 на рис. 4.25 в общем виде соответствует экстремальному виду кривой 2 на рис. 4.19. До определенной концентрации окисей олефинов их введение в состав декалина способствует упрочнению контакта пузырька с частицей угля по причинам, изложенным выше, поскольку условия отрыва частицы от неподвижного пузырька соответствуют возникновению дополнительной отрывающей силы, вызывающей деформацию пузырька (рис. 4.18). Кроме того, прочность прилипания возрастает и в результате изменения гидратированности поверхности под воздействием окисей олефинов (увеличение количества адсорбированного собирателя и прочности его закрепления).

Уменьшение прочности прилипания частиц угля к пузырьку с дальнейшим ростом концентрации окисей олефинов объясняется, во-первых, значительным снижением поверхностного натяжения на границе жидкость — газ (кривая 4 на рис. 4.25 характеризует поверхностно-активные свойства окиси этилена), а во-вторых, снижением времени релаксации на деформированных участках поверхности пузырька воздуха.

На величине силы отрыва сказывается длина углеводородной части молекулы окисей олефинов, что может быть объяснено следующим. Поверхностная активность ПАВ в гомологическом ряду возрастает с увеличением длины молекулы на I группу C_nH_2 в 3—3,5 раза по правилу Дюкло—Траубе. Это иллюстрируется данными табл. 4.2 по изменению поверхностного натяжения на границе фаз жидкость — газ в присутствии окисей олефинов. Значения σ в присутствии окиси бутилена на 3—5 дин/см ниже, чем при тех же концентрациях окиси этилена. Согласно исследованиям В. И. Мелик-Гайказяна максимально возможное упрочнение контакта минерал — пузырек зависит от первоначального значения σ на границе газ — пульпа. Чем ниже первоначальное значение σ (до деформации поверхности пузырька в районе закрепления частицы), тем значительно большее упрочнение контакта флотокомплекса.

Эффективность действия аполярных реагентов при прочих равных условиях в значительной мере зависит от дисперсности эмульсий реагентов. Не останавливаясь на способах получения

и подготовки эмульсий углеводородов, остановимся подробнее на вопросе оптимальной дисперсности эмульсий при флотации угля, о величине которой мнения различных исследователей расходятся.

В. И. Классен и И. Н. Плаксин еще в 1954 г. показали, что чрезмерно тонкое эмульгирование керосина понижает его активность при флотации углей [76]. Максимальный выход концентрата был получен при времени диспергирования 5 мин, которому соответствовала дисперсность эмульсии 4—5 мкм. С увеличением времени диспергирования средний размер капель эмульсии уменьшался до 2—3 мкм, но при этом значительно снижался выход концентрата, особенно при невысоких расходах керосина. Такое резкое снижение флотационной активности реагентов по мере повышения дисперсности их эмульсий в воде авторы объясняли проникновением мельчайших капелек эмульсии в поры и трещины на поверхности угля, поскольку в некоторых углях до 80 % пор имеют размер до 10 мкм. В этом случае большая часть реагента расходуется бесполезно, поскольку удаляется с поверхности зерен, контактирующей впоследствии с пузырьками газа. Кроме того, по данным работы А. Б. Таубмана и А. П. Яновой [173] при длительном перемешивании происходили также улетучивание и растворение легких гомологов углеводородов.

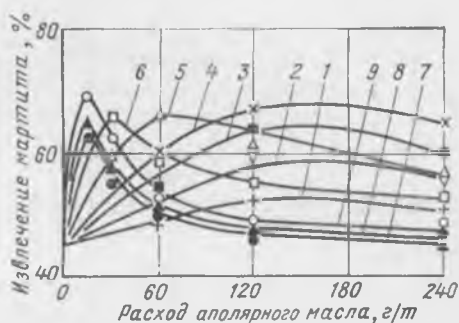
По данным К. Ковачева и А. Ванеева [84], эмульсия с крупностью капель 5 мкм и менее малоприспособна для флотации углей по двум причинам: из-за поглощения мелких капель порами угля, что согласуется с выводами В. И. Классена и И. Н. Плаксина, и уменьшения вероятности результативного столкновения минеральных частиц с мелкими каплями эмульсии, так как капельки размером менее 5 мкм не могут преодолеть сопротивление гидратных слоев угольных частиц и закрепиться на их поверхности. Исследования К. Ковачева и А. Ванеева позволили сделать общий вывод о зависимости дисперсности аполярного реагента от характеристики флотируемых углей. При флотации высокозольных или частично окисленных углей целесообразно применение грубодисперсной эмульсии, обеспечивающей получение каймы реагента по трехфазному периметру контакта минерал — пузырек. В случае же флотации легкофлотируемых малозольных углей возможно применение высокодисперсных эмульсий.

По данным Н. Г. Бедраня и др. [11], полученным при флотации угля марок К и ПС в монопузырьковом аппарате, наиболее целесообразным является такое эмульгирование аполярных реагентов типа керосина, при котором получается средний размер капель 4—5 мкм. При этом авторы количественно оценили потери реагентов при длительном механическом эмульгировании в результате испарения реагента в образующую воздушную фазу и показали, что эти потери составляют не более 10 % при

Рис. 4.26

Зависимость извлечения мартита от расхода аполярного масла ИС-45 и дисперсности его эмульсий (расход олеата натрия 120 г/т):

1 — средний диаметр капель эмульсий 12,5 мкм; 2 — то же, 11 мкм; 3 — то же, 7,8 мкм; 4 — то же, 6 мкм; 5 — то же, 5,3 мкм; 6 — то же, 4,7 мкм; 7 — то же, 3,7 мкм; 8 — то же, 3,2 мкм; 9 — то же, 2,4 мкм



максимальной интенсивности перемешивания ($n = 5000$ об/мин) и времени эмульгирования 10 мин.

Подробные исследования по влиянию дисперсности эмульсий аполярных масел на их флотационную активность при флотации мартита выполнены В. А. Глембоцким, Г. М. Дмитриевой и М. М. Сорокиным [38]. Эти исследования интересны прежде всего тем, что в них вопрос влияния дисперсности эмульсий на показатели флотации рассматривается с позиций образования необходимой и достаточной поверхности раздела фаз масло — вода. На рис. 4.26 представлена зависимость извлечения мартита от расхода аполярного масла ИС-45 и дисперсности его эмульсий.

Из рис. 4.26 видно, что все кривые зависимости извлечения от расхода масла при различной дисперсности носят экстремальный характер. По данным рис. 4.26 можно сделать два вывода:

с повышением дисперсности эмульсий экстремум сдвигается влево, т. е. с уменьшением размера капель эмульсии сокращается расход аполярного реагента, необходимый для достижения максимального извлечения;

с увеличением размеров капель эмульсии экстремум носит менее выраженный характер, т. е. для грубодисперсных эмульсий влияние расхода аполярного реагента на извлечение в определенном интервале расходов менее заметно.

Восходящие ветви кривых на рис. 4.26 соответствуют усилению гидрофобизирующего эффекта с ростом расхода аполярного реагента. Нисходящие ветви после точки перегиба соответствуют положению, когда гидрофобизирующий эффект перекрывается поглощением образующейся значительной поверхностью раздела фаз масло — вода гетерополярных соединений — собирателей и пенообразователей. По-видимому, максимальный прирост извлечения достигается при определенной величине поверхности эмульсии, для достижения которой расход масла в виде тонкодисперсной эмульсии значительно меньше, чем при использовании грубодисперсных эмульсий.

Существуют два способа получения эмульсий, принципиально различных по механизму образования: самоэмульгирование и

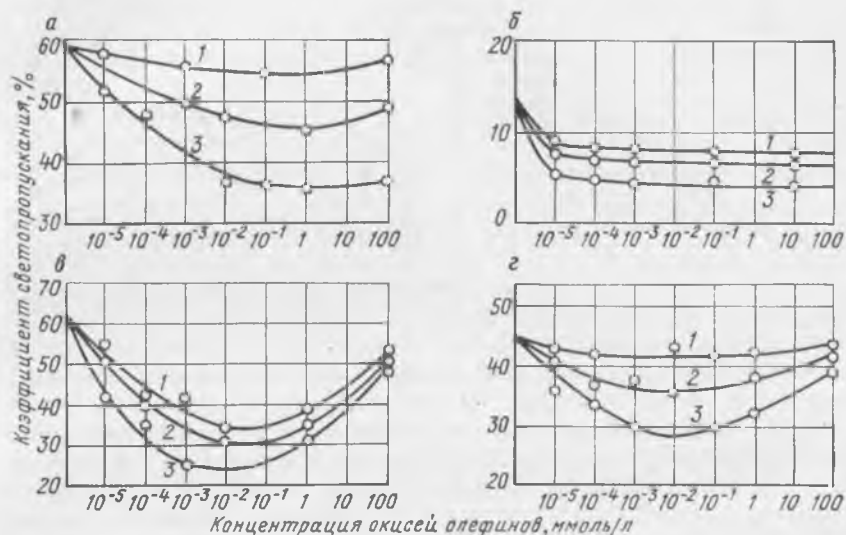


Рис. 4.27

Влияние окисей олефинов на дисперсность углеводородов:

а — декана; б — печного топлива; в — изооктана; г — декалина; 1 — окись этилена; 2 — окись пропилена; 3 — окись бутилена

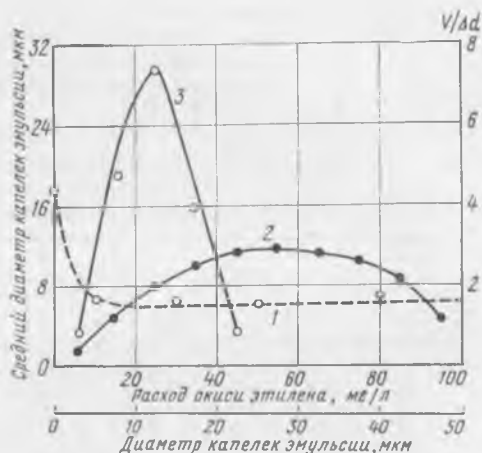
эмульгирование механическое. Оба механизма эмульгирования подробно рассмотрены в работах П. А. Ребиндера [160—162]. Способность жидкостей к смешению определяется их химической природой. Свободное перемещение молекул одной жидкости в объеме другой возможно лишь только в том случае, если результирующая сила их поверхностных натяжений близка к нулю [162]. Изменение результирующей силы поверхностного натяжения может достигаться введением поверхностно-активных веществ, молекулы которых, адсорбируясь на поверхности капелек масла, понижают поверхностное натяжение, что способствует диспергированию реагента и повышению устойчивости эмульсии за счет ориентации полярных групп в водную фазу.

На рис. 4.27 приведены результаты измерения оптической плотности эмульсии индивидуальных углеводородов и печного топлива в присутствии окисей олефинов, а на рис. 4.28 показано распределение дисперсности эмульсии печного топлива по классам крупности до и после введения в реагент окиси этилена, полученное при обработке микрофотографий эмульсий печного топлива.

Изменение дисперсности всех исследованных углеводородов отличается только абсолютной величиной в зависимости от молекулярной массы и строения углеводорода. Диспергирующая способность окиси бутилена выше, чем окиси пропилена и окиси этилена, что соответствует их положению в ряду поверхностной активности.

Рис. 4.28

Влияние окиси этилена на дисперсность печного топлива (1) и распределение эмульсий по классам крупности (2 — без окиси; 3 — в присутствии окиси)



При изучении микрофотографий капелек эмульсий печного топлива установлено изменение как степени дисперсности, так и распределения капелек эмульсии по классам крупности (см. рис. 4.26). Присутствие окисей олефинов способствует образованию более тонкой эмульсии, средний размер капель уменьшается в два раза, при этом значительно уменьшается разброс размеров капель около среднего значения. Характер изменения дисперсности эмульсии под действием окисей олефинов совпадает с результатами, полученными при диспергировании аполярных реагентов в струйном эмульсификаторе с добавками спиртов [26].

Отмеченные особенности влияния окисей олефинов на свойства углеводородов принципиально меняют флотационные качества реагентов этого типа, что подтвердили технологические опыты с некоторыми представителями углеводородов, входящих в состав керосинов и отличающихся молекулярной массой и строением (табл. 4.31).

Изучение собирательных свойств углеводородов, обработанных окисью этилена, проводилось в аппарате беспенной флотации.

Конструкция аппарата и методика проведения опытов подробно описаны в работе [62]. Анализ результатов исследований позволяет высказать следующие соображения. Нормальные парафины очень слабо изменяют свои собирательные свойства при обработке окисью этилена, это изменение наблюдается только с увеличением молекулярной массы в ряду *n*-парафинов. Так, если при флотации октаном показатели в присутствии окиси этилена практически не изменяются, то при флотации деканом и додеканом выход концентрата с ростом концентрации окиси этилена повышается соответственно на 9 и 11 %. При флотации изооктаном наблюдается значительное повышение собирательных свойств под действием окиси этилена; выход концентрата

Таблица 4.31

Результаты флотации угля (марки К) углеводородами (расход 4,3 кг/т) в беспенном аппарате в присутствии окиси этилена

Концентрация окиси этилена, мг/л	Углеводороды — расход 4,3 кг/т											
	Октан		Декалн		Додекан		Изооктан		Декалин		о-ксилол	
	$\gamma_{K'}$, %	$A_{K'}$, %	$\gamma_{K'}$, %	$A_{K'}$, %	$\gamma_{K'}$, %	$A_{K'}$, %	$\gamma_{K'}$, %	$A_{K'}$, %	$\gamma_{K'}$, %	$A_{K'}$, %	$\gamma_{K'}$, %	$A_{K'}$, %
0	23,0	4,8	40,0	5,3	62,0	5,7	4,2	4,8	35,0	6,5	22,1	5,8
10	23,5	4,6	43,0	5,0	64,3	5,6	7,0	4,9	47,6	6,2	39,0	5,6
25	22,8	4,8	48,2	5,2	69,5	5,5	11,0	4,7	52,1	5,4	48,3	5,5
50	23,0	4,7	48,5	5,1	70,8	5,5	17,5	4,6	58,3	5,1	50,1	5,6
100	22,7	4,4	48,3	5,1	73,0	5,4	23,0	4,6	57,5	5,1	52,4	5,7

увеличивается на 19 %. Наибольшие изменения происходят с нафтеновыми и ароматическими углеводородами.

Влияние окиси этилена на собирательные свойства углеводородов связано с длиной нормальной цепи углеводородного скелета и наличием вторичных и третичных атомов углерода в молекуле реагента, причем более заметное влияние оказывает присутствие вторичных и третичных атомов углерода. По перекисной теории академика Баха при окислении углеводородов действие молекулярного кислорода направлено в порядке убывания на группу $\text{CH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$, т. е. окисление по третичной связи происходит значительно легче, чем по вторичной и тем более по первичной связи. По результатам данных табл. 4.33 можно составить аналогичный ряд по убыванию флотационной эффективности реагентов при взаимодействии углеводородов с окисью этилена: $\text{CH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$ (о — ксилол, изооктан, октан).

Многие исследователи отмечали, что результаты флотации со смесью углеводородов не соответствуют результатам, полученным из компонентов смеси отдельно [105, 126, 165]. Подобное явление отмечено также во многих взаимодействиях углеводородов, особенно в процессах их окисления. Продукты окисления и величина их выхода из смеси значительно отличаются от выхода и вида продукта при окислении индивидуального углеводорода.

В связи с этим можно ожидать, что и действие окисей олефинов изменится при взаимодействии с техническими продуктами — аполярными собирателями, применяемыми при флотации углей.

Таблица 4.32

Влияние окиси этилена на флотационную активность аполярных реагентов

Реагент	Расход аполярных реагентов, кг/т	Расход окиси этилена, г/т	Выход концентрата, %		Зольность концентрата, %	
			без окиси этилена	с окисью этилена	без окиси этилена	с окисью этилена
Керосин:						
тракторный	4,3	100	67,4	69,7	6,0	6,2
технический	4,3	100	74,2	77,9	7,1	6,0
отсульфированный	4,3	100	55,5	69,5	5,3	5,0
Топливо:						
печное	4,3	100	75,5	81,5	7,5	6,5
дизельное	4,3	100	65,9	76,9	6,1	6,4

В табл. 4.32 приведены результаты, полученные в аппарате беспенной флотации с различными собирателями, групповой состав которых приведен в табл. 4.23.

При анализе полученных данных установлено, что обработка окисью этилена повышает флотационную активность всех изученных собирателей, при этом действие окиси этилена проявляется тем сильнее, чем менее активен реагент, т. е. при обработке аполярных веществ окисями олефинов происходит некоторое выравнивание флотационных свойств собирателей. Так, в отсутствие окиси этилена разница в выходе концентрата при флотации наиболее флотоактивным печным топливом и наиболее слабым собирателем (отсульфированным керосином) составила 20 %, тогда как при обработке их окисью этилена разница в выходе концентрата уменьшилась до 12 %.

Анализируя изменение физико-химических свойств окисей олефинов с увеличением молекулярной массы в гомологическом ряду окись этилена — окись пропилена — окись бутилена, можно предположить и различное их влияние на результаты флотации (табл. 4.33).

С увеличением длины углеводородного радикала активизирующее действие окиси олефина возрастает, что проявляется как в повышении технологических показателей, так и в сокращении количества окиси, необходимой для достижения равных технологических показателей. Максимальное улучшение показателей флотации наблюдается при обработке печного топлива окисью бутилена, что находится в полном соответствии с результатами исследований по влиянию окисей олефинов на прочность

Таблица 4.33

Флотация угля ЦОФ «Березовская» (марка К)
 печным топливом в присутствии окисей олефинов
 (плотность пульпы 120 г/л, расход печного топлива 1500 г/т,
 пенообразователя 150 г/т, навеска угля 120 г)

Условия	Выход концентрата τ_k %	Зольность концентрата $A_{ск}$ %	Зольность отходов, $A_{отх}$ %	Зольность исходного $A_{исх}$ %
Оптимальный уровень без окисей олефинов	85,7	10,0	71,0	18,7
Добавка окиси этилена, г/т:				
0,2	85,4	9,9	70,0	18,7
1,0	85,6	9,9	69,6	18,5
2,0	85,8	10,1	70,1	18,7
5,0	86,0	9,9	70,7	18,4
10,0	86,0	9,9	72,6	18,7
20,0	86,2	9,9	73,7	18,7
Добавка окиси пропилена, г/т:				
0,2	85,0	9,2	73,0	18,7
1,0	86,0	9,5	73,7	18,5
2,0	86,0	10,0	76,9	18,7
5,0	87,3	10,2	77,3	18,7
10,0	88,2	10,2	78,5	18,2
20,0	88,1	10,7	78,2	18,7
Добавка окиси бутилена, г/т:				
0,2	86,0	9,3	75,4	18,8
1,0	86,0	9,6	76,0	18,9
2,0	87,1	10,0	77,0	18,7
5,0	88,0	10,1	78,9	18,4
10,0	88,0	10,4	79,4	18,4
20,0	89,1	10,7	79,9	18,2

Таблица 4.34

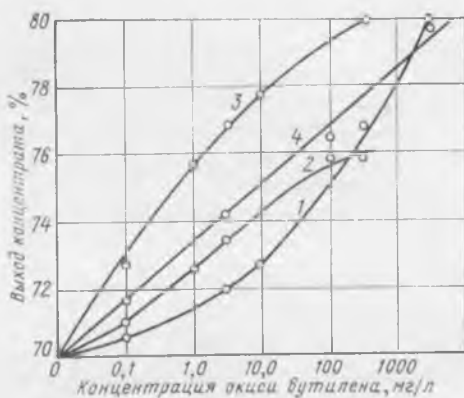
Свойства изомеров окиси бутилена

Изомеры	Температура кипения, °С	Температура замерзания, °С	Плотность, кг/м ³	Показатель преломления	Растворимость в воде, об. %	Растворимость в воде, об. %	Коэффициент рефракции n_D
1,2 н-Окись бутилена	62,3	-120	830,3	1,382	12	2	8,9
2,3 цис-Окись бутилена	59,6	—	—	1,3815	—	—	9,8
2,3 транс-Окись бутилена	54,0	-75	804,8	1,372	23	3	10,0
Окись изобутилена	50,5	-65	806,8	1,371	26	4	9,8

Рис. 4.29

Флотационные свойства изомеров окиси бутилена:

1 — 1,2 *n*-окись бутилена; 2 — 2,3 *транс*-окись бутилена; 3 — окись изобутилена; 4 — техническая окись бутилена



закрепления частиц угля на пузырьке воздуха и с результатами адсорбционных исследований.

Окись бутилена представляет собой смесь изомеров с различными физико-химическими свойствами (табл. 4.34).

В состав технической окиси бутилена они входят в следующих количествах: 1,2 *n*-Окись бутилена — 50 %, окись изобутилена — 20—25 %, 2,3-Окись бутилена ~ 20—25 %.

Строение изомеров окиси бутилена:

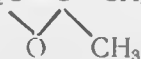
1,2 *n*-Окись бутилена



2,3-Окись бутилена



Окись изобутилена



В связи с различным строением, обуславливающим различие физико-химических свойств, правомерно предположить дифференцированное воздействие изомеров окиси бутилена на процесс флотации. Опыты в аппарате беспенной флотации были выполнены на угле шахты «Коксовая» с зольностью 5,1 % с применением в качестве собирателя декалина.

Значительное увеличение собирательных свойств наблюдается при обработке декалина окисью изобутилена (рис. 4.29), что объясняется большой реакционной активностью окиси изобутилена, показанной в работе [101]. Флотационная эффективность смеси изомеров — технической окиси бутилена — является аддитивным свойством изомеров.

Механизм действия окисей олефинов при флотации углей многогранен и на основании выявленных закономерностей может быть сведен к следующему:

Таблица 4.35

Результаты промышленной флотации при обработке
печного топлива окисью бутилена

Фабрика	Режим			Показатели			
	Расход печного топлива, г/т	Расход пенообразователя, г/т	Расход окиси бутилена, г/т	Выход концентрата, %	Зольность концентрата, %	Зольность отходов, %	Зольность вытания, %
ЦОФ «Березовская»	2300	80	—	83,4	8,6	60,7	17,2
	1500	80	1,0	86,2	8,4	63,0	15,8
ЦОФ «Сибирь»	4600	90	—	86,7	6,9	64,8	14,6
	2300	90	0,7—1,0	88,9	6,9	70,1	13,9

окиси олефинов специфически адсорбируются на угольной поверхности, изменяя ее гидратированность и тем самым изменяя величину адсорбции и прочность закрепления аполярных реагентов;

окиси олефинов взаимодействуют с углеводородами, входящими в состав аполярных реагентов, по реакции окислительной конденсации с образованием гидроксилсодержащих соединений;

окиси олефинов способствуют эмульгированию аполярных реагентов;

окиси олефинов изменяют прочность прилипания частиц угля к пузырькам воздуха в момент приложения к флофокомплексу минерал—пузырек динамических нагрузок.

Вполне очевидно, что та или иная сторона механизма действия окисей олефинов будет превалировать в зависимости от условий флотации.

Как показали результаты длительной промышленной реализации метода обработки аполярных реагентов окисью бутилена на фабриках Кузнецкого бассейна, оптимальный расход окиси бутилена составляет 1—2 г/т шлама (табл. 4.35).

Учитывая незначительные расходы окиси бутилена, нам представляется наиболее вероятным ее действие на границе пузырька—пульпа, которое заключается в понижении поверхностного натяжения на границе жидкость—газ и, как следствие, в упрочнении прочности контакта при приложении к комплексу минерал—пузырек динамических отрывающих нагрузок, вызывающих деформацию пузырька в месте закрепления частицы.

Очевидно, что механизм действия окисей олефинов при флотации углей еще полностью не раскрыт, однако имеющиеся представления позволяют уже на данном этапе значительно интенсифицировать процесс флотации введенным в состав аполярных реагентов незначительных количеств окисей олефинов.

Рассмотренные в главах 3 и 4 вопросы повышения эффективности действия собирателей разбирались в связи с изменением их технологических свойств под воздействием ПАВ. Известны перспективные работы по изменению свойств флотационных реагентов приданием им большей избирательности и увеличения собирательной силы путем введения в их молекулы заместителей, повышающих определенные свойства реагента и способность образовывать с поверхностью минерала дополнительные связи. Такие работы проводятся О. С. Богдановым, С. И. Горловским, В. А. Коневым, А. К. Лившицем, А. К. Поднек, В. И. Рябым, М. М. Сорокиным, Н. А. Янис и др.

В данной монографии это направление не рассматривается, поскольку оно связано по существу с конструированием новых более эффективных флотационных реагентов.

Глава 5

Современные тенденции совершенствования флотационного оборудования

5.1. Аппараты подготовки пульпы

Кондиционирование флотационных пульп является одним из направлений интенсификации процесса флотации. Оптимальные условия кондиционирования пульпы позволяют не только повышать технологические показатели процесса, но обеспечивают работу флотационных аппаратов в наименее выгодных условиях. Методы кондиционирования пульпы разнообразны, но общая их задача состоит в том, чтобы придать всем фазам флотационной пульпы свойства, обеспечивающие максимальную эффективность процесса, а именно:

подготовка и введение в пульпу реагентов в наиболее флотационно-активной для каждого конкретного случая форме, обеспечивающей в минимально короткое время формирование требуемых для последующей флотации свойств поверхности твердой фазы;

обработка пульпы реагентами или другими способами с целью создания благоприятного физико-химического состава жидкой фазы;

обеспечение условий для образования оптимальных для флотации свойств воздушных пузырьков путем химических или физических воздействий.

Важным условием успешного кондиционирования является соответствие времени обработки пульпы необходимому времени сорбции реагентов на минеральной поверхности. В. А. Глембоцкий и С. А. Занкин считают, что при этом представляет интерес не столько время сорбции вообще, сколько время, необходимое для формирования минимального адсорбционного покрытия, обеспечивающего прилипание минеральной частицы к пузырьку [39]. Экспериментально В. А. Глембоцкий и А. П. Пиккат-Ордынской с применением контактного прибора установлено [41], что образование адсорбционного слоя, обеспечивающего вероятность прилипания более 50 %, при времени контакта 0,005 с, что соответствует времени соприкосновения частиц и пузырьков в условиях промышленной флотации, на частицах галенита крупностью — 150 + 100 мкм при применении бутилового скантогената завершается через 60—80 с. Особенно интенсивно процесс адсорбции протекает в первые 30 с. Олеат натрия реагирует с поверхностью галенита значительно медленнее бутилового

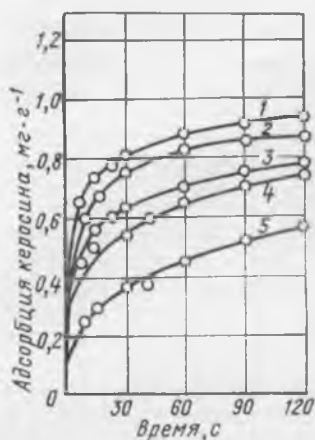


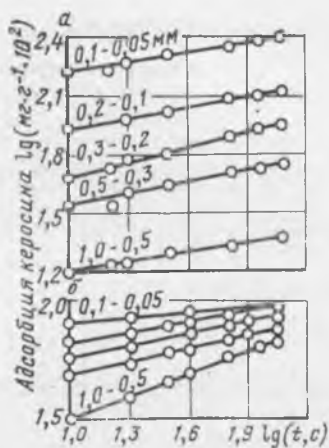
Рис. 5.1

Кинетика поглощения керосина углями различных марок [89]:

1 — К, ОС, Т; 2 — Ж; 3 — А; 4 — Г; 5 — Д

Рис. 5.2

Кинетика поглощения керосина частицами угля различной крупности из полидисперсной (а) и монодисперсной (б) пульпы [89]



ксантогената. Так, если процесс формирования адсорбционного слоя бутилового ксантогената практически заканчивается через 200 с с начала воздействия реагента, то для олеата натрия он продолжается более 300 с.

В этой же работе отмечается, что скорость адсорбции на поверхности галенита, подвергшейся сильному окислению, снижается в случае применения как бутилового ксантогената, так и олеата натрия.

В работе [89] исследована скорость поглощения аполярных реагентов углями различной степени метаморфизма в условиях перемешивания, близких к условиям работы механических флотационных машин. Кривые адсорбции (рис. 5.1) показывают, что основное количество реагента поглощается углями всех марок в первые 20—30 с, а по истечении 1 мин кондиционирования формирование адсорбционного покрытия на углях средней стадии метаморфизма практически заканчивается. Увеличение времени контакта до 10 мин повышает поглощение реагента только малометаморфизированными углями (марки Г, Д). При изучении кинетики поглощения керосина частицами угля различной крупности установлено, что в полидисперсной пульпе скорость поглощения керосина частицами различной крупности на единицу поверхности одинакова (рис. 5.2, а), а величина адсорбции обратно пропорциональна среднему размеру частиц (табл. 5.1). При раздельном кондиционировании частиц угля

Таблица 5.1

Адсорбция керосина, меченого изотопом ^{35}S , из полидисперсной пульпы, содержащей равное массовое количество каждого класса углей [88]

Средний диаметр классов, входящих в смесь, мм	Удельная адсорбция керосина (мг/г) углями разных марок				Средний диаметр классов, входящих в смесь, мм	Удельная адсорбция керосина (мг/г) углями разных марок			
	Д	Г	К	А		Д	Г	К	А
0,45	0,38	0,52	0,64	0,55	0,45	0,11	0,16	0,18	0,15
0,25	0,69	0,90	1,22	1,02	0,05	0,94	1,36	1,70	1,41
0,45	0,28	0,38	0,46	0,41	0,75	0,12	0,15	0,21	0,16
0,15	0,77	1,10	1,42	1,19	0,40	0,20	0,33	0,42	0,32
0,45	0,15	0,21	0,29	0,24	0,25	0,38	0,46	0,60	0,55
0,08	0,92	1,27	1,56	1,35	0,15	0,60	0,85	1,15	0,80
					0,07	1,17	1,78	2,20	1,84

различной крупности с керосином отмечено [89], что абсолютное значение величины адсорбции собирателя на единицу поверхности крупных зерен в несколько раз больше, чем при кондиционировании в полидисперсной пульпе, однако чем тоньше материал, тем выше скорость адсорбции керосина (рис. 5.2, б).

Адсорбция реагентов во многом определяется скоростью их диффузии к минеральной поверхности.

При кондиционировании флотационных пульп имеют место все виды диффузии: молекулярная, конвективная и турбулентная. Конвективная диффузия преобладает в аппарате с упорядоченными однородными потоками пульпы: величина диффузионного потока равна в этом случае произведению концентрации реагента на скорость пульпы. Турбулентная диффузия доминирует в аппаратах с беспорядочным перемешиванием, в которых осуществляется турбулентное течение жидкости.

Диффузионный поток можно определить по формуле

$$J = -D_T \frac{dm}{dt},$$

где J — диффузионный поток; D_T — коэффициент турбулентной диффузии; m — масса реагента; t — время диффузии.

Перемешивание приводит к выравниванию концентрации реагента в объеме аппарата. Однако даже при самом интенсивном перемешивании при взаимном движении фаз на поверхности раздела остается тонкий слой жидкости, называемый диффузионным. Проникновение реагента через этот пограничный слой происходит главным образом путем молекулярной диффузии.

Основной закон молекулярной диффузии представляется уравнением

$$dm = -D \frac{dc}{dx} S dt,$$

где m — масса продиффундированного реагента; D — коэффициент диффузии; $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации реагента; t — время диффузии; S — площадь межфазного контакта.

Коэффициент диффузии, численно равный диффузионному потоку при $\frac{dc}{dx} = 1$, зависит от природы диффундирующих частиц (ионов, молекул реагента или его агрегатов), а также от природы минерала и параметров среды. Поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален размеру частиц, то агрегаты ионов и молекул (коллоидные частицы, мицеллы, эмульсии) диффундируют очень медленно по сравнению с ионами и молекулами истинных растворов.

Диффузионные процессы интенсифицируются в случае: увеличения площади межфазного контакта; увеличения градиента концентрации в области распространения реагентов;

уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя, зависящего от скорости взаимного движения фаз.

Одним из наиболее простых и доступных способов регулирования скорости диффузионных процессов является изменение интенсивности и длительности перемешивания пульпы с реагентами. Однако в отдельных случаях избыточное перемешивание может привести к негативным последствиям. В разделе 4.5 настоящей работы уже упоминалось об отрицательном влиянии увеличения времени диспергирования аполярных реагентов на показатели угольной флотации. Диффузия сравнительно крупных частиц аполярного реагента не протекает мгновенно и скорость ее увеличивается с повышением дисперсности реагента. Но нижний предел дисперсности аполярных реагентов при угольной флотации ограничивается на практике пористостью углей. Чрезмерно тонкое диспергирование реагента (по некоторым данным менее 3—5 мкм) приводит к бесполезной потере его в порах угля. Продолжительное перемешивание нежелательно вследствие образования дополнительных тонкодисперсных шламов в результате истирания угля и диспергирования породы [80]. Кроме того, как показано В. А. Глембоцким с сотрудниками, чрезмерное эмульгирование аполярных реагентов может привести к перерасходу пенообразователя в результате его адсорбции на каплях эмульсии в случае одновременной подачи аполярного и гетерополярного реагентов в процесс.

Известны также случаи отрицательного влияния избыточного перемешивания пульпы с реагентами и при флотации руд [39, 98].

Очевидно, что в зависимости от вида и расхода реагента, поверхностных и других свойств минералов время адсорбции реагента на минералах, а значит, и необходимое время кондиционирования будет различным. Во многом время кондиционирования определяется эффективностью аппаратов для кондиционирования флотационных пульп.

В настоящее время кондиционирование пульпы с реагентами осуществляется или в специальных аппаратах подготовки пульпы к флотации или в аппаратах основного технологического назначения: мельницах и флотационных машинах. Вопросыпутного кондиционирования пульпы с реагентами в мельницах и флотационных машинах подробно изложены В. А. Глембоцким и С. А. Занкиным [39]. Остановимся только на основных особенностях кондиционирования пульпы во флотационных машинах. Для этой цели могут быть использованы только камеры механических и пневматических флотационных машин. Пневматические флотационные машины, в частности получившие в последнее время распространение при флотации некоторых типов минерального сырья, машины пенной сепарации и разрабатываемые пневматические аппараты колонного типа отличаются высокой скоростью флотации, поэтому в них невозможно осуществить одновременно и кондиционирование пульпы. Кроме того, в данных аппаратах отсутствуют интенсивные турбулентные потоки, необходимые для осуществления массопереноса реагента к минеральной поверхности.

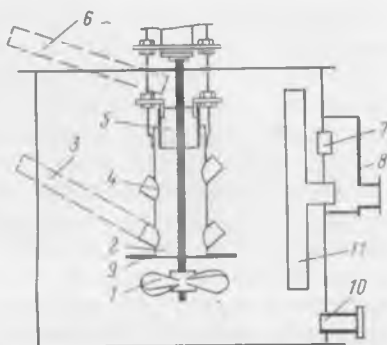
Использование флотационных камер в качестве контактных аппаратов приводит прежде всего к необходимости увеличения фронта флотации. Даже для гетерополярных реагентов молекулярной дисперсности, используемых в практике рудной флотации, время адсорбции на минеральной поверхности составляет 30—60 с. При времени пребывания пульпы в камере 0,25—0,50 мин процесс адсорбции будет продолжаться как минимум в двух первых камерах. Обычно для рудной флотации число камер в основной и контрольной флотации составляет 10—14 [111], т. е. фронт флотации сокращается практически на 15—20 %.

При угольной флотации получение кондиционных продуктов осуществляется чаще всего в одну операцию при фронте флотации 6—8 камер. Время же, необходимое для поглощения поверхностью угля количества аполярного реагента, достаточного для успешной флотации (см. рис. 5.1), составляет 30—60 с в зависимости от степени метаморфизма угля. Время пребывания пульпы в камерах флотационных машин при флотации угля колеблется от 1 до 2 мин, т. е. при подаче аполярного реагента в камеры машины одна камера будет работать как контактный чан, что при весьма коротком фронте флотации может

Рис. 5.3

Контактный чан [39]:

1 — трехлопастной импеллер; 2 — приемная труба; 3 — загрузочная труба; 4 — циркуляционная труба; 5 — передвижной воротник; 6 — лоток; 7 — разгрузочное отверстие; 8 — сливная коробка; 9 — съемный диск; 10 — патрубок для периодической разгрузки; 11 — труба для разгрузки пульпы в разных уровнях



привести к снижению технологических показателей. Кроме того, при введении аполярных реагентов непосредственно во флотационные камеры часть реагента преждевременно выносятся в пенный продукт, не успев адсорбироваться на минеральной поверхности, что является одной из причин повышенных расходов аполярных реагентов в практике флотации углей.

Непосредственно во флотационной машине осуществляется взаимодействие пенообразователей с поверхностью пузырьков воздуха.

Наиболее успешно подготовка пульпы к флотации протекает в аппаратах специального назначения. С тех пор, как существует флотация, применяются для перемешивания пульпы с реагентами контактные чаны. Кроме того, в них осуществляется усреднение различных потоков пульпы по содержанию твердого и гранулометрическому составу. Контактный чан, выпускаемый серийно [192], показан на рис. 5.3. Контактные чаны при простоте конструкции имеют ряд недостатков: импеллеры чанов не обеспечивают достаточной степени перемешивания и при объемном соотношении пульпы и подаваемых в чан реагентов (10 000—5000) : 1 не достигают равномерного распределения реагента в объеме аппарата. Повышение интенсивности перемешивания приводит к резкому повышению расхода электроэнергии.

Вторым существенным недостатком контактных чанов является, по мнению В. А. Глембоцкого, формирование в них на поверхности частиц различной крупности адсорбционных слоев одинаковой плотности, что приводит к ухудшению флотиремости крупных частиц. Этот недостаток присущ и кондиционированию в камере флотационной машины.

Имеются многочисленные попытки усовершенствования конструкций контактных чанов с целью эффективности их действия. Так, И. Х. Биттер [15] установил, что применение лопастной мешалки в одних и тех же условиях обеспечивает более высокие показатели адсорбции легкого масла на угле (табл. 5.2),

а однородность пульпы достигается при меньшей окружной скорости лопастной мешалки по сравнению с пропеллерной.

Интенсивность перемешивания может быть увеличена установкой нескольких мешалок в одном чане. В этом отношении представляет интерес многосекционный кондиционер (рис. 5.4), в котором на одном валу установлено несколько импеллеров. Пульпа поступает в аппарат сверху через патрубок 4 и последовательно попадает на 10 импеллеров через отверстия в горизонтальных дисках-перегородках 3. В этом кондиционере выравнивается время пребывания частиц в аппарате, т. е. устраняется недостаток, присущий контактному чану, время пребывания минеральных частиц в котором характеризуется различной продолжительностью: одни из них быстрее выходят из кондиционера, другие, наоборот, задерживаются в нем.

Процесс подготовки пульпы интенсифицируется при совмещении двух видов движения среды в аппарате: вращательного и колебательного, что достигается благодаря нескольким дискам, насаженным на один вал под некоторым углом к горизонтальной плоскости. В мешалке фирмы «Вибау» [215] два наклонно посаженных диска обеспечивают интенсивное перемешивание среды в объеме аппарата. Фирма выпускает мешалки емкостью до 1 м³.

В институте Механообрчермет разработан аналогичный аппарат с рабочим объемом 12 м³ [190]. На валу (рис. 5.5) под углом 7° к горизонтальной плоскости закреплены три диска диаметром 2 м. Отличительной особенностью является то, что диски выполнены с отверстиями по концентрическим окружностям. Отверстия занимают 25 % площади дисков. Такое выполнение дисков

Таблица 5.2

Адсорбция реагентов при различной подготовке пульпы

Тип мешалки	Периферическая скорость мешалки, см/с	Продолжительность подготовки, с	Адсорбированное количество реагента, %	Тип мешалки	Периферическая скорость мешалки, см/с	Продолжительность подготовки, с	Адсорбированное количество реагента, %	
Пропеллерная	105	30	40	Лопастная	167	30	57	
		120	—			120	87	
		300	42			300	94	
	210	30	38			245	30	64
		120	50				120	99
		300	54				300	99
	420	30	94					
		120	99					
		300	99					

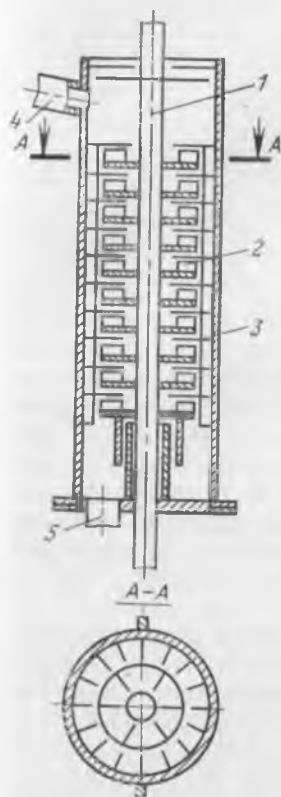


Рис. 5.4

Схема секционного контактного аппарата с несколькими импеллерами на одном валу [39]:

1 — вал; 2 — импеллеры; 3 — горизонтальные диски-перегородки; 4 — загрузочный патрубок; 5 — разгрузочное отверстие

мешалки обеспечивает более интенсивное смешение пульпы в каждом слое между двумя соседними дисками. Сочетание колебательных движений пульпы с вращательным позволяет кондиционировать в подобных аппаратах грубозернистые пульпы. Полупромышленными испытаниями [175] установлена надежность аппарата на пульпе плотностью 65—70 % твердого при крупности зерен до 2 мм.

Значительным усовершенствованием контактного чана является изобретение П. К. Губского и др. [189]. В предлагаемом устройстве (рис. 5.6) мешалка (полый цилиндр с щелевыми отверстиями и ребрами) установлена в чане, выполненном в виде двух усеченных конусов, обращенных один к другому большими основаниями. При вращении мешалки пульпа засасывается из

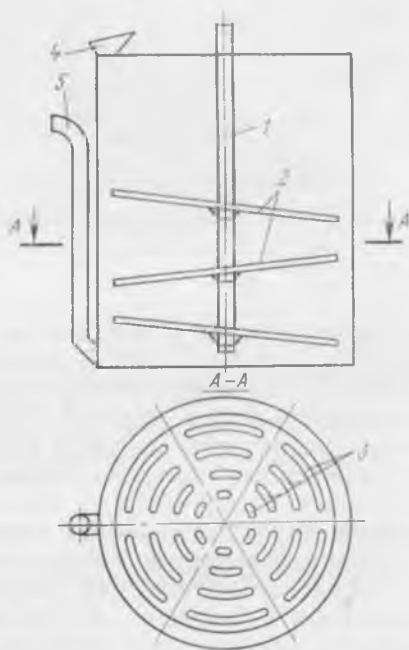


Рис. 5.5

Контактный чан с наклонными дисками [190]:

1 — вал; 2 — наклонные диски; 3 — отверстия в дисках; 4 — загрузочный патрубок; 5 — разгрузочный патрубок

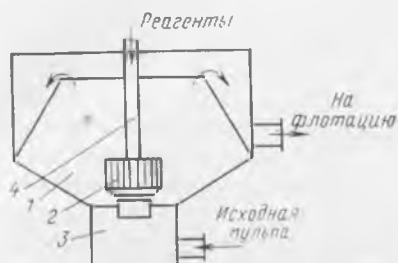


Рис. 5.6

Устройство для контактирования флотационной пульпы [189]:

1 — контактный чан; 2 — мешалка; 3 — питающий бак; 4 — полый вал

питающего бачка и выбрасывается через щелевые отверстия из полости мешалки в чан. Реагенты, подаваемые через полый вал мешалки, всасываются вместе с воздухом в полость мешалки и перемешиваются с пульпой. Таким образом осуществляются контакт пульпы с реагентами и предварительное насыщение ее диспергированным воздухом. Аэрированная пульпореагентная смесь удаляется из контактного чана с поверхности зеркала пульпы. Форма чана препятствует пенообразованию. Время контакта пульпы с реагентами и аэрирование ее определяются временем прохождения потока через рабочую полость мешалки. Оно не может быть большим, что является недостатком данного устройства. Достоинством этого аппарата является осуществление предварительной аэрации пульпы.

Приципиально иной подход к кондиционированию на основе максимального раскрытия поверхностей реагирующих фаз (пульпы до отдельных элементарных струй и капель, а реагентов до состояния тонкодисперсного аэрозоля в совокупности с интенсивным перемешиванием пульпы) осуществлен в безмеллерных аппаратах подготовки пульпы «Каскад» и АКП-1600. Аппарат «Каскад» [8] получил распространение на углеобогажительных фабриках. Пульпа в аппарат (рис. 5.7) вводится тангенциально по трубе 1 (таких труб может быть несколько), в смесителе 2 происходит ее усреднение, если входит несколько разных потоков. Выходя из отверстий конуса смесителя 3, пульпа посредством решеток 4 и 5 делится на множество отдельных вертикально падающих струй. Реагент в виде аэрозоля вдувается вентилятором в подрешетное пространство и направляется снизу вверх навстречу струям пульпы. Контакт пульпы, воздуха и реагента в распыленном состоянии обеспечивает получение равномерно смешанного и аэрированного питания флотации. Подготовленная пульпа на выходе из аппарата распределяется по флотационным машинам. В этом агрегате выполняется комплекс операций:

- усреднение потоков пульпы;
- дозирование реагентов и приготовление аэрозоля;
- обработка пульпы реагентами и дополнительная аэрация ее;
- распределение пульпы по флотационным машинам.

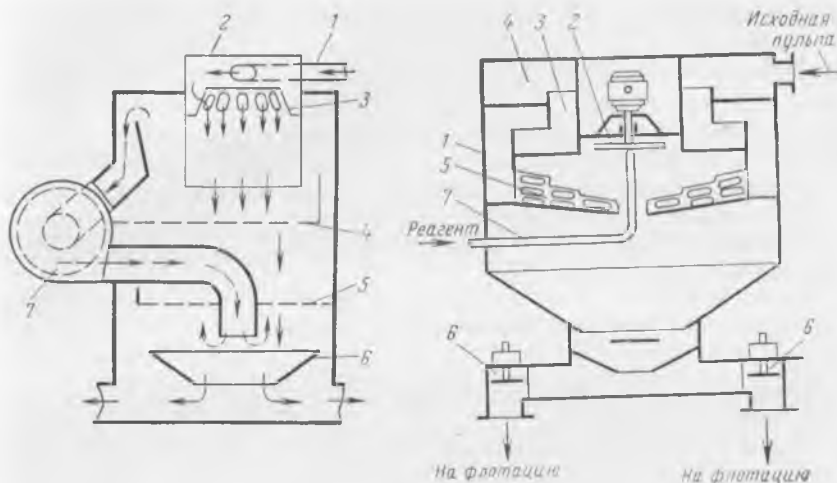


Рис. 5.7

Схема аппарата подготовки пульпы «Каскад» [8]:

1 — труба питания; 2 — смеситель; 3 — конус смесителя; 4, 5 — решетки; 6 — конусный сборник; 7 — вентилятор. Сплошные стрелки — прохождение пульпы через аппарат; пунктирные — прохождение аэрозоля реагента

Рис. 5.8

Аппарат для кондиционирования пульпы АКП-1600 [117]:

1 — корпус аппарата; 2 — дисковый распылитель; 3, 4, 5 — перфорированные желоба-распределители; 6 — затвор-регулятор; 7 — труба для подвода реагентов к распылителю

Совмещение операций в одном агрегате позволило при обработке больших объемов разжиженных пульпы повысить качественно-количественные показатели процесса флотации углей при сокращении расхода реагентов на 15—20 % и упростить обслуживание флотационных отделений [138].

Существенным недостатком агрегата «Каскад» является малое время контакта пульпы с реагентами. При потоках пульпы 400—800 м³/ч время контакта составляет 7—15 с, что явно недостаточно для завершения взаимодействия реагента с минеральной поверхностью. В процессе промышленной эксплуатации зарегистрированы частые случаи забивания решеток, в результате чего выходит из строя узел приготовления аэрозоля реагентов.

С учетом опыта эксплуатации аппарата подготовки пульпы «Каскад» в УкрНИИУглеобогащении разработан более совершенный аппарат кондиционирования АКП-1600 производительностью до 1600 м³/ч [117]. По принципу действия АКП-1600 аналогичен аппарату «Каскад», но значительно отличается по конструктивному решению (рис. 5.8). Смеситель выполнен из каскадно расположенных кольцевых желобов, нижний из которых служит распределителем пульпы. Раскрытие поверхности пульпы достигается установкой наклонных радиально

расположенных перфорированных желобов, а раскрытие поверхности реагентов осуществляется так же, как и в аппарате «Каскад», получением аэрозоля с применением для этой цели дискового распределителя, имеющего сепарационное устройство, за счет которого обеспечивается эффективное диспергирование реагентов и исключается возможность поступления крупных капель в процесс. Кроме того, в аппарате осуществляются энергичное перемешивание всех потоков пульпы с целью усреднения и предварительная аэрация их как необходимое условие эффективного течения процесса флотации.

**Техническая характеристика аппарата
АКП-1600**

Производительность по пульпе, м ³ /ч	1600
Число сливных патрубков	6
Пропускная способность сливного патрубка, м ³ /ч	500
Частота вращения дискового распылителя, об/мин	2910
Мощность электродвигателя, кВт	5,5
Основные размеры, мм	3200×3200×3040
Масса, кг	7300

В табл. 5.3 приведены показатели работы флотационного отделения на ЦОФ «Калининская» с применением аппаратов «Каскад» и АКП-1600.

Недостатком аппарата АКП-1600, как и аппарата «Каскад», является их непригодность для последовательного кондиционирования пульпы с несколькими реагентами.

Турбулентный режим течения среды в гидроциклоне может быть использован, по мнению авторов работы [150], для диспергирования аполярных реагентов, распределения их в объеме пульпы и адсорбции на поверхности угольных частиц, т. е. для

Таблица 5.3

Сравнительные показатели работы флотационного отделения с аппаратами «Каскад» и АКП-1600 [117]

Аппарат	Нагрузка		Содержание дисперсного в питании, г/д	Расход реагентов, г/т		Зольность, %		
	по пульпе, м ³ /ч	по дисперсному, г/ч		АФ-2	Т-66	питания	концентрата	отходов
«Каскад»	806	105,6	131	238	42	14,2	7,5	74,2
АКП-1600	1038	140,8	138	219	32	14,6	7,4	75,2

кондиционирования флотационных пульп. Размер капель эмульсии аполярного реагента, образующихся в результате диспергирования турбулентным потоком среды в гидроциклоне, описывается следующим выражением [150]:

$$a = R^{2/3} \left(\frac{\sigma}{k\rho} \right) \frac{\sqrt{2}}{(2gH)^{0,6}}, \quad (5.1)$$

где a — размер диспергированной капли, см; R — радиус гидроциклона, см; σ — поверхностное натяжение на границе вода—масло, дин/см; ρ — плотность воды, г/см³; k — коэффициент сопротивления капли реагента, движущейся в потоке жидкости; H — напор, обеспечивающий поступление суспензии в гидроциклон, см вод. ст.

Из выражения (5.1) следует, что с повышением напора диспергирование аполярных реагентов в гидроциклоне должно происходить более интенсивно. Наиболее благоприятна для подачи реагентов центральная зона гидроциклона в связи с изменением направления вихря с нисходящего на восходящий и с появлением множества мелких вихрей, обеспечивающих интенсификацию диспергирования. При этом реагенты не попадают в сгущенный грубозернистый продукт, направляемый на другие операции. Испытания кондиционера-гидроциклона на углеобогатительной фабрике Днепродзержинского коксохимического завода показали возможность снижения расхода реагентов на 30—50 % при улучшении качества продуктов флотации.

Интересны результаты сравнительных испытаний эффективности кондиционирования угольных пульп в гидроциклонах и центробежных насосах, проведенных на ЦОФ «Брянковская» (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Эффективность кондиционирования угольных пульп в гидроциклоне и центробежном насосе [150]

Кондиционер	Расход реагентов, г/т		Зольность продуктов, %		
	керосина	Т-66	питания	концентра	стходов
Центробежный насос	1300	70	18,2	8,6	79,0
	1300	70	19,0	9,6	78,5
	1200	90	21,0	10,0	78,1
	1300	70	22,6	9,4	81,1
	1300	70	16,2	8,6	73,2
Гидроциклон	1300	70	18,7	7,8	82,0
	1300	70	18,8	8,0	80,5
	1000	50	22,0	9,5	79,8
	800	50	22,6	9,0	81,0
	800	50	16,3	7,3	75,0

При использовании в качестве кондиционера центробежного насоса реагенты подавали на всас насоса, перекачивающего сгущенный продукт последних ячеек пирамидальных отстойников на флотацию. При испытаниях в качестве кондиционера гидроциклона реагенты подавали в гидроциклон, установленный перед флотацией. Слив и сгущенный продукт совместно поступали на флотацию. Из данных табл. 5.4 следует, что подготовка пульпы в гидроциклоне происходит более эффективно, чем в центробежном насосе, что авторами работы [150] объясняется следующим образом. Наибольшую роль в диспергировании анионных реагентов играют средне- и мелкомасштабные пульсации скорости и давления. Эти пульсации особенно интенсивно получают энергию в гидроциклоне от крупномасштабных пульсаций вследствие перехода нисходящего потока в восходящий и наличия пограничного пульсирующего слоя.

Однако применение гидроциклона в качестве кондиционера имеет и ряд недостатков. Прежде всего это необходимость в специальном пульподелителе для деления потока пульпы по флотационным машинам. Кроме того, реагентами обрабатывается наиболее тонкодисперсная часть пульпы. Поэтому применение гидроциклона-кондиционера целесообразно на однопоточной схеме, т. е. в сочетании с высокопроизводительной флотационной машиной и в том случае, когда сгущенный продукт (крупнозернистый шлам) направляется на отсадку.

Для улучшения флотируемости крупных и мелких частиц КузНИИУглеобогащением разработан аппарат раздельного кондиционирования пульпы с реагентами АРКП-2,0 [6]. Принцип работы аппарата основан на известном способе [39, 43] обработки реагентами грубозернистой фракции пульпы с последующей флотацией совместно с тонкодисперсной частью.

Аппарат состоит из кондиционера-смесителя, выполненного в виде гидроциклона и пульподелителя (рис. 5.9). Пульпа тангенциально подается в цилиндрическую часть гидроциклона, где под действием центробежных сил классифицируется на две фракции. Крупнозернистая фракция из нижней части гидроциклона турбишкой 2 засасывается в центральную трубу 6 вместе с реагентами, поступающими через форсунку 7. Мелкозернистая фракция концентрируется у центральной трубы и отводится из гидроциклона в смеситель. Мелкие частицы обрабатываются реагентами путем перехода избытка последних с поверхности крупных частиц при смешении потоков крупно- и мелкозернистых фракций. Применение аппарата позволяет увеличить выход флотационного концентрата и зольность отходов за счет увеличения верхнего предела крупности и флотируемости угля и снизить остаточную концентрацию реагентов в отходах флотации в 4—7 раз [7].

Интересен опыт исследования низкочастотных звуковых колебаний для интенсификации перемешивания пульпо-реагентной

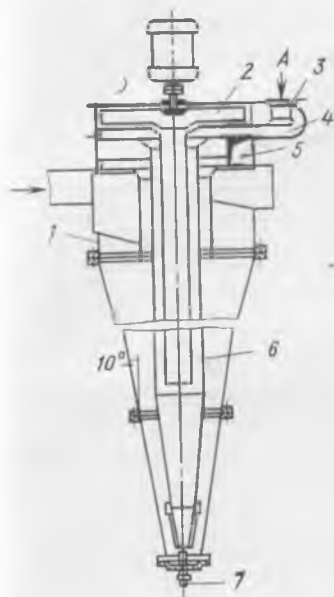


Рис. 5.9

Аппарат раздельного кондиционирования пульпы [6]:

1 — корпус; 2 — турбинка; 3 — клапан; 4 — циркуляционный трубопровод; 5 — патрубок для слива мелких частиц; 6 — центральная труба; 7 — форсунка

Техническая характеристика АРКП-2,0

Производительность по пульпе, м ³ /ч	До 2000
Диаметр кондиционера, мм	1400
Граничная крупность разделения, мм	0,2—0,3
Скорость вращения турбины, об/мин	800
Угол наклона кондиционера, град	30—40
Давление пульпы на входе, кгс/см ²	До 1

смеси в процессе подготовки пульпы перед флотацией [113]. Акустический аппарат подготовки пульпы (рис. 5.10) обеспечивает тонкодисперсное эмульгирование флотационных реагентов за счет ультразвуковых колебаний пластины гидродинамического излучателя и интенсивное перемешивание потока пульпы при прохождении через акустико-пневматические вибраторы цилиндрического типа. Равномерное распределение эмульсии флотационных реагентов по всему объему достигается интенсивным перемешиванием пульпы в результате противофазных колебаний упругих оболочек вибраторов. Резинокордовые оболочки колеблются за счет импульсной подачи воздуха в пространство между цилиндрическими камерами и упругими оболочками, осуществляемой золотниково-распределительными устройствами. Турбулентное перемешивание способствует выделению

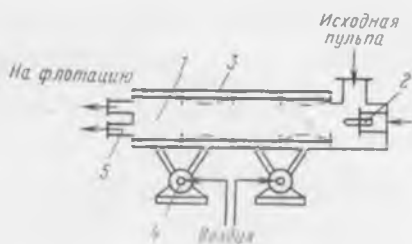


Рис. 5.10

Схема акустического аппарата подготовки пульпы к флотации [113]:

1 — акустико-пневматические вибраторы; 2 — гидродинамический излучатель; 3 — резинокордовая оболочка; 4 — золотниково-распределительное устройство; 5 — отводящие патрубки

Таблица 5.5

Результаты сравнительных испытаний ААПП и АПП
«Каскад»
(расход отсульфированного керосина и Т-66 постоянный)

Кондиционер	Выход концентрата, %	Зольность продуктов, %		
		питания	концентрата	отходав
«Каскад»	87,7	14,6	7,7	65,3
ААПП	88,8	14,7	7,7	71,3

микробузырьков воздуха из пульпы, обеспечивая предварительную аэрацию пульпы.

Сравнительные испытания ААПП и АПП «Каскад» на ЦОФ «Донецкая» п/о «Гуковуголь» показали преимущество подготовки пульпы в акустическом аппарате (табл. 5.5). Более эффективная подготовка пульпы при использовании низкочастотных звуковых колебаний обеспечивает увеличение выхода флотационного концентрата на 1,1 % без повышения его зольности.

Техническая характеристика ААПП

Производительность по пульпе, м ³ /ч	до 600
Число:	
вibrаторов	4
золотниково-распределительных устройств	2
Частота колебаний, Гц:	
оболочек вibrаторов	18
гидродинамического излучателя	690
Расход воздуха, м ³ /ч	1300
Общая потребляемая мощность (с учетом пневматической), кВт	38
Основные размеры, мм	2500×700×1200
Масса, кг	750

Большая по сравнению с аппаратом «Каскад» потребляемая мощность снижает ценность аппарата.

Краткая характеристика работы современных устройств для кондиционирования пульп показывает, какое важное значение оно имеет для интенсификации флотационного процесса, поскольку кондиционирование пульпы неразделимо связано с получаемыми технологическими результатами.

Перспективность изучения физических и физико-химических явлений при подготовке пульпы к флотации очевидна. Конструирование аппаратов подготовки пульпы должно предусматривать дозированную и регулируемую аэрацию пульпы в кондиционе-

рах, тот или иной метод физико-химической обработки пульпы в аппарате, диспергирование реагентов, возможность получения в кондиционере процессов выделения газов из раствора, что создает предпосылки значительного повышения эффективности флотационного процесса.

5.2. Флотационные машины

5.2.1. Об эффективности флотации в крупногабаритных флотационных машинах

Вопросы совершенствования конструкций флотационных машин всегда находились в центре внимания исследователей и работников обогатительных фабрик. Об этом свидетельствуют материалы дискуссий «О скоростной флотации и совершенствовании работы флотационных машин» и «Оценка и выбор флотационной машины», проведенных в 1961—1962 и 1970—1971 гг. на страницах журнала «Цветные металлы», и материалы «Все-союзного совещания по вопросам совершенствования конструкций флотационных машин и их применение на обогатительных фабриках», проведенного в институте Механобр в 1972 г.

Совершенствование флотационной техники в последние годы осуществлялось по нескольким направлениям:

- разработка флотационных машин с камерами больших объемов, т. е. создание аппаратов большой единичной мощности;

- совершенствование аэрирующих и диспергирующих устройств для флотационных машин механического и пневмомеханического типов;

- создание флотационных аппаратов специального назначения: для флотации крупнозернистых материалов; для очистки оборотных и сточных вод; электро- и ионной флотации;

- разработка пневматических противоточных флотационных машин.

Вовлечение в переработку все большего объема бедных руд и стремление снизить при этом капитальные затраты на строительство фабрик в сочетании с необходимостью устранения разрыва в производительности флотационных машин и другого обогатительного оборудования привели к необходимости создания крупногабаритных флотационных машин.

Техническая характеристика основных конструкций зарубежных и отечественных флотационных машин с камерами более $6,3 \text{ м}^3$ приведена в табл. 5.6.

К настоящему времени за рубежом накоплен опыт эксплуатации крупных флотационных машин как на старых, подвергшихся реконструкции и расширению, фабриках, так и на новых, построенных за последние 8—10 лет [168]. Имеющиеся данные позволяют сделать выводы о выявленных преимуществах применения флотационных машин с камерами большого объема [59]:

Таблица 5.6

Техническая характеристика крупногабаритных флотационных машин [59, 109, 125, 152, 168, 220, 221]

Тип машины	Типоразмер	Размер камеры (ширина × длина × глубина), м	Геометрический объем камеры, м ³
«Аджитейр»	120 × 300	3,05 × 3,05 × 0,915	8,33
	120 × 400	3,05 × 3,05 × 1,22	11,1
	90А × 300	3,05 × 2,28 × 1,32	8,33
	120А × 400	3,05 × 3,05 × 1,32	11,1
	120А × 500	3,66 × 3,05 × 1,37	13,9
	144 × 650	3,66 × 3,66 × 1,37	18,1
	120 × 800	6,1 × 3,05 × 1,32	22,1
«Денвер Д-Р»	300	1,98 × 1,98 × 2,11	8,5
	500	2,59 × 2,59 × 2,11	14,16
	400Н	3,36 × 1,68 × 2,11	11,32
	600Н	3,96 × 1,98 × 2,11	17,0
«Фагергрэн»	120	3,05 × 2,29 (3,05) × 1,35	8,5—11,3 **
	144	3,68 × 2,74 (3,66) × 1,55	14,7—18,7 **
«Оутокумпу»	ОК-16	2,8 × 2,8 × 2,1	16,0
V-флоу	120	3,0 × 3,0 × 1,6	7,8—8,6
Пневмомеханическая флотомашина	ФПМ-12	2,6 × 2,6 × 1,8	12,0
Механическая флотомашинна для угля	ФМУ-12	2,9 × 3,3 × 1,5	12,0
Флотомашинна с выносными горизонтальными аэраторами	ФМПМ-6В		9,0
«Максвелл»	Мх-6	1,83 *** × 1,93	4,25
	Мх-8	2,44 *** × 2,54	9,9
	Мх-10	3,05 *** × 3,15	19,8
	Мх-12	3,66 *** × 3,76	34,0
	Мх-14	4,27 *** × 4,37	56,6
Пневмомеханическая флотомашинна (ПНР)	JZ-12		12,0

* Потребляемая мощность.

** Камеры флотомашин «Фагергрэна» с наибольшими длинами и объемами предназначены для флотации тонких и разжиженных пульп, с наименьшими — для трудных условий боты.

*** Диаметр камеры.

Диаметр импеллера, м	Число импеллеров в камере, шт.	Окружная скорость, м/с	Удельная энергоемкость, кВт/м ³	Установочная мощность электродвигателя, кВт	Объем диспергируемого воздуха, м ³ /мин
0,685	4	6,4	2,5—2,7	20,6—22,1 *	11—15
0,685	4	6,4	1,8—2,0	20,6—22,1 *	11—15
1,020	1	6,07—7,32	2,2—2,7	18,4—22,1 *	10,6
1,020	1	6,07—7,32	1,7—2,0	18,4—22,1 *	11,1
1,020	1	6,07—7,32	1,6—2,1	22,1—29,5 *	11,1
0,685—0,76	4	5,82—6,40	1,2—1,5	22,1—29,5 *	18,1
1,020	2	6,07—7,32	1,7—2,0	36,8—44,2 *	24,2
—	1	—	1,8—2,2	15,0—18,7	—
—	1	—	1,3—1,6	18,7—22,5	—
—	2	—	2,7—3,3	30,0—37,5	—
—	2	—	2,2—2,7	37,5—45,0	—
0,570	1	6,25	1,9—2,2	18,6—22,5 *	7,0—8,6
0,660	1	7,5	2,1	31,0 *	11,2—15,1
0,76	1	5,7—6,4	1,9—2,8	30—45	До 25,0
1,0	1	7,0—7,4	3,8	30	14,2
0,9	1	8,8	3,3 (2,0) *	40 (25) *	До 10
0,4	2	25,1	3,3	40	6,7—7,3
0,17	2	17,4	6,6	30,0	—
—	1	—	0,86	3,7	—
0,61	1	7,65	0,76	7,5	0,10—0,30
0,76	1	6,50	0,76	15,0	м ³ /мин на
0,91	1	—	0,66	22,3	1 м ³ объема
1,07	1	6,15	0,66	37,2	камеры
0,95	2	13,9	3,66	44,0	12,0

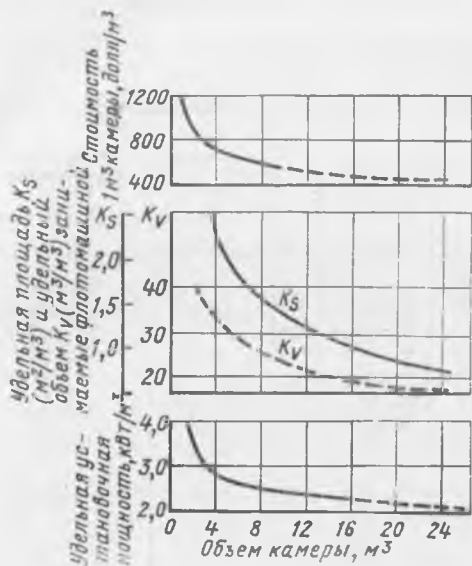


Рис. 5.11

Зависимость удельных экономических и конструктивно-компоновочных показателей от емкости камер флотационных машин (для флотационных машин «Денвер Д-Р») [59]

число крупных камер снижается при объеме камер, необходимом для обеспечения близких или равных между собой для новых (крупногабаритных) и старых машин значений времени пребывания пульпы в камере и скорости флотации;

сокращаются площади и объемы отделений флотации и капитальные затраты на строительство;

уменьшаются затраты на приобретение и монтаж флотационных машин, электрооборудования, вспомогательного технологического оборудования, средств автоматизации;

снижаются эксплуатационные затраты (на 70—75 %) [152] и расход электроэнергии на 60—65 %;

сокращается штат обслуживающего и ремонтного персонала.

На рис. 5.11 приведены расчетные зависимости стоимости, удельной установленной мощности и удельных конструктивно-компоновочных показателей от объема камер [59]. Эти зависимости выявляют реальные экономические преимущества более крупных камер и свидетельствуют о целесообразности дальнейшего увеличения размера камер.

Не менее важным вопросом является технологическая эффективность камер большого объема. Оценки специалистов сравнительной технологической эффективности камер малого и большого объемов разноречивы. Так, В. К. Захваткин и В. Ф. Баранов считают, что одной из причин длительного применения машин с камерами небольшого объема является существующее у специалистов-обогащителей ошибочное мнение, что флотационные камеры небольшого объема технологически более эффективны и экономичны [59]. В то же время в работе [198] сооб-

щается, что результаты стендовых испытаний одних типов флотомашин с различным объемом камер показали, что с ростом объема камер технологическая эффективность работы падает.

Длительный опыт эксплуатации на отечественных фабриках различных типоразмеров машины «Механобр» позволяет утверждать, что нет технологической равноценности работы камер малого и большого объемов.

Эффективность работы флотационной камеры как разделительного аппарата в первую очередь обуславливается степенью аэрированности пульпы, т. е. диспергированием и распределением по объему камеры пузырьков воздуха. Вопрос равномерного распределения диспергированного воздуха по объему камеры в сочетании с предотвращением расслоения и осаждения материала приходится прежде всего решать при переходе к камерам большого объема импеллерных флотационных машин.

В ранее цитируемой работе В. К. Захваткина и В. Ф. Баранова [59] отмечается, что известными зарубежными фирмами «Денвер», «Галигер» и «Вемко-Фагергрэн» в конструкции флотационной машины с камерами большого объема внесены изменения, принципиально отличающие их от прежних машин, чем и объясняется их высокая технологическая эффективность при снижении капитальных и эксплуатационных затрат. Эти отличия сводятся к следующему:

организация направленной внутрикамерной циркуляции пульпы, предотвращающей расслоение материала по крупности и осаждение песков и обеспечивающей быстрый вывод сфлотированных частиц в пену;

сохранение, несмотря на значительное увеличение объема камер, высоты свободного подъема минерализованных пузырьков до пенного слоя на уровне камер с малым объемом;

изменение объема камер (в машине «Аджитейр» за счет изменения высоты, а в машине «Фагергрэн» за счет изменения длины камеры) применительно к условиям флотации. Камеры большого объема (см. табл. 5.6) при тех же аэраторах предназначаются для флотации разжиженных пульп, меньшего объема — для флотации грубозернистых плотных пульп, т. е. предназначены для более трудных условий работы;

установка в камере двух и более аэраторов для обеспечения удовлетворительной аэрации.

Остановимся подробнее на этих особенностях применительно к известным моделям машин.

Пневмомеханическая машина «Аджитейр» в настоящее время выпускается в двух модификациях: с одним и с четырьмя импеллерами в камере (рис. 5.12). Практика флотации показала, что флотационная машина «Аджитейр 120А» с одним блок-импеллером на грубозернистом материале работает удовлетворительно только в центральной части камеры. По углам камеры имеют место заливание и недостаточная проработка объема

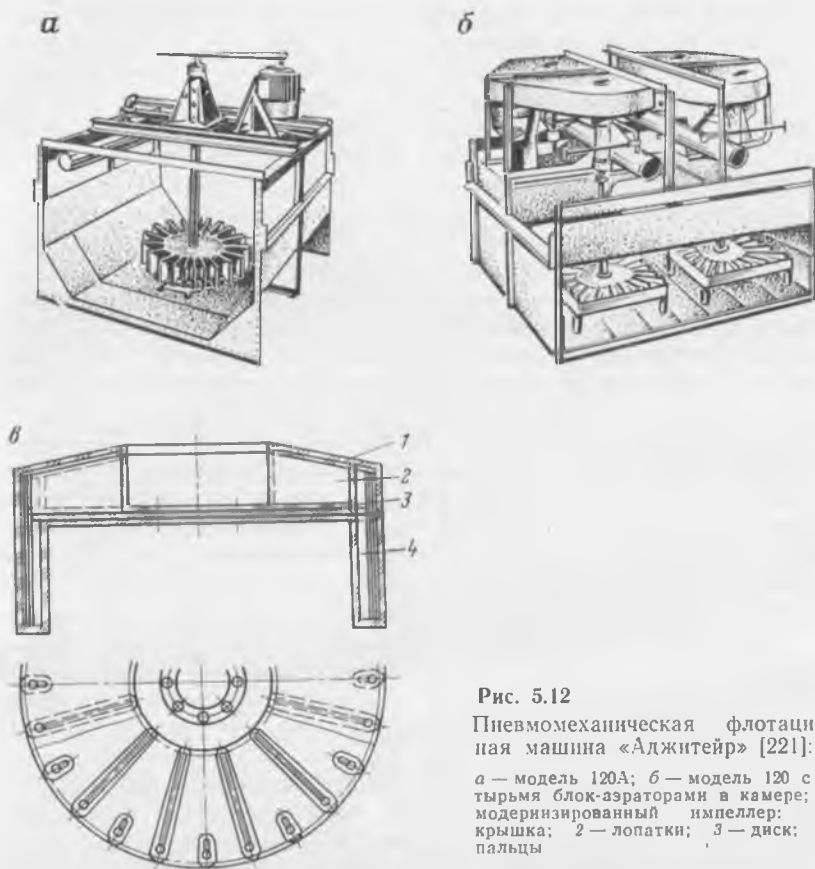


Рис. 5.12

Пневмомеханическая флотационная машина «Аджитейр» [221]:

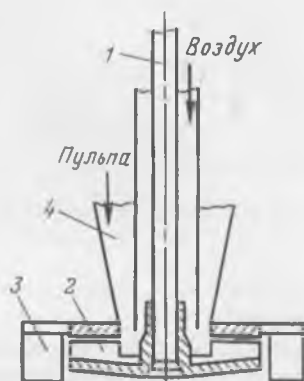
a — модель 120А; *б* — модель 120 с четырьмя блок-аэраторами в камере; *в* — модернизированный импеллер: 1 — крышка; 2 — лопатки; 3 — диск; 4 — пальцы

камеры воздухом (фабрика «Руттан» в Канаде). При установке четырех блоков в камере такая машина работает вполне удовлетворительно [152]. Флотомшины «Аджитейр 120А» рекомендуются для флотации руд крупностью не более 20 % + 48 мм. Для обеспечения в машине «Аджитейр 120А» направленной циркуляции в камере на некоторой высоте от дна вокруг импеллеров установлены специальные щиты, благодаря которым образуются два потока — верхний аэрированный, поднимающийся к пенному зеркалу, и нижний, возвращающийся под импеллер. Циркуляция пульпы в камере машины «Аджитейр» была улучшена также в результате модернизации пальцевого импеллера, к верхней части которого добавлен диск с лопастями и отверстием в центре (рис. 5.12, в). Переменная глубина камер в машинах «Аджитейр 120, 120А и 144А» обеспечивает возможность использования их применительно к условиям флотации и свойствам флотируемого материала.

Рис. 5.13

Схема узла аэрации флотационной машины «Денвер Д-Р»:

1 — вал; 2 — импеллер; 3 — статор; 4 — циркуляционный колодец



Флотационная машина типа «Денвер» является самой глубокой машиной из применяемых в зарубежной практике флотации полезных ископаемых. Основное отличие машины «Денвер Д-Р», позволяющее при значительной глубине камеры (более 2 м) получать хорошие технологические показатели, заключается в устройстве аэрационного узла (рис. 5.13). Аэрационный узел состоит из вала с импеллером из восьми укрепленных на внутреннем кольце радиальных спиц переменного сечения, на концах которых находятся лопатки, обсадной трубы для подачи воздуха, статора с 24 радиальными лопатками, высота которых превышает высоту лопаток импеллера, и циркуляционного колодца. В модели «Денвер Д-Р» вместо одного-четырех циркуляционных отверстий имеется кольцевое отверстие в основании циркуляционного колодца для направления пульпы на импеллер. Степень циркулирования пульпы через импеллер увеличилась по сравнению с самоаэрирующейся моделью в 3 раза (от 1,36 до 3,4 м³/мин на 1 м³ объема камеры), т. е. практически вся пульпа в модели «Денвер Д-Р» циркулирует через зону импеллера. Пульпа и воздух подаются на импеллер раздельно — воздух по обсадной трубе под давлением, а пульпа через циркуляционный колодец. В зоне импеллера воздух втягивается в поток циркулирующей пульпы и интенсивно с ней перемешивается. Затем эта смесь выталкивается на лопатки статора, которые способствуют дальнейшему перемешиванию и дроблению пульпо-воздушной смеси. Мощный поток аэрированной пульпы поднимается из-под аэратора вверх и предотвращает осаждение песков. Не доходя до зеркала пенного слоя, пульпа через циркуляционный колодец возвращается на импеллер, и минерализованные пузырьки поднимаются в пенный слой. Зона спокойного всплывания нагруженных пузырьков воздуха невелика, что предотвращает осыпание сфлотированного материала. Принцип вертикальной циркуляции, осуществленной в камере машины «Денвер Д-Р», обеспечивает улучшение флотуемости крупных

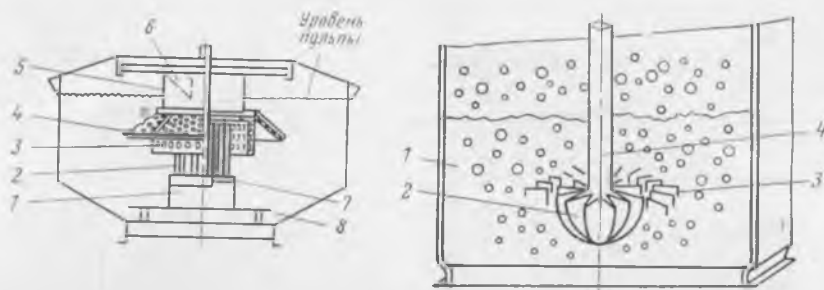


Рис. 5.14

Флотационная машина «Фагергрэн»:

1 — циркуляционная труба; 2 — ротор; 3 — статор; 4 — успокоительный колпак; 5 — опорная труба; 6 — труба для воздуха; 7 — регулировочное кольцо; 8 — ложное днище с отверстиями

Рис. 5.15

Флотационная машина ОК-16:

1 — камера; 2 — импеллер; 3 — статор; 4 — пал

частиц. Кроме того, в результате увеличения циркуляции гомогенной по плотности пульпы и перемешивания ее в приемной зоне импеллера с дополнительным количеством воздуха достигается равномерное распределение пульпо-воздушной смеси по всему объему камеры [152, 221].

Машина «Денвер Д-Р» получила широкое распространение на зарубежных обогатительных фабриках при флотации руд цветных металлов. Имеются сообщения об успешном применении машины «Денвер Д-Р» с объемом камеры 14 м³ при флотации угля [12]. Необходимо, однако, отметить, что камеры машины «Денвер Д-Р» 400Н и 600Н объемом соответственно 11,3 и 17 м³ состоят из двух смежных (самостоятельных) камер 200V и 300V, т. е. аэрируемый объем одним импеллером в этих моделях составляет 5,6 и 8,5 м³ соответственно.

Механическая флотационная машина «Фагергрэн» американской фирмы «Вемко-Фагергрэн» отличается высоким расположением аэратора в камере. При глубине камер моделей 120 и 144, равной 135—155 см, верхняя кромка аэратора отстоит от сливного порога по вертикали максимум на 200 мм. Аэратор машины состоит из двух деталей: звездообразного ротора и цилиндрического перфорированного статора с большим радиальным зазором между ними. Незначительное погружение аэратора в пульпу увеличивает его аэрационную способность при снижении потребляемой мощности. Направленная циркуляция в камере обеспечивается установкой на некотором расстоянии от дна камеры специальной плиты с малыми отверстиями по периферии и с центральным отверстием, в которое вставляется циркуляционная труба (рис. 5.14).

Пульпа от стенок камеры через пространство между плитой и днищем и циркуляционную трубу всасывается в зону аэратора. Рециркуляционный поток предотвращает осаждение песков на дне камеры и способствует усреднению пульпы по плотности и крупности материала.

Интересен опыт эксплуатации крупногабаритных машин «Аджитейр», «Денвер» и «Фагергрэн» на обогатительных фабриках «Бор» и «Майданпек» (СФРЮ), перерабатывающих медные руды [91]. При приблизительно одинаковых высоких технологических показателях было установлено, что в машинах «Фагергрэн 120 и 144» часто заливается пространство между дном камеры и ложным днищем, кроме того, пески оседают на наклонные стенки камеры. Машина «Аджитейр 120» мелкая и при одинаковой производительности занимает значительно большую площадь. Наиболее целесообразна к установке на данных фабриках из испытанных моделей машина «Денвер 300V».

Финская фирма «Оутокумпу» в 1970 г. приступила к разработке флотомашин с большим объемом камеры, при этом главной задачей было поставлено изготовление аэратора с повышенным коэффициентом полезного действия. В результате была создана пневмомеханическая машина ОК-16 с объемом камеры 16 м^3 (см. табл. 5.6 и рис. 5.15). Характерной особенностью машины является конусный импеллер, очень сходный с конструкцией импеллеров, разработанных в ГИГХСе. В диспергировании воздуха участвует вся внешняя поверхность ротора. Флотомашинка ОК-16 выпускается в четырехкамерном исполнении, при этом камеры устанавливаются в ряд с перепадом высоты от камеры к камере 0,3—0,5 м. При обычной работе потребляемая мощность на 1 блок составляет 20—30 кВт, давление сжатого воздуха 0,2 ати, расход воздуха при оптимальных условиях эксплуатации 20—25 $\text{м}^3/\text{мин}$. Машина снабжена автоматическим устройством для регулирования уровня пульпы, поэтому может эксплуатироваться в закрытом варианте, при этом крышка камеры служит площадкой для обслуживания машины [220]. Внедрение машин ОК-16 на фабриках Финляндии привело к значительному сокращению числа камер и вспомогательного оборудования, что обеспечило снижение капитальных и эксплуатационных затрат. В табл. 5.7 показаны некоторые эксплуатационные параметры флотомашинки ОК-16 на различных фабриках Финляндии [109].

В последние годы внимание исследователей привлекает успешное применение на многих зарубежных фабриках гигантских флотационных камер «Максвелл». Впервые камеры «Максвелл» были применены в 1970 г. на фабрике «Опемиска» компании «Фалконбридж». Техническая характеристика камер «Максвелл» приведена в табл. 5.6, а камера показана на рис. 5.16. Флотационная камера представляет собой контактный чан, приспособленный под флотационную машину. Высота камеры равна

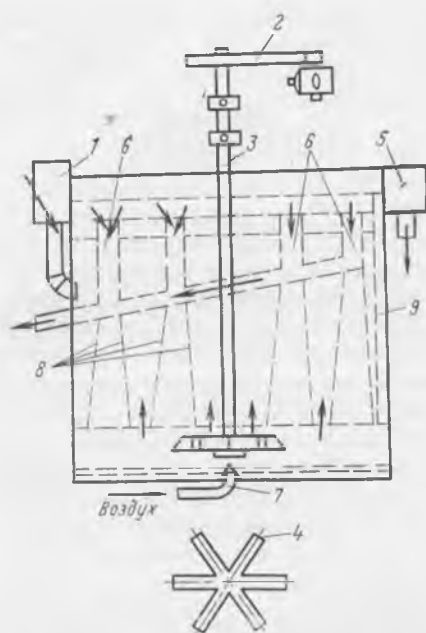


Рис. 5.16

Камера «Максвелл»:

1 — питающая коробка; 2 — привод; 3 — вал; 4 — импеллер; 5 — хвостовая коробка; 6 — пенные желоба; 7 — воздушная труба; 8 — успокоитель; 9 — перегородка

ее диаметру. Пульпа в камеру подается на расстоянии $\frac{2}{3}$ высоты от дна и перемешивается шестилопастным осевым импеллером с углом наклона лопаток к горизонтали 45° . От дна камеры импеллер расположен на расстоянии 500 мм. Воздух в камеру подводится через днище под импеллер. В большинстве камер воздух под импеллер выходит непосредственно из трубы, на конце которой установлен обратный резиновый клапан. В камерах «Максвелл», установленных на фабрике «Манибридж» (Канада), воздух подается через кольцо из перфорированной трубы диаметром 50—76 мм. Диаметр кольца несколько больше диаметра импеллера. Расход воздуха в зависимости от операции флотации и свойств сырья колеблется в пределах 0,1—0,3 м³/мин на 1 м³ объема камеры. Степень аэрации не превышает 3%. Для предотвращения турбулентных потоков в камере установлены успокоители, ширина которых с высотой увеличивается от 50 мм у дна и до 900 мм в верхней части. Успокоители не доходят до верха пенного желоба на 150 мм. Съем пены

Таблица 5.7

Эксплуатационные параметры флотационной машины ОК-16 на фабриках Финляндии

Рудник	Частота вращения, об./мин	Потребляемая мощность, кВт	Количество воздуха, подаваемого в камеру, м ³ /мин			Глубина пенного слоя, мм
			основная	контрольная	промпродуктовая	
«Хаммаслахти»	150	17	—	—	—	300
«Хиттура»	154	19—22	—	—	—	60
«Пухасми»	150	16—23	6—9	7—13	—	100—150
«Виханги»	160	22—26	4—12	4—12	3—4	150—350
«Вионус»	160	18—22	6—13	9—15	—	300—600

самотечный через кольцевой желоб, устраненный внутри камеры. Разгрузка хвостов флотации осуществляется со стороны, противоположной питанию. Для предотвращения попадания в хвосты богатого материала установлена отражательная перегородка, которая доходит сверху примерно до 40 % глубины камеры [152]. Разгрузка песков осуществляется через песковое отверстие.

В табл. 5.8 приводятся некоторые данные об эксплуатации однокамерных флотомашин «Максвелл» различных типоразмеров на фабриках Канады и США.

Опыт эксплуатации однокамерных флотационных машин «Максвелл» показал, что они используются пока на фабриках

Таблица 5.8

Технические данные об эксплуатации флотомашин «Максвелл» [59, 152, 169]

Фабрика, фирма, страна	Производитель-пост, т/сут	Модель флотомашин «Максвелл»	Объем камеры, м ³	Операция, в которой установлена машина	Поток на камеру, м ³ /мин	Число камер	Время флотации, мин
«Опемиска», фирма «Опемиска Копнер Майнз»	3100	Мх—14	56,6	I и II основная медная флотация	4,0	2	14
		Мх—10	19,8	Контрольная медная флотация	2,0	6	10
		Мх—8	9,9	1-я перемешка	—	1	—
		Мх—8	9,9	Промпродуктовая флотация	—	2	—
		Мх—8	9,9	Контрольная промпродуктовая флотация	—	2	—
«Насменто», фирма «ЕРС», США	4500	Мх—6	4,25	То же	—	1	—
		Мх—14	56,6	Основная медная флотация	3,0	2	19
«Фокс», фирма «Шерит Гордон», Канада	2700	Мх—10	19,8	Основная медная флотация	3,3	1	6
		Мх—10	19,8	Основная цинковая флотация	3,0	1	6,6
«Руттен», фирма «Шерит Гордон», Канада	9100	Мх—10	19,8	Межстадиальная флотация	—	2	—
«Блек Эйнджелл», фирма «Коминго», Гренландия	2000	Мх—12	34,0	Основная цинковая флотация	3,0	1	11
«Магмонт», фирма «Коминго», США	3800	Мх—12	34,0	Основная цинковая, контрольная свинцовая	—	—	—
Манибридж, Канада	910	Мх—12	34,0	Основная и контрольная	—	3	20
		Мх—8	9,9	Перемешивающая флотация	—	3	10

небольшой и средней производительности, перерабатывающих богатые руды [216]. Основное назначение машины «Максвелл» — выделение богатого концентрата за счет флотации легкофлотируемого материала и интенсификация процесса в последующих операциях за счет длительного кондиционирования пульпы с реагентами и усреднения питания по содержанию металла. Считается целесообразным применение машины «Максвелл», если в лабораторных условиях за 1 мин флотируется 50 % и более ценного минерала. В этих случаях установка машины «Максвелл» позволяет наиболее эффективно увеличивать фронт флотации без расширения производственных площадей.

Наибольший опыт использования камер «Максвелл» имеется на фабрике «Опемиска», где при флотации сравнительно богатой медной руды во всех операциях установлено 14 камер «Максвелл» различных типоразмеров, полностью заменивших применявшиеся ранее флотомашин «Денвер 30 и 24» (80 камер). При этом производительность фабрики возросла с 1800 до 3100 т/сут.

Хотя опыт работы фабрики «Опемиска» свидетельствует о возможности получения отвальных хвостов в камерах «Максвелл», однако для этого необходимо применять большее число стадий флотации, чем с использованием обычных флотомашин. Поэтому для снижения содержания металла в хвостах на большинстве фабрик, использующих камеры «Максвелл», в контрольных циклах флотации применяются механические флотомашин.

В СССР в 1976 г. принята в серийное производство разработанная институтами Механобр и Гипромашобогатение пневмомеханическая флотомашин ФПМ-12 с объемом камеры 12,5 м³ (рис. 5.17) (см. табл. 5.6). Машина снабжена оригинальным турбоцентробежным аэратором, который в сочетании с рециркуляционной воронкой обеспечивает необходимую степень перемешивания и проработку всего объема камеры, интенсивную донную циркуляцию и восходящие потоки в верхней части камеры [158]. Оптимальный расход воздуха составляет 10 м³/мин.

Применительно к флотации угольных шламов УкрНИИУгледобогатением разработана механическая флотационная машин ФМУ-12 с объемом камеры 12 м³. Характерной особенностью ее является установка в камере двух блок-аэраторов, каждый из которых состоит из центробежного и осевого импеллеров, расположенных на общем вертикальном валу (рис. 5.18). Центробежный импеллер обеспечивает засос воздуха и его эффективное дробление как в зоне импеллера, так и при прохождении пульпо-воздушной смеси через пальцы статора. Осевой импеллер выбрасывает часть пульпо-воздушной смеси в нижнюю зону камеры, что способствует равномерному распределению ее по всему объему камеры. Для стабилизации работы осевого импеллера в аэрационной камере предусмотрены циркуляционные окна.

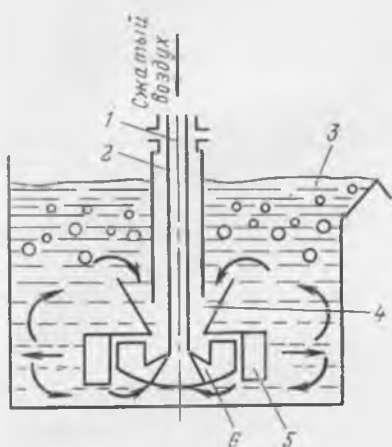


Рис. 5.17

Схема пневмомеханической машины ФПМ-12:

1 — вал; 2 — труба; 3 — камера; 4 — воронка для циркуляции пульпы; 5 — статор; 6 — импеллер

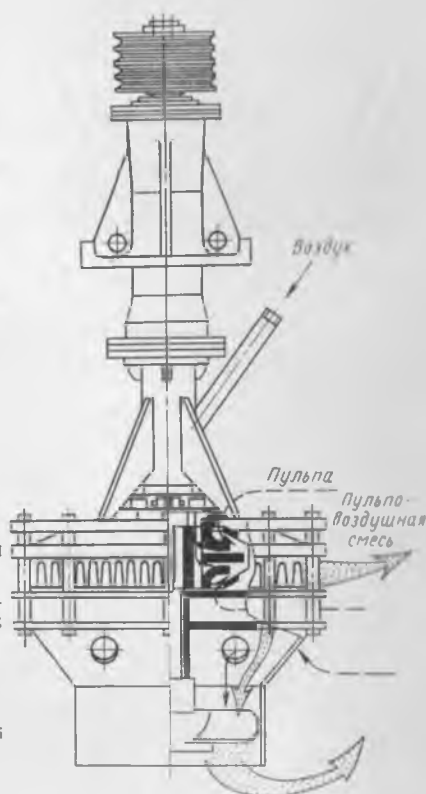


Рис. 5.18

Блок-аэрактор флотационной машины ФМУ-12 для флотации угля

Установка двух блок-аэракторов в камере обеспечивает весьма эффективную аэрацию пульпы и способствует интенсификации флотации благодаря эффективной проработке всего объема камеры. В 1977 г. на углеобогащительных фабриках были установлены первые четыре флотомашин ФМУ-12.

Флотационная машина оригинальной конструкции, разработанная КБА Гипрококса совместно с НИИАчерметом и ИОГГ, эксплуатируется в течение 2 лет на ОФ Запорожского коксохимического завода [125]. Флотационная машина ФПМ-6В состоит из трех камер, объем камеры 9 м^3 . Камера машины (рис. 5.19) состоит из ванны трапециевидальной формы, в нижней части которой с внешней стороны расположены цилиндрические камеры аэрации. Внутри камер аэрации установлены горизонтальные трубчатые аэраторы с индивидуальными приводами. Боковые стенки ванны имеют в нижней части по всей длине окна для выброса пульпо-воздушной смеси из зоны аэрации в зону флотации. Торцовые стенки ванны оборудованы шибером для регулирования пульпы в ванне и подводными каналами в камеры аэрации.

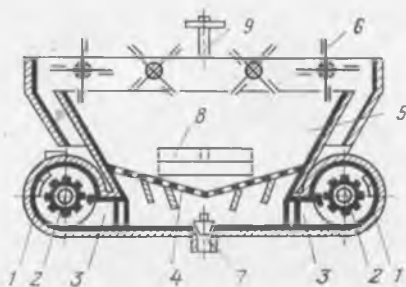


Рис. 5.19

Флотационная машина ФМПМ-6В [125]:

1 — аэрационная камера; 2 — горизонтальный трубчатый азратор; 3 — окно; 4 — успокоительная решетка; 5 — ванна камеры; 6 — пеногоны; 7 — сливной патрубков; 8 — подводящие каналы; 9 — шибер

Горизонтальный азратор состоит из перфорированного вала, на котором закреплены перфорированные резиновые ребристые импеллеры.

Разделение зон азрации и флотации позволяет уменьшить величину турбулентности потоков пульпы у пенного слоя, что при незначительной высоте ванны (1,2 м) благоприятно сказывается на процессах вторичной концентрации и способствует получению концентрата высокого качества.

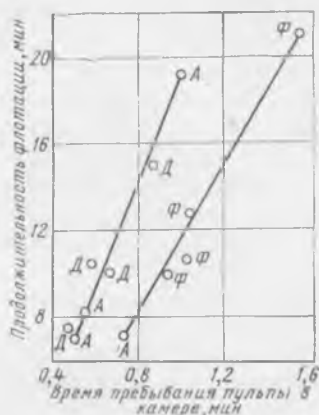
Рассмотренные выше флотационные машины с большим объемом камер позволили сократить разрыв в производительности флотационных машин и остального обогатительного оборудования, обеспечили создание на обогатительных фабриках однопоточных высокопроизводительных схем. Например, установленная на фабрике «Фридрих Генрих» (ФРГ) одна шести-камерная машина «Фагергрэн 144» обеспечила производительность флотоотделения $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ по потоку пульпы [12]. Однако машины с камерами большого объема устанавливаются не только на фабриках большой производительности, но и на предприятиях небольшой и средней мощности. Так, на фабрике «Манибридж» (Канада) мощностью 90 т/сут установлены машины «Денвер Д-Р 600 Н», на фабрике «Рапарфиорд» (Норвегия) производительностью 2000 т/сут — машины «Фагергрэн 144», на фабрике «Бор» (СФРЮ) мощностью 3000 т/сут машины — «Фагергрэн 120», на фабрике «Фокс» (Канада) производительностью 3000 т/сут — машины «Аджитейр 120». Экономические преимущества применения крупнокамерных машин очевидны, о них уже говорилось выше. Однако максимальный эффект от применения камер большого объема возможен в случае сочетания экономических преимуществ с фактором скорости флотации, т. е. при увязывании камер с потоком нагрузки на машину [111].

При непрерывном процессе флотации в импеллерных машинах для достижения оптимального содержания ценного компонента в хвостах необходимо определенное для каждого вида сырья минимальное число последовательно соединенных камер. Импеллерная флотационная камера представляет собой аппарат идеального перемешивания, что приводит к неравномерному

Рис. 5.20

Зависимость между временем пребывания частиц в камере и продолжительностью флотации [111]:

А — машины «Аджитейр 120» и 120А с объемом камеры 11,3 м³; Д — машины «Денвер» с объемом камеры 17 м³; Ф — машины «Фагергрэн» с объемом камеры 8,5 м³



распределению частиц по времени их пребывания в камере и в конечном итоге к неравномерному распределению частиц по времени их прохождения через машину. С увеличением числа пульпы и их объема и с уменьшением времени пребывания пульпы в камере дисперсия распределения частиц по времени их прохождения через машину уменьшается [99, 111], чем и объясняется интенсификация процесса флотации при сокращении времени пребывания пульпы в камере. Кроме того, как показано С. И. Митрофановым, с уменьшением среднего времени пребывания пульпы в камере повышается коэффициент использования воздуха, поскольку объем свежего питания в камере с повышенным содержанием полезного компонента (по сравнению со средним его содержанием в камере, равным практически содержанию в хвостах камеры), в котором происходит повышенная минерализация пузырьков воздуха, изменяется обратно пропорционально времени пребывания пульпы в камере [111]:

$$Q_n = \frac{V}{\tau},$$

где Q_n — объем питания камеры, м³/мин; V — объем камеры, м³; τ — среднее время пребывания пульпы в камере, мин.

С изменением времени пребывания пульпы в камере изменяется и необходимая продолжительность флотации. На рис. 5.20 представлена зависимость между временем пребывания пульпы в камере и продолжительностью флотации, построенная С. И. Митрофановым на основе анализа работы флотационных машин с камерами большого объема по зарубежным данным [111]. Продолжительность флотации значительно уменьшается со снижением времени пребывания пульпы в камере. Такие же данные получены на основании промышленных испытаний на Джекказганской, Балхашской и Среднеуральской фабриках.

Поэтому при замене камер малого объема крупными число крупных камер уменьшится обратно пропорционально объему камер только в том случае, если при расчете принята одинаковая продолжительность пребывания пульпы в камере. И отечественная и зарубежная практика флотации показывает, что оптимальное время пребывания пульпы в камере колеблется в пределах 0,5—1,0 мин, хотя опыт работы некоторых отечественных фабрик, в частности Сихотэ-Алинской, свидетельствует об оптимальном времени пребывания пульпы в камере 0,2—0,25 мин. Превышение τ сверх оптимального, т. е. установка камер большого объема, оправдана в случае их специфического назначения, например при использовании одновременно как кондиционирующих устройств для последующих операций, при флотации богатой руды с легкофлотируемыми минералами, как камер «Максвелл» в Канаде. При выборе размера камер необходимо учитывать и крупность поступающего на флотацию материала и разжиженность пульпы. Для флотации шламов можно использовать камеры большого размера, а для грубозернистой пульпы с содержанием 40—50 % твердого нецелесообразно применение камер объемом более 6—8 м³ [7].

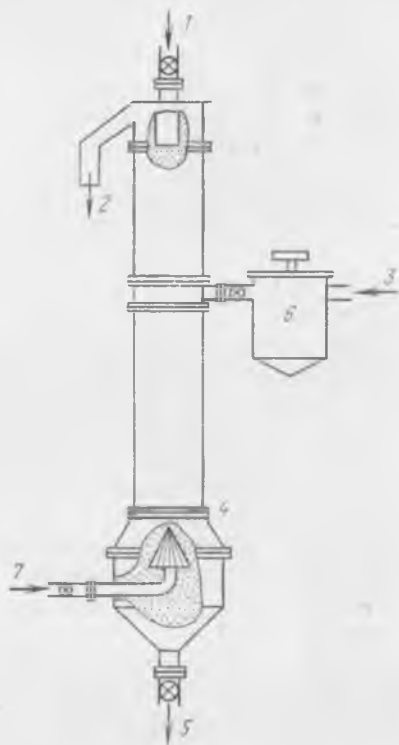
5.2.2. О флотационных возможностях пневматических противоточных флотационных аппаратов

Исследование и применение вертикальных противоточных пневматических аппаратов для флотации полезных ископаемых началось с изобретения канадскими инженерами Бутиным и Тремблеем в 1961 г. флотационной колонны [211, 212]. Принцип действия колонны заключается в следующем: исходная пульпа после перемешивания с реагентами подается насосом в среднюю часть колонны, где она смешивается со струей воды, подаваемой сверху, и встречается с восходящим потоком воздушных пузырьков, вводимых в нижней части (рис. 5.21). По мнению авторов, основным отличием флотационной колонны от обычных флотационных машин является противоточная система отмывки, обеспечивающая получение концентратов с большим содержанием металла [213]. Концентрирующее действие пенного слоя во флотационной колонне заменяется действием потока промывной воды, который смывает с пузырьков воздуха увлеченные ими частицы пустой породы. Таким образом, в колонне происходит физическая депрессия нисходящим потоком пульпы, при этом колонна обеспечивает создание возрастающего в направлении от дна к вершине градиента концентрации полезного минерала, уменьшая тем самым вероятность механического переноса пустой породы в концентрат. Минерализованные пузырьки всплывают в верхнем отделении в чистой воде. Пенообразователь регулирует только размер пузырьков, т. е. основным отличием канадского варианта флотационной колонны является осуще-

Рис. 5.21

Флотационная колонна [213]:

1 — промывная вода; 2 — пенный продукт; 3 — пульпа; 4 — азратор; 5 — отходы флотации; 6 — чан для перемешивания; 7 — сжатый воздух



ствление практически беспенного флотационного процесса.

Испытания канадского варианта колонны на медных и молибденовых рудах, а также при флотации графита [213, 217, 218, 226] позволили установить, что наиболее эффективно применение колонны на тонкозернистом материале. На материале крупнее 0,147 мм (медные руды) получаются более богатые хвосты, чем в механических камерах, что объясняется меньшим временем нахождения крупных частиц в колонне.

В то же время сравнительными испытаниями на тонкоизмельченной молибденовой руде (80 % — 0,074 мм), проведенными в колонне и машине «Денвер» в стадии основной флотации [217], установлено, что флотационная колонна обладает преимуществами перед механическими машинами. При равном извлечении степень концентрации и качество концентрата значительно выше при флотации в колонне (степень концентрации 91 : 1 и $\beta_{\text{Мо}} = 17,1 \%$), чем в механических камерах (степень концентрации составляет 29 : 1 и $\beta_{\text{Мо}} = 5,1 \%$), что свидетельствует о более высокой селективности процесса в колонне. При исследовании влияния на показатели флотации в колонне и механической машине регуляторов (жидкого стекла, цианида и бихромата калия для депрессии соответственно кварца, пирита и галенита со сфалеритом) были получены близкие результаты, однако расход депрессоров в колонне был на 30 % ниже, чем в механической машине. Так как качество концентрата основной флотации в колонне заметно выше, чем при флотации в механических камерах, то вместо четырех перечисленных операций на концентрате колонной флотации проводили только две.

Исследования индийских ученых [218] по флотации в колонне графита также подтвердили высокую степень концентрации полезного компонента в концентрате. В механических флотомашинах для получения концентрата с содержанием углерода

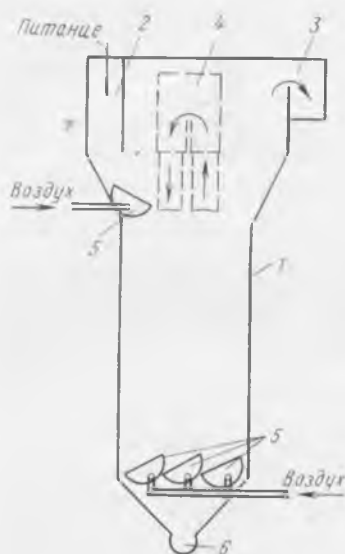


Рис. 5.22

Глубокая пневматическая машина КФР [136]:

1 — камера квадратного сечения; 2 — загрузочный карман; 3 — желоб для концентрата; 4 — устройство для регулирования уровня пульпы; 5 — аэраторы; 6 — коллектор для сбора хвостов

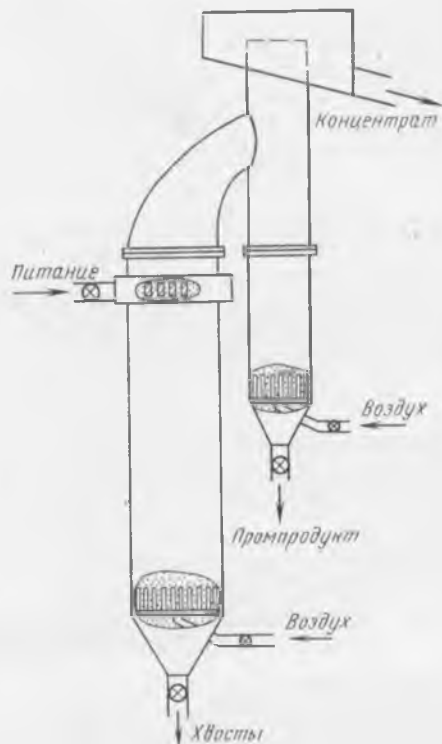


Рис. 5.23

Противоточная пневматическая флотационная машина с высоким пенным слоем

91 % из сырья с содержанием углерода 50 % необходимо пять-шесть перечисток, при этом извлечение редко превосходит 60 %. В колонне же возможно получение чистого графита с содержанием углерода 96 % в одну стадию, при этом в верхнюю часть колонны подается промывочная вода.

В отличие от канадского варианта флотационной колонны в противоточных пневматических аппаратах, разработанных в ПНР и СССР, депрессирующее действие промывной воды заменяется вторичной концентрацией в высоком пенном слое.

В ПНР запатентована глубокая пневматическая флотационная машина КФР (рис. 5.22) с подачей воздуха через поролиновые плиты с диаметром пор 30 и 40 мкм. Особенностью машины является высокий пенный слой и отсутствие промывной воды. Машины установлены в цикле перечистки для получения высококачественных серных концентратов. Замена механических флотационных машин на машины КФР позволила повысить содержание серы в концентрате на 7—8 % без снижения извлече-

ния, что объясняется интенсификацией процесса вторичной концентрации в высоком пенном слое и отсутствием турбулентных потоков в камере машины, способствующих механическому выносу пустой породы в пену [228]. Емкость камеры машины 5 м³, производительность по пульпе 1,5—2,5 м³/мин, расход воздуха 1,3—1,5 м³/мин.

В СССР работы по созданию противоточных пневматических флотационных машин проводятся в ИОТТ, Госгорхимпроекте, Гинцветмете, Арминпроцветмете и ВНИИПРОЗолото.

В ИОТТ разработано несколько оригинальных конструкций флотационных пневматических противоточных аппаратов (ФППМ) [184], среди которых можно отметить машину, предназначенную для основной флотации, характерной особенностью которой является разделение пространства камеры между загрузкой исходного питания и аэратором на отдельные флотационные ячейки, и машину для перечистных операций (рис. 5.23), обеспечивающую двойную перечистку сфлотированного продукта. На Кадамджайском сурьмяном комбинате в результате установки в цикле перечистки каскада из трех камер противоточных пневматических флотационных машин удалось повысить содержание сурьмы в концентрате с 32 до 40 % без снижения извлечения [155].

Однокамерная ФППМ-7 в течение длительного времени испытывалась на регенерации оборотной воды от угольного шлама на ЦОФ «Шолоховская» [154, 163].

**Техническая характеристика однокамерной ФППМ-7
(см. рис. 5.24)**

Объем камеры, м ³	7,0
Удельная производительность, т/м ³ ·ч	2,0
Занимаемая площадь, м ²	2,5
Поверхность пенного слоя, м ²	1,5
Мощность электродвигателя компрессора, кВт	20,0
Основные размеры камеры, м:	
высота	4,6
диаметр	1,4

В табл. 5.9 приведены технологические результаты очистки оборотной воды от шлама.

Флотация осуществлялась без подачи в процесс пенообразователя, а расход керосина зависел от плотности пульпы и в среднем составил 180 г/т. При флотации в ФППМ оборотной воды можно получать высококачественный концентрат с зольностью 5,5—6,8 % и практически осветленную воду с содержанием твердого 9—20 г/л. Флотация фактически осуществляется за счет реагентов, накопившихся в оборотной воде. Как показали исследования, около 60 % реагентов, содержащихся

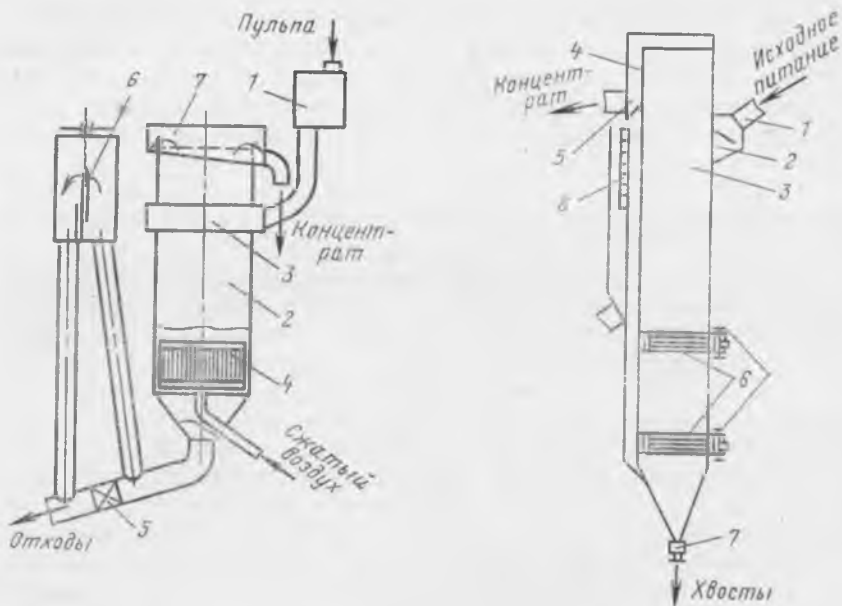


Рис. 5.24

Однокамерная пневматическая противоточная флотационная машина ФПМ-7:

1 — расходомер пульпы; 2 — камера машины; 3 — загрузочный кольцевой желоб; 4 — аэратор; 5 — задвижка для выпуска зернистой части отходов флотации; 6 — шибер для регулировки уровня пульпы; 7 — пеноприемник

Рис. 5.25

Колонная флотационная машина Госгорхимпроект [174]:

1 — труба питания; 2 — загрузочное устройство; 3 — камера; 4 — переливной порог; 5 — пеноприемник; 6 — аэратор; 7 — задвижка; 8 — регулятор уровня

в оборотной воде, выводится из водооборота вместе с твердой фазой пенного продукта.

Таблица 5.9

Результаты очистки от шлама оборотной воды ФПМ-7

Интервалы колебания плотности питания, г/л	Питание			Концентрат				Отходы		Расход керосина, г/т
	производительность, м ³ /ч	зольность, %	содержание твердого, г/л	выход, %	зольность, %	содержание твердого, г/л	извлечение горючей массы, %	зольность, %	содержание твердого, г/л	
20—35	120	19,3	24	71,5	6,8	164	82,5	53,3	9,0	360
35—70	120	13,8	51	79,8	5,7	229	87,5	45,6	10,0	120
> 70	120	8,7	161	99,6	5,5	315	94,8	50,0	20,0	—
Среднее	120	14,9	68	79,2	6,1	236	87,5	50,0	12,0	180

В ФППМ наиболее эффективно флотируются тонкие частицы (табл. 5.10). Флотируемость класса $-0,16$ мм находится на уровне флотируемости наиболее флотоактивного класса $+0,16-0,25$ мм. Это объясняется тем, что противоток пульпы и воздуха обеспечивает увеличение вероятности столкновения частиц с пузырьками, что особенно важно для тонких частиц.

Колонные флотационные машины Госгорхимпроекта, как и машины конструкции ИОТТ, отличаются высоким пенным слоем и значительной высотой противотока пульпы и воздуха между узлом загрузки и аэрирующим устройством. Отличаются они от ФППМ горизонтальным расположением трубчатых аэраторов и конструктивным исполнением узлов питания исходной пульпы и разгрузки хвостов флотации (рис. 5.25). Узел загрузки питания выполнен аналогично узлу подачи питания в машинах пенной сепарации. При испытании колонной машины в операции шламовой флотации на опытной флотационной фабрике комбината «Уралкалий» [174] потери КСI со шламовым пенным продуктом составили всего 0,6 %, тогда как на флотомашинах М-6А эти потери составляли 3,1 %. При испытании в операции перечистки шламов хлористый калий в пенном продукте вертикальной пневматической машины практически отсутствовал, что свидетельствует о большой селективности процесса в колонной машине.

В работе [157] приводятся результаты внедрения на обогащательной фабрике БКРУ-2 (2-е Березниковское рудоуправление) комбината «Уралкалий» многокамерного пенного сепаратора с глубокими камерами. Сепаратор состоит из трех камер с площадью каждой 9 м² и высотой 5,5 м, установленных каскадно. Сепаратор подключен в схему фабрики в операции перечистки слива гидроциклона I стадии обесшламливания вместо

Таблица 5.10

Эффективность флотации различных классов крупности в ФППМ-7

Классы крупности, мм	Выход классов (γ) в концентрат и их зольность (A_c), %													
	Опробование													
	1		2		3		4		5		Среднее			
	γ	A_c	γ	A_c	γ	A_c	γ	A_c	γ	A_c	γ	A_c		
+0,5	81,2	4,7	63,8	3,4	59,7	5,5	94,6	6,1	72,0	3,1	74,3	4,6		
+0,25-0,50	79,7	4,8	92,6	4,4	72,6	6,6	73,5	6,7	69,7	3,9	78,8	5,2		
+0,16-0,25	93,0	6,1	79,0	4,7	82,6	5,8	—	—	—	—	85,0	5,2		
-0,16	83,4	8,2	94,3	6,8	91,8	7,1	72,6	7,6	78,9	6,5	84,2	7,5		

гидросепараторов. Высокий пенный слой в сочетании с орошением пены водой позволил снизить содержание КС1 в шламовом продукте сепаратора до 7,1 % по сравнению с 25 % КС1 в шламовом продукте гидросепаратора.

Пенный сепаратор с глубокой камерой (колонная машина сечением 2400×800 мм и высотой 6000 мм), предназначенный для разделения тонконмельченных руд путем минерализации пузырьков в противотоке пульпы и диспергированного воздуха и вторичной концентрации флотируемых минералов в высоком пенном слое, испытан на флотационной фабрике Подмосковского горно-химического комбината при обогащении измельченных отходов промывки фосфатных руд [64]. Применение сепаратора обеспечивает получение технологических показателей, равнозначных показателям, получаемым на машинах «Механобр-6В», работающих по схеме, включающей две стадии основной флотации, контрольную флотацию и перечистку. При этом получается кондиционная фосфоритная мука, содержащая более 19 % P_2O_5 (табл. 5.11).

Флотационная колонна разработанная в институте Гинцветмет [86], отличается от машины ИОТТ и Госгорхимпроекта наличием смесительной камеры, в которой происходит минерализация частиц микропузырьками воздуха, выделившимися из жидкой фазы при прохождении пульпы через эжектор, и специального расширения камеры колонны, в котором обеспечиваются условия для создания «кипящего слоя» минерализованных пузырьков воздуха (рис. 5.26). В этом расширении благодаря пониженной скорости нисходящего потока пульпы и наличия «кипящего слоя» минерализованных микропузырьков создаются благоприятные условия для минерализации пузырьков воздуха, поднимающихся со дна колонны от аэрирующего устройства.

Институтом ВНИИПРОЗолото испытана однокамерная флотационная машина колонного типа, являющаяся по своей конструкции аналогом машины ИОТТ, на опытной обогатительной

Таблица 5.11

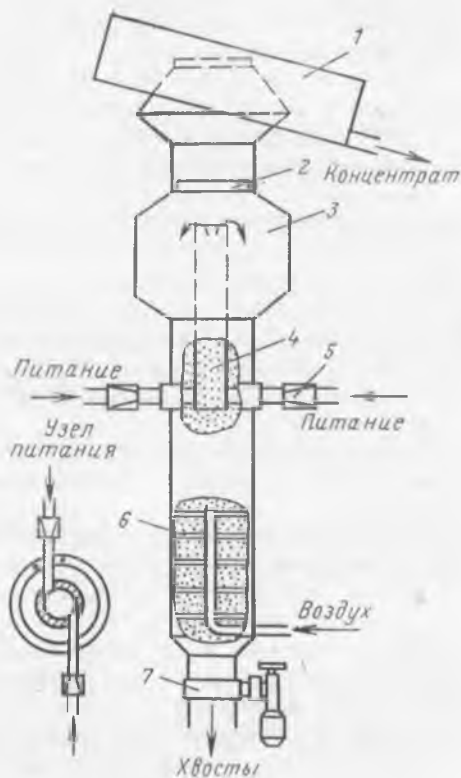
Результаты испытаний сепаратора с глубокой камерой

Показатели	Сепаратор с глубокой камерой	«Механобр-6В»
Производительность, т/ч	25,2	23,9
Содержание P_2O_5 , %:		
в исходном питании	8,66	8,66
в концентрате	21,40	17,50
в хвостах	1,77	1,65
Извлечение P_2O_5	86,89	89,70

Рис. 5.26

Флотационный аппарат конструкции Гинцветмета [86]:

1 — пеноприемник; 2 — услоконтель; 3 — зона «кипящего слоя»; 4 — смесительная камера; 5 — эжектор; 6 — лэратор; 7 — задвижка



фабрике Приморского ГОКа на вольфрамовой руде в операции дофлотации хвостов [199]. При этом содержание WO_3 в хвостах флотации снизилось с 0,62 до 0,24 % при извлечении WO_3 от операции 60 %. В 14 камерах машины «Механобр-5» в аналогичных условиях содержание WO_3 понизилось с 0,62 до 0,47 % при извлечении WO_3 от операции 25 %.

Таким образом, за последние годы противоточные пневматические флотационные машины испытаны или внедрены при обогащении самых разнообразных полезных ископаемых: сульфидных руд (медных, молибденовых и сурьмяных), горно-химического сырья (серные, калийные и фосфоритные руды), угля и графита.

В процессе лабораторных и промышленных исследований и при эксплуатации аппаратов колонного типа установлено, что:

флотационный процесс в колоннах более селективен, чем в механических флотационных машинах, что в одних конструкциях объясняется депрессирующим действием потока пульпы и промывной воды на механически захваченные частицы нефлотуемого материала, а в других аппаратах созданием высокого пенного слоя в сочетании с депрессирующим действием потока пульпы;

высокая селективность процесса при колонной флотации позволяет сократить число необходимых перечистных операций для получения кондиционных концентратов, что особенно важно при флотации полезных ископаемых, перечистный цикл при флотации которых состоит из 7 и более операций;

колонная флотация более эффективная по сравнению с механическими машинами на тонкозернистом питании, очевидно,

вследствие более благоприятных условий столкновения частиц с пузырьками воздуха;

расход депрессоров при колонной флотации ниже, чем при флотации в механических флотационных машинах;

время флотации в аппаратах колонного типа в 2—3 раза меньше, чем при обычной флотации.

Противоток пульпы и воздуха обеспечивает некоторые особенности минерализации воздушных пузырьков в противоточной пневматической машине колонного типа по сравнению с механическими флотомашинами:

увеличивается вероятность закрепления минеральных частиц на пузырьках, что объясняется повышенном частоты столкновений частиц и пузырьков, а также минимальным углом между вектором скорости частиц и вертикальной осью пузырька при их столкновении;

растет вероятность удержания частиц на пузырьках воздуха, так как в машине имеет место низкая турбулентность потоков;

исследованиями В. А. Глембицкого и др. [4] установлено самопроизвольное повышение флотационной активности пузырьков воздуха с увеличением времени кондиционирования пузырьков, т. е. с увеличением промежутка времени между моментом образования пузырьков и моментом их минерализации. Оптимальные условия флотационного прилипания создаются в тех случаях, когда образовавшийся пузырек сталкивается с минеральными частицами не сразу после его образования, а спустя известное время (5—20 с), т. е. когда процесс самопроизвольной активации в результате деструктурирования поверхностных слоев пузырька успеет в основном завершиться. Вследствие значительной высоты колонных машин время пребывания в них воздушных пузырьков составляет 20—40 с, т. е. процесс минерализации происходит в условиях максимальной флотационной активности воздушных пузырьков;

минерализация пузырьков происходит в основном в результате столкновения частиц с верхней полусферой поднимающихся пузырьков воздуха.

Противоточные машины колонного типа в отличие от механических и пневмомеханических машин, являющихся машинами с идеальным перемешиванием, приближаются к типу аппаратов с идеальным вытеснением. Пульпа под действием силы тяжести продвигается вниз по машине и минеральные частицы сталкиваются с поднимающимися им навстречу пузырьками воздуха. Частицы, подготовленные к флотации, закрепляются на пузырьках воздуха и выносятся в пену. В результате по мере продвижения пульпы вниз по высоте машины содержание в ней полезного компонента уменьшается.

Снижение интенсивности потока минеральных частиц по высоте характеризует скорость процесса минерализации в машине.

Ниже изложен способ расчета снижения интенсивности потока частиц флотируемого минерала в аппаратах колонного типа, основанный на допущении, что они являются машинами с идеальным вытеснением [120, 121, 181].

Для расчета ослабления потока по высоте машины или, другими словами, для определения числа закрепившихся на пузырьках воздуха минеральных частиц примем следующие допущения:

1. Пузырьки воздуха равномерно распределены по объему машины. Данное допущение может быть принято на основании небольших поперечных размеров машины и эмульсионного распределения пузырьков воздуха по объему машины при крупности последних 1—2 мм и сравнительно небольшом расходе воздуха.

2. Размер частиц мал по сравнению с размерами пузырька.

3. Пузырек и частица двигаются с постоянной скоростью в ламинарном потоке; пузырек имеет шарообразную форму. Это допущение принято на основании низкой турбулентности потоков в машине. Скорость движения пульпы по машине составляет 1—10 см/с, а скорость группового всплывания пузырьков размером 1 мм приблизительно 7—10 см/с.

4. Движение каждого отдельного пузырька не сказывается на движении других пузырьков, то же, для частиц. Предполагается, что частицы сталкиваются с верхней полусферой пузырька.

Введем следующие обозначения: f_0 — первоначальный поток частиц, приходящихся на 1 см² поперечного сечения машины (1/см²·с); f — поток минеральных частиц, приходящихся на 1 см² поперечного сечения машины по данной высоте от места ввода пульпы, 1/см²·с; n — высота машины, см; n_0 — количество пузырьков в единице объема пульпы, 1/см³; l — максимальное удаление частицы от линии движения пузырька, при котором еще возможно столкновение частицы и пузырька, см; R — радиус пузырька, см; r — радиус частицы, см; φ — угол между вертикальной осью пузырька и линией, проходящей через центр пузырька и точку столкновения частицы с пузырьком, радиан; a — расстояние между вертикальной осью пузырька и центром частицы, см.

Снижение интенсивности потока частиц по высоте машины пропорционально потоку частиц в данном сечении, количеству пузырьков в единице объема пульпы и толщине слоя dh , в котором рассматривается снижение интенсивности потока. Исходя из этих условий можно записать:

$$-df = \sigma f n_0 dh \text{ или } \frac{df}{f} = -\sigma n_0 dh, \quad (5.2)$$

где σ — коэффициент пропорциональности.

Решая уравнение (5.2), получаем

$$\ln f = -\sigma n_0 h + \ln C,$$

где C — постоянная интегрирования.

Проводя преобразования, получаем

$$f = Ce^{-\sigma n_0 h}.$$

Постоянную C определим из начальных условий, а так как при $h=0$ $f=f_0$, то имеем: $f_0 = Ce^0 = C$. Сделав замену, получим выражение для оценки интенсивности потока минеральных частиц на высоте h :

$$f = f_0 e^{-\sigma n_0 h}.$$

Разность между начальной интенсивностью потока f_0 и интенсивностью потока на высоте h выражается количеством частиц, которое закрепилось на пузырьках воздуха в столбе пульпы площадью 1 см^2 и высотой h ,

$$N = f_0 (1 - e^{-\sigma n_0 h}).$$

Рассмотрим подробнее коэффициент пропорциональности σ . Определим его размерность, исходя из того, что показатель степени должен быть безразмерной величиной

$$[\sigma n_0 h] = [\sigma] [n_0 h].$$

Число пузырьков в единице объема пульпы определяется из следующего выражения:

$$n_0 = \frac{3M}{4\pi R^3}, \quad (5.3)$$

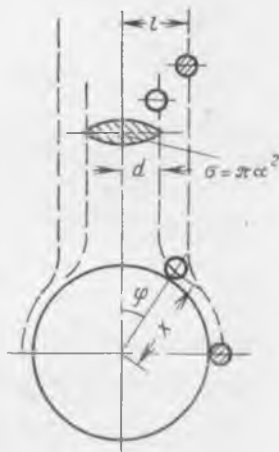
где M — объемное содержание воздуха в пульпе, доли ед.

Тогда $[n_0 h] = 1/\text{см}^3 \cdot \text{см} = \text{см}^{-2}$ и размерность коэффициента пропорциональности $[\sigma] = \text{см}^2$, т. е. σ имеет размерность площади. Вероятность закрепления частиц минералов на пузырьке воздуха можно представить следующим образом. Закрепление частицы на пузырьке происходит в том случае, если частица будет находиться внутри объема жидкости, ограниченного цилиндром с площадью основания σ (рис. 5.27), поэтому коэффициент пропорциональности назовем эффективным сечением закрепления. Так как закрепление частиц на пузырьке при столкновении происходит только в том случае, если время контакта t_k больше или равно времени индукции t_n , т. е. времени, необходимого частице на разрыв гидратных прослоек и образование трехфазного периметра смачивания, то вполне очевидно, что для частиц минерала, заключенных в объеме пульпы, ограниченном площадью основания σ , характерно соотношение

$$t_k \geq t_n.$$

Рис. 5.27

Схематическое изображение столкновения и закрепления минеральной частицы на пузырьке воздуха



Исходя из этого условия, определим эффективное сечение закрепления при скольжении минеральных частиц по пузырьку воздуха. Для этого необходимо первоначально определить вероятность столкновения частицы с пузырьком воздуха.

Теория столкновения частицы и пузырька воздуха разрабатывалась рядом исследователей [32, 54, 224]. О. С. Богданов, Б. В. Дерягин и С. С. Духин определяют вероятность столкновения частицы с пузырьком как отношение площади сечения трубки тока максимального диаметра на большом расстоянии перед пузырьком, из которой все частицы данного диаметра осаждаются на последнем, к площади диаметрального сечения пузырька [32, 54], т. е.

$$E = \frac{\pi l^2}{\pi R^2},$$

и тогда выражение πl^2 можно назвать эффективным сечением столкновения минеральной частицы с пузырьком воздуха.

Указанные авторы приводят аналитические выражения для вероятности столкновения E , а следовательно, и для величины πl^2 в зависимости от двух безразмерных критериев: Рейнольдса и K , характеризующего инерционность системы [54]:

$$K = \frac{2}{9} \frac{V \Delta d^2}{\mu D},$$

где V — скорость пузырька относительно частицы, см/с; d и D — диаметр частицы и пузырька соответственно, см; Δ — разность плотностей жидкости и частицы; μ — вязкость среды, П.

С уменьшением K вероятность столкновения убывает и при определенном значении его, именуемом критическим (K_c), столкновение частицы и пузырька одной лишь инерционной силой не обеспечивается.

Если $K > K_c$, то вероятность столкновения можно определить по формуле

$$E = \frac{K^2}{(K + 0,5)^2}.$$

Подставив сюда $E = \frac{\pi l^2}{\pi R^2}$,

получим

$$\pi l^2 = \pi R^2 \frac{K}{(K + 0,5)^2}. \quad (5.4)$$

При $K < K_c$ и при числе Рейнольдса пузырька $Re_D = 50-800$ вероятность столкновения определяется в основном эффектом зацепления и выражается формулой

$$E = 3 \frac{r}{R},$$

тогда

$$\pi l^2 = 3\pi r R. \quad (5.5)$$

При $K < K_c$ и $Re_D < 1$ вероятность столкновения определяется по формуле $E = \frac{3}{2} \left(\frac{r}{R}\right)^2$, тогда эффективное сечение столкновения

$$\pi l^2 = \frac{3}{2} \pi r^2. \quad (5.6)$$

Эти аналитические расчеты нашли известное экспериментальное подтверждение в работе Велана и Брауна [227], в которой дана не только качественная картина столкновения частиц с пузырьком воздуха в условиях, когда пузырьки воздуха свободно поднимались навстречу потоку падающих частиц, но и установлены некоторые количественные соотношения. Велан и Браун проводили свои опыты с пузырьками размером 1,3 мм (большая ось 1,4 мм, а малая 1,2 мм) и с частицами угля, пирита и галенита крупностью 0,31 мм. Скорость всплывания пузырьков 25 см/с. Сульфидные минералы предварительно контактировали с водным раствором этилового крахмалогената, каменный уголь с реагентом типа собиратель—вспениватель.

Основные выводы этих исследований следующие:

характер столкновения и время контакта частицы с пузырьком зависят от угла, под которым частица ударяется о пузырек воздуха, и от места удара; имеются указания на уменьшение времени контакта по мере удаления точки контакта от вертикальной оси пузырька (рис. 5.28, б);

эффективность прилипания уменьшается с увеличением расстояния от точки столкновения до вертикальной оси (рис. 5.28, а).

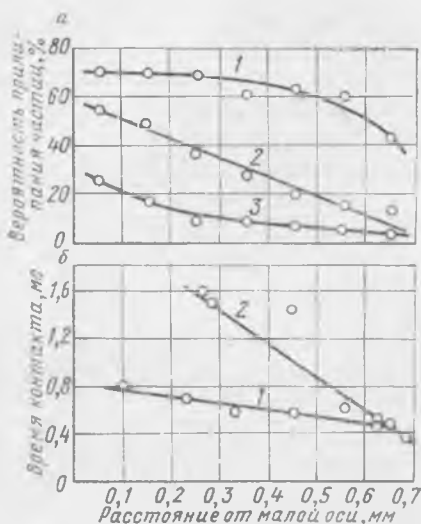
Ф. Дедек, исследуя условия прилипания пузырьков воздуха с различной скоростью всплывания и угольных частиц, установил, что прилипание при первом соприкосновении возможно только при определенных скоростях воздушных пузырьков и частиц, не превышающих 7—9 см/с [214].

Таким образом, можно считать достоверно установленным, что вероятность прилипания минеральных частиц к воздушным пузырькам и время контакта зависят от места соприкосновения

Рис. 5.28

Вероятность прилипания частиц (а) и время контакта (б) в зависимости от расстояния от малой оси пузырька (по Велану и Брауну):

1 — уголь обмасленный; 2 — пирит; 3 — уголь необмасленный



частицы с пузырьком (которое, в свою очередь, определяется взаимным расположением частицы и пузырька в пульпе), крупности минеральных частиц и скорости относительного движения пузырька и частицы.

Если частица находится на расстоянии l от линии движения пузырька (рис. 5.27), то вполне очевидно, что пузырек и частица будут в соприкосновении в течение бесконечно короткого времени, а затем частица покинет пузырек, увлекаемая потоком жидкости. Чтобы частица закрепилась на пузырьке, линия ее движения должна проходить ближе к линии движения центра пузырька. Допустим, что частица находится на расстоянии a от линии движения центра пузырька, тогда полярная координата точки столкновения частицы с пузырьком [224] $\chi = R + r$; $\varphi = \arcsin \frac{a}{l}$. Время прохождения частицы от точки столкновения ($\chi = R + r$; φ) до точки, где она отклоняется от пузырька ($\chi = R + r$; $\frac{\pi}{2}$), или, иными словами, время контакта можно записать:

$$t_k = \frac{(R + r) \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)}{V}$$

где $(R + r) \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)$ — путь, пройденный частицей, см; V — скорость частицы относительно пузырька, см/с.

Произведем ряд преобразований:

$$t_k = \frac{R + r}{V} \frac{\pi}{2} - \frac{R + r}{V} \arcsin \frac{a}{l}; \quad \frac{t_k V}{R + r} = \frac{\pi}{2} -$$

$$- \arcsin \frac{a}{l}; \quad \arcsin \frac{a}{l} = \frac{\pi}{2} - \frac{t_k V}{R + r};$$

$$\frac{a}{l} = \sin \left(\frac{\pi}{2} - \frac{t_k V}{R + r} \right); \quad a = l \cos \left(\frac{t_k V}{R + r} \right).$$

Чтобы частица прилипла к пузырьку, необходимо выполнение условия $t_{\text{н}} \geq t_{\text{п}}$. Подставив вместо времени контакта время индукции, необходимое для прилипания частицы к пузырьку, получим уравнение эффективного сечения закрепления

$$\sigma = \pi a^2 = \pi l^2 \cos^2 \left(\frac{t_{\text{н}} V}{R + r} \right) \quad (5.7)$$

и тогда окончательно выражение для числа частиц, закрепившихся на пузырьках воздуха при прохождении пульпой в противоточной пневматической машине пути длиной h , приобретает вид

$$N = f_0 S_{\text{м}} \left[1 - e^{-n_0 h \pi l^2 \cos^2 \left(\frac{t_{\text{н}} V}{R + r} \right)} \right], \quad (5.8)$$

где $S_{\text{м}}$ — площадь поперечного сечения машины, см².

Уравнение (5.8) учитывает этапы столкновения и закрепления частиц на пузырьке воздуха, но не учитывает вероятность удержания частиц на пузырьке за время его движения по машине и вероятность удержания минеральных частиц в пенном слое. Поскольку столкновение и последующее закрепление минеральных частиц на пузырьках воздуха являются основными этапами процесса минерализации пузырьков, то на основании анализа уравнения (5.8) можно судить о влиянии аэрационных и гидродинамических параметров ФППМ на эффективность процесса минерализации.

Рассматривая уравнение (5.8) совместно с уравнениями (5.3) — (5.6), можно вывести следующее:

1. С увеличением крупности минеральных частиц скорость процесса минерализации повышается, так как с увеличением размера частиц абсолютное значение показателя экспоненты увеличивается, а значение выражения $\exp[-\sigma n_0 h]$ уменьшается, что означает увеличение числа закрепившихся частиц.

2. Влияние размера пузырьков на эффективность процесса минерализации более сложное и не носит однозначного характера. С ростом размера пузырька увеличивается сечение столкновения минеральных частиц с пузырьком [см. уравнения (5.4) и (5.5)] и повышается вероятность закрепления частицы на пузырьке [см. уравнение (5.7)]. В то же время с увеличением размера пузырька при одном и том же объемном содержании воздуха в пульпе уменьшается число пузырьков в единице объема n_0 . Причем, если увеличение эффективных сечений столкновения и закрепления пропорционально первой или второй степени диаметра пузырька, то уменьшение числа пузырьков в пульпе происходит по кубической зависимости. Кроме того, как видно из уравнения (5.7), значительное влияние на процесс минерализации оказывает относительная скорость движения пузырька и частицы, которая является в основном функцией

размера пузырька и концентрации вспенивателя. Увеличение относительной скорости движения пузырька и частицы (т. е. увеличение размера пузырька) отрицательно сказывается на вероятности закрепления частиц на пузырьке воздуха.

3. Увеличение времени индукции, необходимого для прилипания минеральной частицы к воздушному пузырьку, приводит к резкому уменьшению эффективного сечения закрепления, т. е. снижает скорость процесса минерализации.

Оптимальное соотношение размеров минеральных частиц и пузырьков воздуха при флотации неоднократно исследовалось как аналитически [31, 208], так и экспериментально [10, 28]. Однако до сих пор у исследователей нет единого и четкого мнения о наиболее благоприятном соотношении размеров пузырьков и флотируемых частиц, обеспечивающем эффективные условия столкновения и последующего закрепления минеральных частиц на пузырьках воздуха. З. В. Волковой [31] на основании математического анализа процесса минерализации пузырьков отдельными частицами установлено, что при одних и тех же краевых углах закрепление частиц большого размера должно происходить на пузырьках большого объема.

В работах [10, 28] экспериментально установлена большая флотационная эффективность мелких пузырьков для всех исследованных классов крупности минеральных и угольных частиц. Оценка эффективности действия воздушных пузырьков производилась в расчете на единицу объема воздуха. Это не соответствует действительности, поскольку рабочим агентом пузырьков является не их объем, а поверхность раздела газ—жидкость, и оценку эффективности действия воздушных пузырьков необходимо производить в расчете на единицу их поверхности. Но увеличение удельной производительности воздушных пузырьков при уменьшении их размера обусловлено не только увеличением их общей поверхности. Действительно, по данным, приведенным в литературе [10], при уменьшении размера пузырька от 3,74 до 1,27 мм их удельная производительность ($г/см^3$) повышается по классу крупности угля 0,25—0,50 мм в 7 раз, а по классу 0,15—0,25 мм — в 3,7 раза, тогда как общая поверхность разделения газ—жидкость при уменьшении диаметра воздушных пузырьков с 3,74 до 1,27 мм увеличивается только в 2,9 раза. Данные расхождения в работе [10] объясняются прочностью связи минерал—пузырек, обеспечивающей большую вероятность извлечения флотируемого компонента для крупных частиц. Однако это расходится с теоретическими выводами [31, 208].

По нашему мнению, значительное повышение эффективности мелких пузырьков объясняется кроме увеличения их общей поверхности и значительным снижением скорости всплывания пузырьков. На рис. 5.29 представлено количество минеральных частиц, приходящихся на единицу поверхности раздела газ—жидкость в зависимости от диаметра пузырьков, рассчитанное

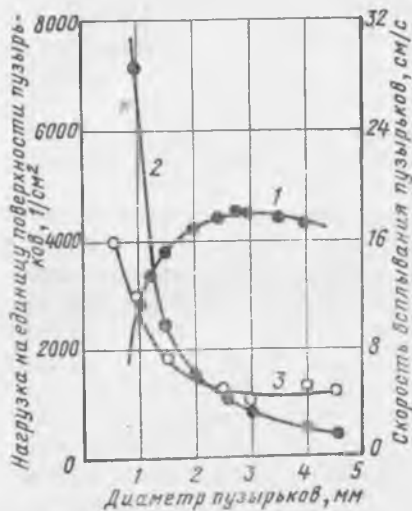


Рис. 5.29.

Зависимость минеральной нагрузки на единицу поверхности пузырьков от диаметра пузырька (рассчитано по данным Б. С. Чертилина, В. Д. Самыгина, М. Я. Рыскина):

1 — скорость всплывания пузырьков; 2 — пирит — класс $-0,080 + 0,063$ мм; 3 — пирит — класс $-0,125 + 0,100$ мм

авторами на основании экспериментальных данных Б. С. Чертилина и др. по флотировости пирита пузырьками различной крупности. В работе [28] приведена скорость всплывания пузырьков, определенная для условий флотационного эксперимента. Четко прослеживается определенная зависи-

мость — с увеличением скорости всплывания (и ростом диаметра) пузырька степень минерализации единицы поверхности пузырьков стремительно падает. Когда скорость подъема пузырьков стабилизируется (при $D=2$ мм), увеличение диаметра пузырька практически не влияет на степень минерализации единицы поверхности газ—жидкость.

Для проверки этого положения проведены опыты по флотировости узких классов крупности угля пузырьками различного размера в колонном аппарате [134] при условии сохранения неизменной величины поверхности раздела газ—жидкость при переходе от одного размера пузырька к другому. Для этого расход воздуха, подаваемого в аппарат, изменялся пропорционально диаметру пузырька:

$$S_1 = S_2; \quad \pi D_1^2 N_1 = \pi D_2^2 N_2; \quad N = \frac{6V}{\pi D^3};$$

$$D_1^2 \frac{6V_1}{\pi D_1^3} = D_2^2 \frac{6V_2}{\pi D_2^3}; \quad \frac{V_1}{D_1} = \frac{V_2}{D_2}; \quad V_2 = V_1 \frac{D_2}{D_1},$$

где S_1, D_1, N_1, V_1 — соответственно поверхность, диаметр, количество и расход воздуха пузырьков одного размера; S_2, D_2, N_2, V_2 — соответственно поверхность, диаметр, количество и расход воздуха пузырьков другого размера.

На рис. 5.30 приведена величина скорости всплывания воздушных пузырьков для условий опытов (при концентрации гексилового спирта в дистиллированной воде 10 мг/л).

Как видно из рис. 5.30, полученные данные полностью подтверждают большую эффективность мелких пузырьков по отношению ко всем классам крупности частиц, что в значительной мере объясняется их меньшей скоростью всплывания, а соот-

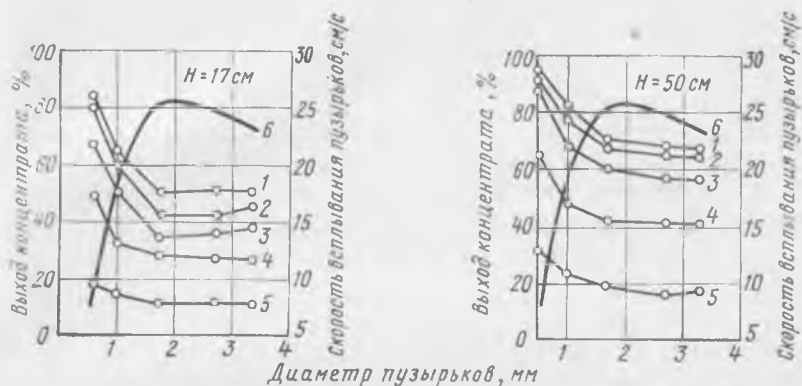


Рис. 5.30

Зависимость флотуемости различных классов крупности угля от диаметра пузырьков:

1 — класс $-0,50 + 0,25$ мм; 2 — класс $-0,25 + 0,15$ мм; 3 — класс $-0,15 + 0,074$ мм; 4 — класс $-0,074 + 0,044$ мм; 5 — класс $-0,044$ мм; 6 — скорость всплывания пузырьков; H — высота зоны минерализации

ответственно и меньшей относительной скоростью пузырька и частицы в момент соприкосновения. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными Ф. Дедека, установившего, что прилипание пузырьков к угольным частицам зависит от кинетической энергии обоих компонентов и оно возможно только при определенных скоростях воздушных пузырьков и частиц [214]. При прилипании воздушных пузырьков к неподвижной поверхности парафина установлено, что прилипание при первом соприкосновении наступает при скорости пузырька 2—9 см/с; при скорости пузырька 9—15 см/с отмечаются только единичные случаи прилипания после первого соприкосновения.

При диаметре пузырьков 0,6 мм скорость их всплывания составляет около 9 см/с (см. рис. 5.30); при возрастании размера пузырьков до 1,7 мм скорость всплывания стремительно увеличивается до 25 см/с, а выход концентрата при этом падает на 20—40 %. С увеличением размера пузырьков скорость всплывания и выход концентрата практически не изменяются.

Более пологий ход кривых (см. рис. 5.30) при диаметре от 0,6 до 1,7 мм по сравнению с кривыми на рис. 5.29 можно объяснить тем, что в наших опытах флотация осуществлялась не единичными пузырьками и имелся некоторый разброс размеров пузырьков около среднего значения.

Таким образом, экспериментальные данные, как и результаты аналитического исследования [см. уравнение (5.8)], свидетельствуют о том, что эффективность минерализации в противоточных аппаратах колонного типа определяется во многом относительной скоростью движения минеральных частиц и пузырьков воздуха. На рис. 5.30 кривая 6 соответствует скорости подъема пузырьков при свободном всплывании, поскольку

степень аэрации в экспериментах не превышала 2—2,5 %.

Переходя от рассмотрения свободного всплывания единичных пузырьков к групповому поднятию в противотоке, необходимо учитывать, что:

пузырьки по мере всплывания увеличиваются в объеме вследствие уменьшения гидростатического давления среды;

пузырьки всплывают в стесненных условиях, замедляя свое движение в зависимости от степени аэрации [72]:

$$V_{гр} = V_0 \left(1 - \frac{M}{100}\right)^3,$$

где $V_{гр}$ — скорость группового всплывания, м/с; V_0 — скорость всплывания одиночного пузырька, м/с; M — степень аэрации, %;

пузырьки воздуха замедляют свое движение на величину скорости противотока пульпы.

Групповая скорость всплывания при противотоке пульпы и воздуха зависит от размера пузырьков и степени аэрации и от скорости противотока пульпы.

По данным работ [134, 185], оптимальные аэрационные режимы в камере противоточных пневматических флотационных машин создаются при концентрации Т-66 ~ 15—20 мг/л. В этом случае при степени аэрации 18—22 % и противотоке пульпы 2—3 см/с групповая скорость всплывания воздушных пузырьков составляет 5—6 см/с, что в сочетании со значительной величиной поверхности раздела газ—жидкость обеспечивает наиболее благоприятные условия закрепления минеральных частиц.

Следовательно, применение пневматических противоточных аппаратов в соответствующих операциях может интенсифицировать процесс флотации без значительных капитальных и эксплуатационных затрат.

На современном уровне развития флотационного процесса отчетливо выявляются основные направления интенсификации и повышения эффективности, связанные с аппаратурным оформлением процесса. Многими работами советских и зарубежных авторов показана важная роль подготовки пульпы перед флотацией, что определяет новые требования к созданию таких аппаратов, в которых должны осуществляться не только усреднение потоков пульпы и контакт с реагентами, но и возможность осуществления в них операций, способствующих интенсификации процессов, таких, как предварительная аэрация, диспергирование малорастворимых реагентов, та или иная физико-химическая обработка пульпы и т. п. Значение подготовки пульпы возрастает в связи с переходом на большеобъемные флотационные машины, когда повышается технологическая и экономическая значимость каждой отдельной камеры. Усилия исследователей должны быть направлены на создание флотационных машин различного назначения, которые смогут эффективно работать на самом разнообразном сырье в любых операциях технологической схемы.

Список литературы

1. *Абрамов А. А.* О роли химической и физической форм сорбции собирателей при флотации минералов.— Труды научно-техн. конферен. ин-та Механобр, Л., 1969, с. 304—319.
2. *Абрамов А. А.* Характер закрепления бутилового ксантогената и ди-ксантогената и флотуемость халькопирита.— Обогащение руд, 1966, № 4, с. 6—11.
3. *Азим-Заде М. Н.* Исследование и совершенствование технологии обогащения полиметаллических руд (на примере Агдаринского и Мехманинского месторождений). Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук, 1974 (ИОТТ).
4. *Активация флотационного прилипания воздушных пузырьков воздействием ультразвука и других факторов и анализ сил отрыва минеральных частиц от пузырька*/В. А. Глембоцкий, К. В. Гиацинтова, Ю. П. Еремин и др.— В кн.: IX Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. М. Недра, 1972, с. 141—148.
5. *Александрович Х. М., Коршук Э. Ф.* Влияние спиртов на собирательное действие высших алифатических аминов при флотации калийных руд.— Химическая промышленность, 1969, № 5, с. 360—364.
6. *Антипенко Л. А., Комбаров А. И., Кривошеин В. Р.* Интенсификация флотации при раздельном кондиционировании пульпы.— Обогащение и использование угля.— Научные труды КузНИИУглеобогащения, вып. IX, 1976, с. 104—111.
7. *Антипенко Л. А.* Опыт флотации углей на обогатительных фабриках Кузбасса. Экспресс-информация ЦНИЭИУголь. М., 1975. 29 с.
8. *А. С. 194686 [СССР].* Аппарат для кондиционирования флотационной пульпы/Авт. изобрет. В. А. Клоцман, В. М. Назаренко, М. Я. Бельчиков и др. Оpubл. в Б. И., 1967, № 9.
9. *Баранов Л. А.* Исследование и разработка оптимального реагентного режима и технологии флотации окисленных углей. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук, г. Алма-Ата, 1971.
10. *Бедрань Н. Г., Нестер А. Ф.* Исследование влияния размеров воздушных пузырьков на эффективность флотации угольных частиц различной крупности.— Обогащение полезных ископаемых. Республиканский межведомственный научно-технический сборник, Техника, Киев, 1970, № 6, с. 51—56.
11. *Бедрань Н. Г., Нестер А. Ф., Шаленный А. П.* О влиянии эмульгирования флотационных реагентов на флотацию угля.— Обогащение полезных ископаемых. Республиканский межведомственный научно-технический сборник. Техника, Киев, 1970, № 6, с. 46—51.
12. *Бекер М.* Тенденция к применению флотационных установок с камерами большой емкости на фабриках Рурколе АГ.— Глюкауф, 1977, № 19, с. 32—36.
13. *Бессонов С. В., Плаксин И. Н.* Влияние кислорода на флотуемость галенита и халькопирита.— Изв. АН СССР, ОТН, 1954, № 1, с. 114—128.
14. *Бессонов С. В., Плаксин И. Н., Тюрникова В. И.* Влияние различных газов на флотуемость халькопирита.— Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 10, с. 127—131.
15. *Биттер И. Х.* Подготовка пульпы перед флотацией углей. V Международный конгресс по обогащению углей. М., Недра, 1970, с. 20—28.
16. *Богомолов В. М.* Повышение эффективности действия пенообразователей при флотации угля. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук, 1975 (ИОТТ).
17. *Богомолов В. М., Тюрникова В. И., Антипенко Л. А.* Повышение эффективности действия пенообразователей в промышленных условиях.— Обогащение и брикетирование угля, ЦНИЭИУголь, М., 1975, № 4, с. 12—13.

18. *Брещенко Е. М.* Влияние разветвленности углеводородных цепей на адсорбируемость углеводородов на угле.— Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1957, № 5, с. 32—38.
19. *Бутузова Л. Ф., Компанец В. А.* Исследование адсорбции гексилового спирта в процессе окисления микрокомпонентов каменного угля Донецкого бассейна. ДАН УССР, Киев, 1975, серия Б, № 10, с. 902—905.
20. *Васильева Л. М.* Метод ЭПР в исследовании углей. Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Новосибирск, 1973 (Институт катализа СО АН СССР).
21. *Власова Н. С.* Влияние кислородсодержащих групп на флотлируемость угля.— В кн.: Новые исследования в области обогащения мелких классов угля и руд. М., Наука, 1965.
22. *Власова Н. С., Классен В. И., Кушнерева В. Г.* Регулирование флотлируемости частиц угля изменением количества кислородсодержащих групп на их поверхности.— Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. Труды ИОТТ. Т. 1, вып. 2, 1972, с. 9—18.
23. *Власова Н. С., Кушнерева В. Г.* О режиме флотации труднообогащаемых углей ЦОФ «Тварчельская».— Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, т. III, вып. 3, 1974, с. 45—50.
24. *Власова Н. С.* О влиянии окисления при флотации легкообогащаемого угля полярными и аплярными соединениями.— Научные сообщения ИГД, М., Госгортехиздат, 1962, № 16, с. 43—51.
25. *Власова Н. С., Щеголева Е. Н.* Влияние ионного состава на устойчивость минеральной суспензии угля ЦОФ «Карагандинская».— Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, т. V, вып. 2, 1976, с. 73—80.
26. *Влияние надбавок спиртов на дисперсность эмульсии керосина, полученной в струйном эмульсификаторе/А. А. Байченко, Г. В. Иванов, В. Г. Каплин и др.* В кн.: Вопросы горного дела, Кемерово, 1974, с. 47—52.
27. *Влияние ПАВ на эмульгирование пенообразователей/В. И. Тюрникова, А. Е. Колчманова, В. И. Богомолов и др.*— В кн.: Переработка минерального сырья. М., Наука, 1976, с. 117—122.
28. *Влияние размеров пузырьков воздуха на минерализацию их частицами различной крупности/Б. С. Чертилин, В. Д. Самыгин, М. Я. Рыскин и др.*— В кн.: Разработка флотационных режимов и оптимальных условий флотационного обогащения руд цветных металлов. ЦНИИЦветмет, 1970, с. 50—52.
29. *Влияние сернистого натрия на флотацию шламов/В. И. Тюрникова, Б. И. Линева, Ю. Б. Рубинштейн и др.*— Научные сообщения Армнипроцветмета, Ереван, вып. 1—2, 1975, с. 22—24.
30. *Внедрение аэрации пульпы в цикле медно-свинцовой флотации на Золотушинской обогатительной фабрике/Л. Д. Посыпкин, В. В. Федоров, В. Г. Смородин и др.* Обогащение руд, 1971, № 1, с. 7—10.
31. *Волкова Э. В.* Закрепление минеральных частиц в поверхности пузырьков воздуха при флотации.— Журнал физической химии, т. XIV, вып. 5, 1940, с. 789—800.
32. *Вопросы теории и технологии флотации/О. С. Богданов, А. К. Поднек, Н. А. Янис и др.*— Труды ин-та Механообр, вып. 124, 1959, 392 с.
33. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975.
34. *Герасимова Н. М., Классен В. И., Власова Н. С.* О возможности повышения избирательности флотации углей с помощью органических реагентов-регуляторов.— Уголь, 1966, № 7, с. 64—68.
35. *Глазунов Л. А., Митрофанов С. И., Ратникова О. А.* Кислородный режим пульпы в процессе селективной флотации свинцово-медно-цинково-пиритной руды.— Цветные металлы, 1958, № 2, с. 1—6.
36. *Глазунов Л. А., Митрофанов С. И.* Устойчивость ионов-восстановителей в условиях флотации.— Обогащение руд цветных металлов. Сб. трудов Гинцветмета, 1959, № 16, с. 71—80.
37. *Глазунов Л. А.* Управление степенью окисления минералов — важнейший фактор повышения эффективности флотационного процесса.— Цветные металлы, 1974, № 4, с. 66—71.

38. Глембоцкий А. А., Дмитриева Г. М., Сорокин М. М. Аполярные реагенты и их действие при флотации. М., Наука, 1968.
39. Глембоцкий В. А., Заикин С. А. Кондиционирование флотационных пульп. М., Недра, 1975.
40. Глембоцкий В. А., Классен В. И. Флотация. М., Недра, 1973.
41. Глембоцкий В. А., Пиккат-Ордынский А. П. О скорости взаимодействия реагентов-собирателей с сульфидными минералами.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 100—103.
42. Глембоцкий В. А. Рациональные пути применения аполярных собирателей при флотации руд.— В кн.: Физико-химические основы действия аполярных собирателей при флотации руд и углей. М., Наука, 1965, с. 12—21.
43. Глембоцкий В. А. Способ интенсификации флотационного процесса и устройство для его осуществления. А. С. 83818 [СССР]. Опубл. в Б. И., 1964, № 19.
44. Глембоцкий В. А. Физико-химия флотационных процессов. М., Недра, 1972.
45. Голиков А. А., Зарукина И. В., Тюрникова В. И. О повышении качества баритовых концентратов на Кентауской фабрике.— Цветные металлы, 1977, № 8, с. 76—78.
46. Голиков А. А. О химизме взаимодействия сульфидрильных собирателей на поверхности сульфидных минералов.— Цветные металлы, 1964, № 5, с. 16—21.
47. Горенков Н. А., Филинова В. В., Кемаева Н. В. Влияние аэрации пульпы на флотацию медно-пирротиновой руды.— Цветные металлы, 1976, № 3, с. 71—73.
48. Гогитидзе Т. А. Изучение влияния некоторых факторов на флотиримость многозольных углей (на примере флотации кварцельских шламов). Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Тбилиси, 1954 (ИГД им. А. А. Скочинского).
49. Горловский С. И. Алкилсульфаты, алкилсульфонаты и алкиларилсульфонаты и перспективы их использования во флотационной практике.— Обогащение руд, 1956, № 3, с. 17—21.
50. Данчина А. А., Власова Н. С. Влияние жидкой фазы пульпы на флотацию угля в замкнутом водно-шламовом цикле.— Уголь, 1976, № 7, с. 65—68.
51. Данчина А. А., Власова Н. С., Полякова Т. Е. Накопление минеральных солей в оборотной воде на примере ЦОФ «Карагандинская».— Обогащение и брикетирование угля. ЦНИИУголь, 1975, № 8, с. 20—22.
52. Данчина А. А. Исследование влияния состава оборотной воды на флотацию карагандинских углей в условиях замыкания водно-шламового цикла. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук, М., 1977 (ИОТТ).
53. Демченко П. А., Думанский А. В. Влияние строения углеводородов на сольubilизацию их в растворе натриевых мыл предельных жирных кислот.— ДАН СССР, 1960, т. 134, № 2, с. 374—375.
54. Дерягин Б. В., Духин С. С. Теория движения минеральных частиц вблизи всплывающего пузырька воздуха в применении к флотации.— Изв. АН СССР. Сер. «Металлургия и топливо», 1959, № 1, с. 136—138.
55. Дерягин Б. В., Карасев Б. В., Зорин В. М. Об особом агрегатном состоянии жидкостей в слоях, пограничных с поверхностью тела. В кн.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Изд-во Киевского ун-та, 1954, с. 87—93.
56. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
57. Ельяшевич М. Г. Пути интенсификации флотационного обогащения угольной мелочи.— Кокс и химия, 1956, № 7, с. 12—17.
58. Емельянов Д. С., Назаренко В. Д., Кремер В. А. Регуляторы флотации каменных углей.— Изв. вузов, Горный журнал, 1960, № 12, с. 149—154.
59. Захваткин В. К., Баранов В. Ф. Опыт производства и эксплуатации флотационных машин с камерами большого объема в зарубежной практике обогащения руд.— Цветные металлы, 1975, № 7, с. 76—86.

60. *Зинич Л. М.* Исследование подготовки пульпы с целью интенсификации флотации. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук, 1977 (ИОТТ).
61. *Зинич Л. М., Тюрникова В. И., Никитина В. С.* Интенсификация флотации углей предварительной аэрацией пульпы.— *Кокс и химия*, 1977, № 2, с. 8—11.
62. *Иванов Г. В., Тюрникова В. И., Антипенко Л. А.* Влияние окиси этилена на собирательные свойства керосина при флотации угольных шламов.— В кн.: Обогащение и использование угля. Научные труды КузНИИУглеобогащения, вып. IX, 1976, с. 93—103.
63. *Ингибиторы для борьбы с окислением и самовозгоранием ископаемых углей/А. И. Хрисанфова, А. К. Шубников, А. И. Захаров и др. М., Изд-во АН СССР, 1959.*
64. *Испытание пенного сепаратора с глубокой камерой при флотации фосфатных руд/Ю. П. Уваров, Р. И. Гуревич, А. И. Коротков и др.— Химическая технология, 1975, № 11, с. 53—54.*
65. *Каковский И. А., Арашкевич В. М.* О механизме взаимодействия ксантогенатов с сульфидными минералами.— *Цветные металлы*, 1963, № 6, с. 10—18.
66. *Калачева Р. И.* Исследование действия регуляторов флотации в целях разработки оптимальных режимов обогащения угольной мелочи. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Алма-Ата, 1971.
67. *Калачева Р. И., Пузанкова Н. В.* Окисление сернистого натрия в присутствии угольных и породных частиц.— Обогащение неметаллических полезных ископаемых. Свердловский горный институт, вып. 1, 1974, с. 24—27.
68. *Карлина Т. В., Ельяшевич М. Г., Круглицкий Н. И.* Об особенностях шламов углей, добываемых гидравлическим способом.— Обогащение полезных ископаемых. Киев, Техника, 1972, № 10, с. 13—17.
69. *Карлина Т. В., Круглицкий Н. И., Ельяшевич М. Г.* О механизме взаимодействия реагентов-регуляторов с поверхностью углей и пород при флотации.— *Кокс и химия*, 1971, № 6, с. 10—13.
70. *Карпова И. И.* К вопросу флотации многосернистых углей.— Научные труды по обогащению и брикетированию углей. ВНИИУглеобогащение, М., Углетехиздат, вып. 1, 1958, с. 43—49.
71. *Касаточкин В. И.* Структура и свойства одновалентной перекисной группы. ДАН СССР, 1945, т. XI, № 3, с. 199—202.
72. *Классен В. И.* Вопросы теории аэрации и флотации. М., Госхимиздат, 1949.
73. *Классен В. И., Ковачев К. П.* К механизму действия неорганических электролитов при флотации природно-гидрофобных минералов. ДАН СССР, 1959, т. 129, № 6, с. 1356—1361.
74. *Классен В. И., Лясковский Я. Т.* О влиянии неорганических солей на полный скачок потенциала на границе антрацит—водный раствор. ДАН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 857—859.
75. *Классен В. И., Мокроусов В. А.* Введение в теорию флотации. М., ГОНТИ, 1959.
76. *Классен В. И., Плаксин И. Н.* О механизме действия некоторых реагентов и аэрация пульпы при флотации каменных углей.— *Изв. АН СССР, ОТН*, 1954, № 3, с. 62—71.
77. *Классен В. И., Тихонов С. А.* Влияние олеата натрия на флотационные свойства пузырьков воздуха.— *Цветные металлы*, 1960, № 10, с. 4—8.
78. *Классен В. И.* Флотация жирными кислотами при пониженной температуре пульпы.— *Изв. АН СССР*, 1957, № 5, с. 82—89.
79. *Классен В. И.* Флотация олеатом натрия при пониженных температурах пульпы.— *Цветные металлы*, 1958, № 4, с. 71—73.
80. *Классен В. И.* Флотация углей. М., ГНТИ, 1963.
81. *Коворова В. В.* Совершенствование технологии флотации углей регулированием ионного состава пульпы. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., 1975 (ИОТТ).

82. Коворова В. В., Тюрникова В. И., Никитина В. С. Влияние ионного состава пульпы на флотацию угля.— Обогащение и брикетирование угля. ЦНИИУголь, 1975, № 2, с. 12—14.

83. Коворова В. В., Тюрникова В. И., Никитина В. С. Влияние солей жесткости на технологию флотации угольного шлама.— Кокс и химия, 1976, № 6, с. 6—8.

84. Ковачев К., Ванев А. Эмульгирование реагентов при флотации углей.— «Въглища», 1964, № 5, (13), с. 28—32.

85. Коллоидные поверхностно-активные вещества/К. Шинода, Т. Нокатава, Б. Тамамуш и др. М., Мир, 1966.

86. Колонная флотационная машина/Авт. изобрет. С. И. Митрофанов, М. Я. Рыскин, Б. С. Чертили и др. А. С. 297396 [СССР]. Оpubл. в Б. И., 1971, № 10.

87. Компанец В. А. Физико-химические исследования процесса твердофазного окисления каменных углей Донского бассейна молекулярным кислородом. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Донецк, 1971 (ДПИ).

88. Коновалова Т. Ф. Исследование влияния размера угольных частиц на адсорбцию аполярных собирателей.— Обогащение полезных ископаемых. Респ. межвед. науч.-техн. сборник, Киев, Техника, 1972, № 10, с. 17—20.

89. Коновалова Т. Ф. Кинетика поглощения аполярных реагентов углями.— Обогащение неметаллических полезных ископаемых. Межвузовский научный тематический сборник, СГИ, Свердловск, вып. 1, 1974, с. 28—31.

90. К оценке активности аполярных реагентов.— Обогащение неметаллических полезных ископаемых/Авт. В. В. Ворончихина, Е. В. Гаврилова, З. И. Глазунова и др. Межвузовский научный тематический сборник. Свердловск, СГИ, вып. 1, 1974, с. 15—19.

91. Кузькин А. С., Чаплыгин А. Н. Медные фабрики Югославии «Бор» и «Майданек».— Цветные металлы 1976, № 3, с. 73—77.

92. Куколев Я. Б. Исследование технологических свойств окисленных углеводородов при флотации углей. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Свердловск, 1971 (СГИ).

93. Кучер Р. В., Компанец В. А., Шевчук И. П. О методике определения перекисных групп в ископаемых углях.— Химия твердого топлива, 1970, № 6, с. 3—7.

94. Леви С. М., Смирнов О. К. Связь между строением поверхностно-активных веществ и их адсорбционными свойствами.— Коллоидный журнал, т. XXII, вып. 3, 1960, с. 315—321.

95. Леонов С. Б., Комогорцев Б. В. Водные растворы бутилового ксантогената калия, диксантогена и их взаимодействие с сульфидными минералами. Иркутск. Восточно-Сибирское книжное издательство, 1969.

96. Линева Б. И. Исследование действия сернистого натрия при флотации труднообогащаемых углей. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., 1976.

97. Ляковский Я. Т., Классен В. И. К теории действия неорганических электролитов при «соляной» флотации углей.— Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1963, № 3, с. 184—188.

98. Майер Э. В., Шранц Г. Флотация. М.—Л., Цветметиздат, 1933.

99. Максимов И. И., Хайнман В. Я. Механизм влияния продольного перемешивания пульпы на время флотации.— Обогащение руд, 1965, № 3, с. 24—27.

100. Малиновский М. С. Окиси олефинов. Горький. Изд-во Горьковского гос. университета. 1950.

101. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М., Госхимиздат, 1961.

102. Малыгин Б. В. Исследование дисперсности оксигидрильных реагентов в воде повышенной жесткости и диспергирование polyvalентных мыл мощными веществами при флотации руд.— Изв. вузов, Горный журнал, 1971, № 2, с. 177—181.

103. Маркина З. Н., Гракова Т. С. Солюбилизация олеофильных алифатических спиртов в водных дисперсиях мицеллообразующих ПАВ.— В кн.: Фи-

зико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент, ФАН, 1977, с. 173—187.

104. *Маркина З. И.* О гидрофобных взаимодействиях в водных растворах поверхностно-активных веществ. Успехи коллоидной химии. М., Наука, 1973, с. 239—248.

105. *Мелик-Гайказян В. И., Байченко А. А., Ворончихина В. В.* К установлению параметров, характеризующих флотоактивность реагентов масел.— Кокс и химия, 1962, № 8, с. 13—16.

106. *Мелик-Гайказян В. И., Ворончихина В. В.* О механизме закрепления эмульсированных аполиярных реагентов на угольных частицах при флотации.— Кокс и химия, 1967, № 10, с. 7—10.

107. *Мелик-Гайказян В. И.* О механизме действия аполиярных реагентов при пенной флотации.— Обогащение руд, 1970, № 3, с. 38—43.

108. *Мелик-Гайказян В. И., Плаксин И. Н., Ворончихина В. В.* К механизму действия аполиярных собирателей и некоторых поверхностно-активных веществ при пенной флотации. ДАН СССР, 1967, т. 173, № 4, с. 883—886.

109. *Мещераков И. Ф.* Новые конструкции флотационных машин и опыт их применения.— Обзорная информация, сер. «Горно-химическая промышленность». М., НИИТЭХИМ, 1977.

110. *Миллер Э. В., Левицкий Л. Д.* Измерение малых относительных изменений электропроводности жидкостей.— В кн.: Применение новых физических и физико-химических воздействий на пульпу при обогащении полезных ископаемых. М., Наука, 1967, с. 28—32.

111. *Митрофанов С. И.* О выборе размера флотационных камер.— Цветные металлы, 1976, № 7, с. 72—76.

112. *Митрофанов С. И.* Селективная флотация. М., Недра, 1967.

113. *Моор В. А., Семенчук А. Д.* Промышленные испытания акустического аппарата подготовки пульпы (ААПП) перед флотацией.— Обогащение и брикетирование угля, 1975, № 8, с. 9—11.

114. *Назаренко В. М., Емельянов Д. С., Кремер В. А.* Регуляторы флотации каменных углей.— Научные труды УкрНИИУгلسобогащение. М., 1963, т. II, с. 161—174.

115. *Назаренко В. М., Могилевская Е. Е., Шантер Ю. А.* К вопросу о связи между электрокинетическим потенциалом и флотацией углей.— Техника и технология обогащения углей. М., Недра, 1971, т. 7, с. 195—206.

116. *Назаренко В. М., Шантер Ю. А., Могилевская Е. Е.* Критерии выбора реагента-собирателя.— Обогащение и брикетирование угля, 1970, № 5, с. 14.

117. *Назаренко В. М., Шербенко В. П.* Аппарат АКП-1600 для кондиционирования пульпы перед флотацией.— Обогащение и брикетирование угля, ЦНИЭИУголь. 1976, № 9, с. 10—12.

118. *Насекин В. А.* Изучение условий селекции сульфидных полиметаллических руд в присутствии сернистого натрия. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., 1971 (ИОТТ).

119. *Насекин В. А., Тюрникова В. И.* Влияние окиси этилена на поверхностное натяжение воды. Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. Труды ИОТТ, т. III, вып. 1, 1973, с. 76—80.

120. *Наумов М. Е.* К вопросу выбора геометрических размеров флотационных аппаратов. Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. Труды ИОТТ, т. V, вып. 1, 1976, с. 56—61.

121. *Наумов М. Е.* К вопросу определения некоторых параметров вертикальной пневматической флотационной машины.— Сб. трудов молодых ученых. ИОТТ, М., вып. II, 1972, с. 36—38.

122. *Наумов М. Е.* Применение мощных средств при флотации углей.— Кокс и химия, 1978, № 11, с. 9—11.

123. *Никольская Н. И., Губаревич Г. П., Козлова Г. А.* Изучение возможности получения флотационных реагентов электрохимическим окислением технических нефтепродуктов.— Обогащение руд, Иркутск, вып. 4, 1976, с. 223—229.

124. *Новый* реагент для флотации сульфидных полиметаллических руд/ В. И. Тюрникова, Ю. Б. Рубинштейн, В. А. Насекин и др.— Азербайджанский химический журнал, 1971, № 4, с. 144—147.

125. *Новая* высокопроизводительная флотационная машина с выносными горизонтальными аэраторами/В. С. Никитина, В. И. Тюрникова, Б. Я. Лившиц и др.— Кокс и химия, 1977, № 8, с. 36—41.

126. *О влиянии* химического состава реагентов, применяемых при флотации угля, на активность их действия/К. А. Белов, О. Б. Волкова, М. И. Максимова и др.— Кокс и химия, 1962, № 8, с. 8—12.

127. *Окись* этилена/П. В. Зимаков, О. Н. Дымент, Н. А. Богословский и др. М., Химия, 1967.

128. *О предварительной* аэрации пульпы при селективной флотации руд/ Е. А. Вершинин, Е. М. Кошков, И. А. Каковский и др.— В кн.: Материалы научно-технического совещания. Комплексное использование сырьевых ресурсов предприятий цветной металлургии. Ереван, Айастан, 1977, с. 148—159.

129. *Определение* адсорбции серосодержащих реагентов на поверхности минералов/М. Е. Наумов, В. И. Тюрникова, Б. И. Ливнев и др.— Западская лаборатория, 1978, № 9, с. 1111—1113.

130. *О причинах* различия в диспергирующем действии аполярных реагентов/М. В. Циперович, Я. Б. Куколев, Б. Т. Калакуцкий и др.— Кокс и химия, 1970, № 7, с. 4—7.

131. *О промышленной* флотации медно-молибденовых руд с применением окиси этилена в коллективном цикле/В. И. Тюрникова, Л. С. Хачатрян, М. Е. Наумов и др. Арминпроцветмет, Научные сообщения, вып. 1—2, 1975, с. 19—21.

132. *Опыт* исследования действия собирателя на угольные зерна методом ЭПР/Г. С. Бергер, В. Д. Евтеева, Л. М. Киселева и др.— Уголь, 1967, № 5, с. 69—70.

133. *Основы* теории и практика применения флотационных реагентов/ С. В. Дуденков, Л. Я. Шубов, Л. А. Глазунов и др. М., Недра, 1969.

134. *О соотношении* размеров воздушных пузырьков и минеральных частиц при флотации/В. И. Тюрникова, М. Е. Наумов, В. М. Богомолов и др.— Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. Труды ИОТТ, т. V, вып. 1, 1976, с. 67—71.

135. *Оффенгенден* М. Е. О влиянии некоторых реагентов-регуляторов на процесс флотации каменноугольной мелочи.— В кн.: Флотация углей. Углетехиздат, 1954.

136. *Патент* ПНР, № 61874, кл. 1 с, 7/с.1.

137. *Петухов В. Н., Авдеенко В. П.* Изыскание новых собирателей для флотации углей.— Сб. научных трудов Магнитогорского горно-металлургического института, вып. 142, 1974, с. 67—71.

138. *Пиккат-Ордынский Г. А., Острый В. А.* Технология флотационного обогащения углей. М., Недра, 1972.

139. *Плаксин И. Н., Барский Л. А., Тюрникова В. И.* Повышение эффективности действия оксигидрильных собирателей при флотации.— Изв. вузов АН СССР, ОТН, Металлургия и топлива, 1961, № 1, с. 152—159.

140. *Плаксин И. Н., Бессонов С. В.* Роль газов во флотационных реакциях.— Труды II Международного конгресса по поверхностной активности. Обогащение полезных ископаемых. Избранные труды И. Н. Плаксина. М., Наука, 1970, с. 57—62.

141. *Плаксин И. Н., Бессонов С. В., Тюрникова В. И.* К механизму взаимодействия ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов.— ДАН СССР, 1955, т. 102, № 2, с. 321—327.

142. *Плаксин И. Н.* Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационных процессах.— Изв. АН СССР, ОТН, 1950, т. 12, с. 1827.

143. *Плаксин И. Н., Гозитидзе Т. А.* О влиянии окисленности поверхности некоторых каменных углей на их флотирруемость. Обогащение полезных ископаемых. Избранные труды И. Н. Плаксина. М., Наука, 1970, с. 177—181.

144. Плаксин И. Н., Тюрникова В. И., Барский Л. А. Исследование влияния реагентов-диспергаторов на гидролиз олеата натрия. ДАН СССР, 1961, т. 139, № 3, с. 669—672.

145. Плаксин И. Н., Тюрникова В. И. О неравномерности распределения реагента при флотации сульфидов.— ДАН СССР, 1958, т. 120, № 1, с. 155—157.

146. Плаксин И. Н., Чаплыгина Е. М. Флотационное обогащение несulfидных минералов с применением газов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

147. Плескачевская А. А., Харитоновна Ж. Д., Баранов Л. А. Применение эмульсионного метода для определения керосина в отходах флотации угле-обогатительных фабрик.— Обогащение и использование угля. Научные труды КузНИИУглеобогатения, 1976, вып. IX, с. 118—124.

148. Повышение эффективности действия аполиарных реагентов при флотации/К. А. Погасян, А. Л. Саградян, Р. Ш. Шафеев и др. Всесоюзная научно-техническая конференция молодых специалистов по проблеме обогащения и окискования полезных ископаемых. Л., Механобр, 1974, с. 43—45.

149. Погасян К. А. Исследование эффективности электрохимически модифицированного керосина при флотации (на примере медно-молибденовых руд Каджаранского месторождения). Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Ереван, 1975 (ИОТТ).

150. Подготовка угольных пульп к флотации/Б. И. Меннович, Н. М. Аспис, И. И. Кейтельгиссер и др.— Кокс и химия, 1974, № 2, с. 12—14.

151. Получение реагента для флотации углей на основе окисления керосина/Я. Б. Куколев, Б. Т. Калакуцкий, А. Ф. Сорокин и др.— Кокс и химия, 1977, № 5, с. 10—14.

152. Практика применения флотационных машин большого объема на обогатительных фабриках Канады/Н. Д. Поспелов, В. А. Бочаров, М. А. Беляев и др.— Цветные металлы, 1977, № 4, с. 71—77.

153. Применение ионообменных смол для изучения ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы/И. Н. Плаксин, Б. Н. Ласкорин, А. М. Околович и др.— В кн.: Интенсификация флотационного процесса. М., Наука, 1964, с. 9—17.

154. Применение противочотных флотационных машин/М. Е. Наумов, В. М. Богомолов, Б. И. Линева и др. ЦНИЭИУголь.— Обогащение и брикетирование угля, 1978, № 10, с. 11—12.

155. Применение флотационных противочотных пневматических машин на Кадамджайской фабрике/В. М. Узлов, В. И. Тюрникова, Ю. Б. Рубинштейн и др. ЦНИИИ.— Цветная металлургия, 1973, № 5, с. 19—21.

156. Промышленные испытания нового реагентного режима для селективной флотации сульфидных полиметаллических руд/В. И. Тюрникова, В. А. Насекин, С. И. Черных и др.— В кн.: Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, т. I, вып. 2, 1971, с. 136—141.

157. Разработка и внедрение технологии флотации в колонных флотационных машинах/И. Н. Карпова, Н. И. Тетерина, Л. И. Долгорукова и др.— В кн.: Механизация добычи и технологии переработки силикатных руд Верхнекамского месторождения. Пермь, 1977, с. 76—82.

158. Разработка конструкций флотомашин с большим объемом камер/А. Я. Иваненко, Л. Я. Шестаков, В. С. Лучков и др.— Цветные металлы, 1976, № 4, с. 80—82.

159. Ребиндер П. А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ.— Успехи коллоидной химии. М., Наука, 1973, с. 9—29.

160. Ребиндер П. А. К теории эмульсий.— Коллоидный журнал, 1946, № 3, с. 363—371.

161. Ребиндер П. А. Современные проблемы коллоидной химии.— Коллоидный журнал, 1958, т. XX, № 5, с. 528—538.

162. Ребиндер П. А. Эмульсии, их теория и технические применения. Вступительная статья к книге В. Клейтона. Эмульсии, М., Изд-во ИЛ, 1950.

163. Регенерация оборотной воды ЦОФ «Шолоховская» в вертикальной противочотной флотационной машине/В. М. Богомолов, И. Н. Дымко,

Б. И. Линева и др. Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. Труды ИОТТ, 1974, т. III, вып. 3, с. 41—45.

164. *Рентгенорадиометрический метод определения содержания серы в углях и его промышленное испытание*/Ю. Н. Виташинский, П. И. Грабов, Г. А. Иващенко и др. Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, 1974, т. III, вып. 3, с. 10—13.

165. *Рожкова Е. Е., Могилевская Е. Е., Шантер Ю. А.* К вопросу о влиянии химического состава аполлярных реагентов на их флотационную активность. Техника и технология обогащения углей. Научные труды УкрНИИУглекобогащения, 1971, т. VII, с. 139—155.

166. *Рубан В. А., Жандосова М. Р.* Применение неорганических солей в качестве реагентов при флотации мелочи карагандинских углей. Обогащение неметаллических полезных ископаемых. Свердловский горный институт, 1974, вып. 1, с. 139—141.

167. *Рыков К. Е.* Влияние органических добавок на собирательные свойства аминов.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1974, № 4, с. 12—15.

168. *Синельникова Л. Н.* Новые флотационные машины за рубежом. Обзорная информация. М., ЦНИИИ, 1975.

169. *Синельникова Л. Н.* Практика эксплуатации крупных флотомашин на обогатительных фабриках Канады. ЦНИИИ, Цветная металлургия, 1975, № 6, с. 34—35.

170. *Сквирский Л. Я., Майофис А. Д., Абрамзон А. А.* Пенообразующие свойства поверхностно-активных веществ и строение адсорбционного слоя.— В кн.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент, ФАН, УзССР, 1977, с. 187—201.

171. *Способ флотации полиметаллических сульфидных руд*/Авт. изобрет. В. И. Классен, Ю. Б. Рубинштейн, В. И. Тюрникова и др. А. С. 328659 [СССР]. Оpubл. в Б. И., 1972, № 8.

172. *Стрельцин Г. С.* Гидрофобизирующее действие неорганических электролитов на природно-гидрофильные минералы.— Труды научно-технической конференции института Механообр. Л., т. I, 1968, с. 171—182.

173. *Таубман А. Б., Янова Л. П.* О некоторых особенностях механизма действия неполярных флотореагентов при флотации каменных углей.— Коллоидный журнал, 1962, т. XXIV, № 1, с. 85—91.

174. *Тетерина Н. В., Гуревич Р. И., Зайнуллина А. Ш.* Результаты испытаний вертикальной пневматической машины.— Труды Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-та галургии, Л., 1972, вып. 57, с. 49—54.

175. *Тищенко К. И., Дологова И. А., Литовка В. Г.* О промышленном внедрении машины института Госгорхимпроект на марганцевых обогатительных фабриках.— Обогащение руд, 1972, № 2, с. 39—40.

176. *Тюрникова В. И., Линева Б. И.* Повышение эффективности флотации труднообогатимых углей.— Обогащение и брикетирование угля. ЦНИИУголь, 1976, № 11, с. 3—4.

177. *Тюрникова В. И., Линева Б. И., Рубинштейн Ю. Б.* Влияние сернистого натрия на флотацию граничных классов крупности (на примере ливанского антрацита). Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых.— Труды ИОТТ, т. V, вып. 2, 1976, с. 67—69.

178. *Тюрникова В. И., Насекин В. А.* Флотационные свойства окиси этилена.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1971, № 4, с. 3—6.

179. *Тюрникова В. И., Наумов М. Е., Богомолов В. М.* Исследование и разработка схемы и режима флотации шламов ОФ № 38 шахты им. 50-летия Октябрьской революции и ЦОФ «Карагандинская». Обогащение и брикетирование угля, ЦНИИУголь, № 1, 1978, с. 4.

180. *Тюрникова В. И., Наумов М. Е., Богомолов В. М.* Исследование технологии флотационного процесса при введении поверхностно-активных веществ в пенообразователи.— В кн.: Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, т. VI, вып. 2, 1978.

181. *Тюрникова В. И., Наумов М. Е., Рубинштейн Ю. Б.* Некоторые особенности процесса минерализации в вертикальной пневматической противно-

точной флотационной машине (ФППМ).— В кн.: Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, т. III, вып. 1, 1973, с. 68—76.

182. *Тюрникова В. И., Шикитина В. С., Коворова В. В.* Влияние нонного состава пульпы на процесс флотации.— В кн.: Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, т. VI, вып. 1, 1977, с. 47—52.

183. *Тюрникова В. И.* Повышение эффективности действия собирателей при флотации руд. М., Недра, 1971.

184. *Тюрникова В. И., Рубинштейн Ю. Б., Дымко И. Н.* Создание новых конструкций противотоковых пневматических флотомашин. ЦНИИИ,— Цветная металлургия, 1975, № 21, с. 30—32.

185. *Тюрникова В. И., Рубинштейн Ю. Б., Наумов М. Е.* Изучение аэрационных характеристик пневматических флотационных противотоковых машин (ФППМ).— В кн.: Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. Труды ИОТТ, 1977, т. VI, вып. 1, с. 35—41.

186. *Тюрникова В. И., Хачатрян Л. С., Наумов М. Е.* О возможности совершенствования технологии флотационного обогащения медно-молибденовых руд Армении.— Промышленность Армении, 1975, № 1, с. 44—49.

187. *Тюрникова В. И., Хачатрян Л. С.* Окисление бутилового ксантогената окисью этилена. Арминпроцветмет.— Научные сообщения, вып. 4, 1973, с. 12—14.

188. *Тюрникова В. И., Хачатрян Л. С.* Флотация медно-молибденовой руды в присутствии окиси этилена.— Промышленность Армении, 1974, № 5, с. 37—41.

189. *Устройство для контактирования флотационной пульпы А. С. 457493 [СССР].* Оpubл. в Б. И., 1975, № 3.

190. *Устройство для контактирования флотационной пульпы с реагентами/Авт. изобрет. В. Г. Литовка, И. А. Долотова, С. Н. Журавлева и др. А. С. 478611 [СССР].* Оpubл. в Б. И., 1975, № 28.

191. *Флотационный реагент на основе окисления технических флотационных продуктов/Я. Б. Куколев, Б. Т. Калакуцкий, А. Ф. Сорокин и др.—* Кокс и химия, 1974, № 6, с. 5—8.

192. *Халин А. Г.* Контактные импеллерные чаны для рудных пульп. Усовершенствование технологии обезвоживания и классификации продуктов обогащения. Сборник информационных материалов. М., ЦНИИИ, 1969, с. 46—48.

193. *Харитонов Г. В.* Влияние отдельных структурных элементов на свойства углей. Фрунзе, АН КиргССР, 1960.

194. *Харламов В. С.* О возможных причинах, вызывающих флотацию минералов электrolитами.— Обогащение руд, 1957, № 2, с. 25—30.

195. *Хачатрян Л. С.* Исследование действия окиси этилена при флотации медно-молибденовых руд (на примере руд месторождений Армянской ССР). Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук Ереван, 1974 (ИОТТ).

196. *Циперович М. В., Сорокин А. Ф.* О выборе реагентов для флотации угля.— Обогащение и брикетирование угля, 1963, № 6, с. 5—8.

197. *Циперович М. В.* Флотационное обогащение как метод улучшения петрографического состава углей.— В кн.: Исследование свойств каменных углей восточных районов СССР. М., Металлургиздат, 1957, с. 73—79.

198. *Цурек Ф.* Перспективы развития флотационного оборудования.— Руду, 1976, № 8, с. 225—228. Экспресс-информация. Обогащение полезных ископаемых, 1977, № 7, с. 1—5.

199. *Черных С. И.* О пневматической флотомашине колонного типа (объем камер 10 и 40 м³).— Цветные металлы, 1976, № 8, с. 75—78.

200. *Черных С. И., Тюрникова В. И., Азим-Заде М. И.* О повышении извлечения золота и серебра при обогащении полиметаллических руд Агдаринского месторождения. АзНИИНТИТЭИ, Баку, 1974, № 3, с. 18—21.

201. *Чинникова А. В., Маркина З. Н., Ребиндер П. А.* Влияние добавок солюбилизованных углеводородов на реологические свойства водных растворов олеата натрия при различных температурах.— Коллоидный журнал, 1968, 30, с. 782—787.

202. *Чинникова А. В., Маркина З. Н., Ребиндер П. А.* Влияние температуры и солюбилизации углеводородов на средние мицеллярные веса в водных растворах олеата натрия.— Коллоидный журнал, 1970, 32, с. 288—292.

203. Чистяков Б. Е., Лейников Н. А. Флотационные свойства высокомолекулярных алкилсульфонатов. Л., Наука, 1972.
204. Чуянов Г. Г. Изучение влияния солевой среды на флотлируемость угольных шламов.— В кн.: Обогащение неметаллических полезных ископаемых. Свердловский горный институт, 1974, вып. 1, с. 143—145.
205. Щеголева Е. Н., Власова Н. С., Чепасова Т. П. Влияние неорганических реагентов-регуляторов на флотацию шлама ЦОФ «Карагандинская». Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. М., Недра, т. VI, вып. I, 1977, с. 42—47.
206. Щеголева Е. Н. Исследование действия реагентов-регуляторов при флотации высокоглинистых шламов. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., ИОТТ, 1977.
207. Эйгелес М. А., Кузнецов В. П. Некоторые данные об окислении продуктов износа при мокром измельчении.— Колыма, 1962, № 5, с. 46—51.
208. Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. М., Металлургиздат, 1950.
209. Эттингер И. Л. Сорбция азота каменными углями.— Изв. АН СССР, ОТН, 1949, № 11, с. 1341—1349.
210. Эттингер И. Л. Сорбция углекислого газа ископаемыми углями.— Изв. АН СССР, ОТН, 1950, № 5, с. 721—728.
211. Boulin P., Tremblay R. Britische Patent-haft N 970841.
212. Boulin P., Tremblay R. Canada Patent N 680576, N 680654.
213. Boulin P., Wheeler D. A. Flotation column due for mill scala tests in Canada. Engineering and Mining J. 1965, v. 166, N 1, p. 23—27.
214. Dedek F. Das Anhaften der Luftblasen an der Oberfläche des Feststoffes bei der Flotation. Gluckauf—Forschungshafte, 1969, 30, N 4, p. 203—209.
215. Die Aufbereitungs- und Verfahrungs—Technik auf Schema. 1967. „Aufbereitungs—Technik“, 1967, 9, s. 484—507.
216. Engineering and Mining Journal, 1975, N 6, p. 1108.
217. Mathein C. J. Comparison of flotation column with conventional flotation for concentration of a molybdenum ore. Can. Mining and Met. Bull. 1972, 65, N 721, p. 68—73.
218. Narasimhan R. S., Rao S. B., Chowdhury C. S. Column flotation improves graphite recovery. Engineering and Mining, J., 1972, 173, N 5, p. 153.
219. Nehmethy G., Schera H. S. Cheme, Phys, 36, 3882 (1932), J. Chema Phys., 66, 1973 (1962).
220. OK-16 Flotationszelle der Outokumpu Oy. Aufbereitungs—Technik, 1974, N 9, s. 626—627.
221. Revue de L'Industrie Minerale, 1970, N 3, p. 170—197.
222. Schaum J. H., Siedler P., Wagner F. Kolloid Leitschrift, 1932, 58, s. 341.
223. Spira P., Roseblum T. Oxyden demand of flotation pulps. Canadian Mining Journal. 1974, N 6, p. 40—42.
224. Sutherland R. L. Kinetics of flotation process. J. of Physical Colloid Chemistry, 1948, v. 52, N 2, p. 380—411.
225. Szula J., Gubuynowicz L., Stromich T. Bananieprocesu utleniania naminych pouretzem w hmierkowanych temperaturach. „Koks Smoła-Gas“, 1967, t. 12, s. 45—49.
226. Wheeler D. A. Big flotation column mill tested. Engineering and Mining J., 1966, 167, N 11, p. 112.
227. Whelan P. F., Brown D. J. Particle-Bubble Attachment in Froth Flotation. Bull. Inst. Min. Met., 1956, N 591, 593.
228. Zesz. nauk AGH. 1972, N 362, p. 43—50.

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Активация флотации газами	5
1.1. Предварительная аэрация пульпы при флотации руд	5
1.2. Газовое кондиционирование угольных пульп	16
Глава 2. Интенсификация флотации углей реагентами-регуляторами	25
2.1. Влияние ионного состава жидкой фазы угольных пульп на флотацию	25
2.2. Органические реагенты-регуляторы	40
2.3. Действие сернистого натрия при флотации углей	43
2.4. Повышение избирательности флотации угля жидким стеклом	59
Глава 3. Влияние формы нахождения реагентов в пульпе на их флотационную активность	67
3.1. Водные растворы флотационных реагентов	67
3.2. Коллоидно-дисперсное состояние мицеллообразующих собирателей в присутствии ПАВ	79
3.3. Влияние ПАВ на эффективность действия пенообразователей при флотации углей	92
Глава 4. Использование окисей олефинов для улучшения флотации полезных ископаемых	101
4.1. Физико-химическая характеристика окисей олефинов	101
4.2. Гидрофобизация поверхности минералов в присутствии окисей олефинов	108
4.3. Флотация медно-молибденовых руд сочетанием ксантогената и окиси этилена	115
4.4. Флотация полиметаллических сульфидных руд в присутствии окиси этилена	121
4.5. Повышение эффективности действия аполярных собирателей при флотации угля	133
Глава 5. Современные тенденции совершенствования флотационного оборудования	164
5.1. Аппараты подготовки пульпы	164
5.2. Флотационные машины	179
5.2.1. Об эффективности флотации в крупногабаритных флотационных машинах	179
5.2.2. О флотационных возможностях пневматических противоточных флотационных аппаратов	194
Список литературы	213



