© В.И. Мелик-Гайказян,
Н.П. Емельянова, 2008

УДК 622.765

В.И. Мелик-Гайказян, Н.П. Емельянова

КОНКУРИРУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В РАБОТАХ ПО ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ПОДБОРА РЕАГЕНТОВ

(Часть 2. Начало в* № 5 2008 г. с. 358*)

Семинар № 25

3.6.

Свойства тонких слоев жидкости и их роль в закреплении частиц на пузырьках (1938 г.)

Тонкие слои жидкости являются тем «клеем», который удерживает частицы на пузырьках. Происходит это потому, что слои жидкости определенной толщины обладают бóльшим запасом свободной энергии, чем более толстые и более тонкие. Поясним это следующими примерами.

♦ Весьма ***просто*** оторвать одну сухую плоскую гладкую пластинку от другой и довольно ***трудно***, если между пластинками имеется тонкий слой жидкости (рис. 11, *а*), поскольку отрыву пластинки неизбежно предшествует утолщение этой прослойки, что требует совершения определенной работы.

♦ Линзочки жира на поверхности воды находятся в равновесии с тонким слоем того же жира, невидимого глазу на остальной поверхности воды. Такое происходит по причине того, что слой промежуточной толщины обладает бóльшим запасом свободной энергии и потому, если он даже и возникнет, то тут же распадется на слой более ***толстый*** в виде линзочек и более ***тонкий*** в виде пленки на остальной поверхности воды (рис. 11, *б*).

♦ Обнаруженная в опытах п. 3.2 (рис. 5) ***тонкая*** прослойка жидкости между пузырьком и поверхностью ртути, на котором он сидит, находится в равновесии с прилегающим к пузырьку объемом жидкости. Краевой угол у периметра контакта пузырька характеризует этот скачкообразный переход от ***тонкой*** пленки к соседствующему с ней слою жидкости макроскопической ***толщины*** (рис. 11, *в*). Попытка оторвать пузырек от ртути (подложки или частицы) встретит противодействие, поскольку отрыву пузырька должно предшествовать утолщение прослойки, а это требует совершения работы.

Объяснение приведенным выше примерам и установление свойств тонких слоев жидкости было сделано в 1938 г. А.Н.Фрумкиным термодинамическим путем [29]. Ниже рассматривается только качественная сторона этого вопроса.

Пусть на горизонтальную, гладкую и неограниченную поверхность A с поверхностным натяжением σ_A наносится капля жидкости B с поверхностным натяжением σ_B. Обозначим пограничное натяжение между фазами A и B через σ_{AB}. Рассмотрим два случая.

1. Случай полного смачивания поверхности А жидкостью В, когда ме-

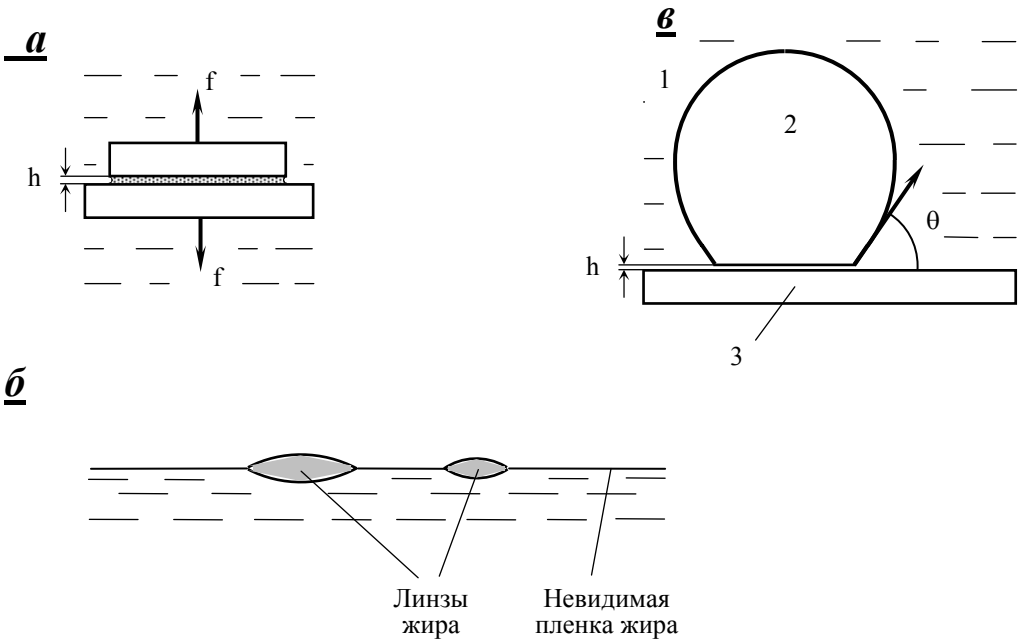

Рис. 11. Схемы, иллюстрирующие примеры проявления особых свойств тонких слоев жидкости: ***а*** – трудность отрыва одной пластинки от другой, если между ними имеется прослойка жидкости; ***б*** – линзочки жира на поверхности воды и находящаяся в равновесии с ним невидимая тонкая пленка того же жира; ***в*** – прослойка жидкости под пузырьком, удерживающая его на подложке и находящаяся в равновесии со слоем жидкости макроскопической толщины

жду значениями σ_A , σ_B и σ_{AB} действует неравенство

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{AB} . \qquad (13)$$

Допустим, что первая и последующие капли B, нанесенные на поверхность A, снижая величину σ_A , не нарушат, однако, неравенства (13) и потому полностью растекутся по поверхности A , утолщая на ней пленку из B . Этот процесс иллюстрируется участком nm кривой $\sigma(s)$ на рис. 12, *а*, где s - площадь, приходящаяся на 1 моль вещества B на поверхности A , т.е., чем меньше s, тем толще пленка B, и наоборот.

Такое выражение толщины пленки имеет глубокий смысл, поскольку при этом площадь под кривой $\sigma(s)$ представляет работу и может быть применено правило Д.К.Максвелла для проведения альтернативной кривой между двумя точками на графике (рис. 12, *г*).

σ - это поначалу поверхностное натяжение σ_A, но с ростом толщины пленки B на A оно переходит в поверхностную энергию пленки, имеющей две поверхности (как у всех пленок) с поверхностным натяжением σ_B и σ_{AB} . Такое произойдет в точке m , когда толщина пленки превысит радиус r действия поверхностных сил, исходящих от поверхности A (рис. 12, *б*)

$$\sigma_m = \sigma_B + \sigma_{AB} . \qquad (14)$$

Естественно, что после точки m кривую $\sigma(s)$ можно влево не продолжать, но для подчеркивания того, что дальнейшее утолщение пленки не изменит ее поверхностной энергии, кривая $\sigma(s)$ не-

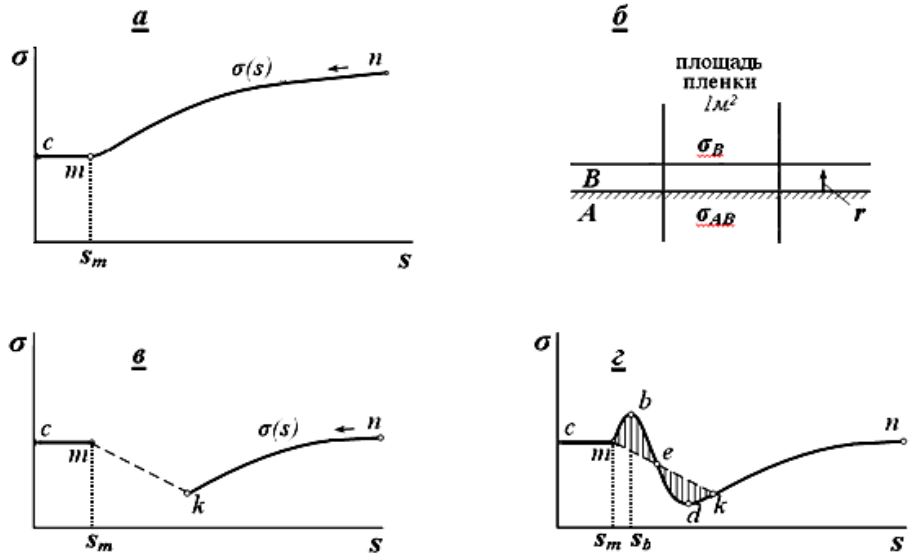

Рис. 12. Схемы, иллюстрирующие операции, связанные с термодинамическим установлением свойств тонких слоев жидкости на поверхности с неполной смачиваемостью в соответствии с работой [29]: а – схемы, иллюстрирующие ход кривой $\sigma(s)$ в случае полной смачиваемости; ***б*** – схема, поясняющая уравнение (14), связанное с определением поверхностной энергии пленки толщиной больше радиуса r действия поверхностных сил; ***в*** – схема, иллюстрирующая ход кривой $\sigma(s)$ в случае неполной смачиваемости; ***г*** – результирующая кривая $\sigma(s)$ проводится по точкам m, b, e, d, k вместо пунктирной прямой mk. Должно быть равенство площадей mbem и ekde

много продолжена в виде ***горизонтального*** отрезка mc до оси ординат.

2. Случай неполного смачивания поверхности A жидкостью B. Пусть поначалу σ_A, σ_B и σ_{AB} связаны уравнением

$$\sigma_A = \sigma_B + \sigma_{AB}, \qquad (15)$$

но после первой же капли B, растекшейся по A, и снижения σ_A, уравнение (15) превратится в неравенство (16)

$$\sigma_A < \sigma_B + \sigma_{AB}. \qquad (16)$$

Возрастающие количества B, нанесенные на A, приведут к дальнейшему снижению σ на участке nk кривой $\sigma(s)$ на рис. 12, *в* , а затем и к участку mc . Связывающий их наклонный участок km проведен пунктиром, поскольку соответствует не совсем изученным еще процессам, но в том то и преимущество термодинамики, что она может дать правильное направление поиска без знания механизма процесса. Каким видом кривой следует заменить пунктирный участок между точками m и k на рис. 12, *в*, можно установить на основе следующих рассуждений.

Если часть пленки B толщиной, соответствующей s_m , утолстится (т.е., на кривой $\sigma(s)$ абсцисса этой части пленки, иллюстрирующая ее толщину, сдвинется влево от точки m к точке c), а другая из-за этого станет тоньше (т.е. ее абсцисса сдвинется вправо от точки m к точке k), то это должно произойти самопроизвольно, и снизит общую свободную энергию, заключенную в пленке,

так как утолщение пленки ее энергию не изменит, а утоньшение – понизит (так как точка *k* на графике находится ниже точки *m*).

Однако такого не происходит, и значит на пути данного процесса имеется потенциальный барьер, и кривую *σ*(*s*) на участке *km* следует провести, пользуясь правилом Максвелла, так, как это сделано на рис. 12, *г* с равенством заштрихованных площадей, расположенных выше и ниже пунктирной прямой: ***площадь mbem = площади ekde***. Тогда толстым слоям на рис. 12, *г*, например, линзе или слою жидкости макроскопической толщины рядом с пузырьком будет отвечать участок *mc*, тонким слоям, например, пленке рядом с линзой или прослойке под пузырьком – участок *dk*, а между ними будут расположены слои неустойчивой толщины с максимумом энергии в окрестностях s_b.

Дальнейшее рассмотрение вопроса привело к заключению, что поверхностное натяжение на границе газ-прослойка (рис. 12, *г*) должно быть несколько выше (на доли мН·м$^{-1}$), чем на границе пузырек-жидкость, чтобы жидкость, соприкасающаяся с искривленной поверхностью пузырька, находясь под меньшим капиллярным давлением, не «высосала» жидкость из прослойки под пузырьком. Более детально этот вопрос изложен в [29].

Главное состоит в том, что слои жидкости различной толщины обладают различной свободной энергией, т.е. ***кривая σ(s) имеет максимум и минимумы, и это обстоятельство лежит в основе ряда поверхностных явлений, в том числе, и пенной флотации.***

3.7. Неравновесные состояния, их количественное выражение и роль в динамических условиях пенной флотации (1923-1953; 1976 гг.)

Адсорбция ионов и молекул поверхностно-активных флотационных реагентов на поверхности пузырьков всегда сопровождается понижением статического или равновесного поверхностного натяжения $\sigma_р$. Нарушение этого равновесия, например, при вытягивании поверхности пузырька будет приводить к соответствующему росту поверхностного натяжения, которое для отличия от $\sigma_р$ называется динамическим и обозначается $\sigma_д$. В связи с этим величина разности

$$\Delta\sigma = \sigma_д - \sigma_р \qquad (17)$$

может являться количественной мерой неравновесности, которая возникает в адсорбционных слоя на поверхности пузырька под влиянием каких-либо внешних воздействий. Время восстановления нарушенного равновесия, или время релаксации $t_р$ неравновесных состояний, может быть определено по величине промежутка времени, в течение которого величина $\Delta\sigma$ уменьшится практически до нуля. Таким образом, исследование этих неравновесных процессов сводится к измерениям значений σ на поверхности слегка раздутых пузырьков и построению соответствующих релаксационных кривых $\sigma(t)$ [30].

Ранее ряд ученых (Таггарт, Годэн, Фоулк, Вробель и др.) на основе обобщения данных практики заметили корреляцию между величиной $\Delta\sigma$ для растворов реагентов и их флотационной активностью, пенообразующей способностью, крупностью флотируемых частиц и качеством концентрата [31-33]. Хотя эта корреляция подтверждалась многочисленными данными практики флотации и отдельными наглядными опытами, она не имела удовлетворительного объяснения из-за пренебрежения действием $P_к$ - отрывающего капиллярного

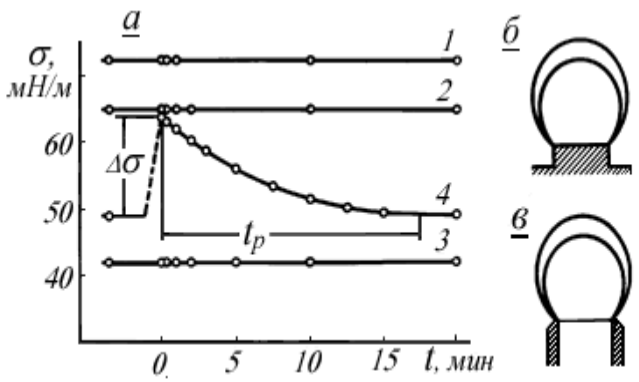

Рис. 13. *а* – релаксационные кривые, снятые в чистой воде (1); в растворах н-пропилового спирта концентрацией 0,1 (2) и 1,0 (3) М/л; в присутствии бутилового ксантогената и керосина (4); *б* – подложка в виде торца цилиндра; *в* – державка в виде трубочки

давления газа в пузырьке и, вероятно, поэтому работы в этом направлении были прекращены. Тем не менее, это не снижает значимости указанных работ, а их экспериментальную часть можно рассматривать как объективное и фактическое подтверждение важности неравновесных состояний в адсорбционных слоях на поверхности пузырьков в динамических условиях пенной флотации.

Наиболее простой способ снятия кривых σ(t) состоит в создании пузырька в растворе флотореагента и его фотографировании цифровой камерой до и после небольшого раздувания.

На рис. 13, *а* приведены четыре кривые σ(t): (1) – для воды; (2,3) - для растворов н-пропилового спирта с концентрациями 0,1 и 1,0 М/л; (4) – для смеси из бутилового ксантогената и эмульсии керосина. Первые три кривые прямого хода. В них равновесие устанавливается сравнительно быстро, и $\sigma_д \approx \sigma_р$, а вот кривая 4 показывает всплеск значений σ при раздувании и затем плавный их спад. Сопоставление этих четырех кривых наглядно показывает, что полезно для процесса пенной флотации.

Подложка (*б*) используется при работе с собирателями, с которыми материал подложки хорошо взаимодействует. Державку (*в*) в виде трубочки следует применять при работе с пенообразователями и другими ПАВ, которые могут гидрофилизировать поверхность подложки и затруднить или вообще исключить закрепление пузырька на ней. Вид подложки никак не влияет на форму контура пузырька, которая описывается уравнением Лапласа [22].

3.8. Оценка (расчет) влияния снижения σ на поверхности пузырька на величину наблюдаемого краевого угла (1969; 1992 гг.)

На рис. 14 приведены микрофотографии двух пузырьков водорода одинакового объема, сидящих рядом в сравнительно чистых условиях на поверхности ртути. Различие в величинах краевых углов у них составляет 30^0. Причина растекания правого пузырька следует из уравнения Лапласа (18). Его поверхность слегка запачкана, σ понижено, а β возросло, и пузырек растекся по поверхности ртути.

$$\beta = \frac{\delta \cdot g \cdot b^2}{\sigma}, \qquad (18)$$

где β – коэффициент, введенный Дж.Адамсом [22], характеризующий форму симметричного пузырька (капли).

Уравнение (18) позволяет также оценить, каким должно быть понижение σ, чтобы угол θ заметно возрос. Так, для пузырька диаметром в 3 мкм, то есть за-

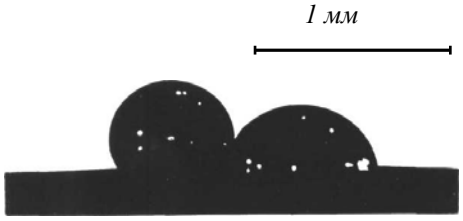

Рис. 14. Микрофотографии пузырьков водорода объемом по 0,15 мм^3 на поверхности ртути в растворе 0,5 М Na_2SO_4 при потенциале 0,8 v против каломельного электрода.
Угол у левого пузырька $\theta_р = 62^0$, угол у правого со слегка загрязненной поверхностью $\theta_к = 92^0$. Условия опыта описаны в [21].

родышевого размера, понижение σ на 10^{-6} мН/м приведет к росту диаметра периметра контакта более, чем в 30 раз, а угол θ увеличится более, чем в 20 раз [34]. Если учесть, что чистота раствора, в котором производилось фотографирование пузырьков рис. 14 [21], не достижима при работе с минералами, то можно себе представить, сколь ненадежны результаты измерений краевых углов в работах по флотации (п. 5.2). Другие приложения рассмотренного обстоятельства приведены в п.3.9.

3.9. Выяснение (расчет) причин прилипания и растекания микропузырьков на поверхности минералов в бесколлекторном процессе Поттера-Дельпрата. Путь к экологически чистой пенной флотации (1993 г.)

В кислотном процессе Поттера-Дельпрата, широко применявшемся в Австралии с 1902 г., флотация частиц сульфидных минералов осуществлялась пузырьками углекислоты (CO_2), образующимися в пульпе в результате взаимодействия горячей разбавленной серной кислоты (1-10 %) с карбонатами породы [1, с.101-107]. Никаких других реагентов, например масел, при этом не применялось. Обсуждая этот процесс, английский физик Э. Эдсер [35] в 1922 г. отметил особые свойства микропузырьков при флотации, однако, не указал, в чем состоят эти свойства и каков размер пузырьков, обладающих такими свойствами.

Для решения задачи были использованы тринадцатизначные результаты численного решения уравнения Лапласа [36] для пузырьков диаметром от 0,6 до 10 мкм и оценена возможность их самопроизвольного прилипания к практически гидрофильной ($\theta_р \approx 0{,}01^0$) ΔФ и гидрофобной ΔП подложкам. Результаты расчетов приведены на рис. 15.

Пузырьки диаметром до 3 мкм могут самопроизвольно прилипнуть к частицам, угол $\theta_р$ на которых порядка $0{,}04^0$, растечься и служить основой для прилипания более крупного транспортного пузырька. Таким образом, образовавшиеся в результате химической реакции микропузырьки в процессе Поттера-

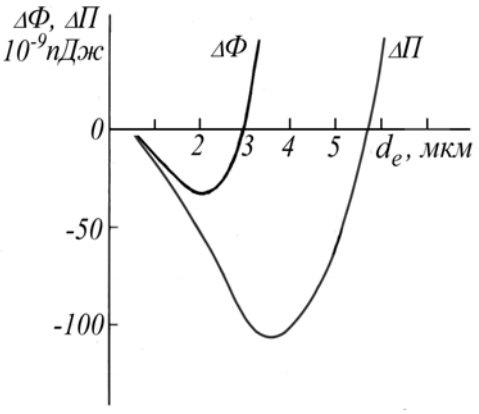

Рис. 15. Зависимость ΔФ и ΔП от диаметра d_e микропузырьков, прилипающих соответственно к гидрофильной и гидрофобной подложкам. При ΔФ<0 и ΔП<0 прилипание может происходить самопроизвольно

Дельпрата могли быть диаметром в несколько микрон и они легко могли закрепиться на относительно гидрофобной поверхности сульфидных частиц.

Проведенный расчет позволяет считать, что экологически чистая бесколлекторная флотация вполне возможна. Надо лишь подобрать подходящее устройство, генерирующее микропузырь-ки. По-видимому, это сделать неслож-но, ибо в природе такие устройства имеются. Так, в каждой живой клетке имеется аппарат К. Гольджи, который генерирует пузырьки диаметром от 20 нм до 1 мкм, например, для рибосом и лизосом соответственно.

3.10. Пути рационального подбора некоторых классов флотореагентов и положительная роль в этом процессе цифровой технологии (1990; 2006 гг.)

По-видимому, конечной задачей основной части исследований в области флотации является разработка методов рационального подбора реагентов. На основе капиллярных представлений таким образом можно успешно подбирать реагенты, действующие в основном на поверхности пузырьков по капиллярному механизму [30,37]. Это – аполярные реагенты и пенообразователи. Существо метода состоит в определении σ по форме пузырьков и снятии релаксационных кривых σ(t). Ранее это была довольно трудоемкая и длительная операция [6], но с появлением цифровой фотографии ее стал выполнять компьютер в сотни раз быстрее [38]. Снимая кривые σ(t), можно оценить некоторые свойства реагентов, подобрать их оптимальные сочетания и необходимую дозировку для решения конкретной задачи.

4. Представления, основанные на данных радиографии и люминесценции

4.1. Радиография

Радиография – это метод исследования, позволяющий оценить харак-тер закрепления и распределения на поверхности твердого тела веществ, в молекулах которых один из атомов замещен радиоактивным изотопом, излучающим заряженные частицы. Если поместить поверхность минерала, обработанного раствором такого вещества–реагента, на фотографическую пластинку с толстым слоем (0,4 – 2 мм) эмульсии с высокой концентрацией бромистого серебра (называемой ядерной эмульсией), то можно установить, что реагент закреплен на минерале не равномерно, а мозаично, наблюдать следы (треки) отдельных частиц и пр.

Подробно с методом радиографии, ее разновидностями и историей применения можно ознакомиться в сборнике [39].

В СССР для исследования процесса флотации радиографию впервые применили в 1955 г. в МИСИС С.И. Полькин, С.Ф. Кузькин и В.М. Голов [40]. Они установили зависимость распределения реагента на минерале от его природы и от концентрации реагента. Было также обнаружено, что на участках поверхности минерала, покрытых реагентом (на фотопластинке эти участки затемнены), величина измеряемого краевого угла резко отличается от измеренных на других участках.

Затем появилась серия работ И.Н. Плаксина и его сотрудников [41, 42]. Работы проводились на частицах флотационной крупности и подтвердили результаты, полученные в [40] на шлифах. Исследования показали, что вероятность флотации частиц симбатна площади и равномерности их покрытия собирателем. Было установлено, что на частицах галенита, оказавшихся в хвостах, собирателем покрыты не все их грани, и вообще ксантогената адсорбировано

меньше, чем на частицах, попавших в концентрат. Необходимо заметить, что большая трудоемкость радиографических исследований и необходимость соблюдения ряда строгих предосторожностей ограничивали их применение.

4.2. Люминесценция

Метод бесконтактный и легко может быть использован для визуальной оценки характера закрепления и распределения аполярных реагентов на поверхности частиц, зачерпнутых с водой из агитационной камеры флотомашины. Люминесценция реагента на поверхности находящихся в воде частиц возбуждается ультрафиолетовой радиацией от кварцевых ламп. Водяное охлаждение ламп позволяет расположить их близко к объекту и тем усилить свет люминесценции. Малые добавки к реагенту водонерастворимого люминофора заметно усиливают его свечение и позволяют обнаруживать на поверхности частиц под водой капельки реагента диаметром до 1 мкм. Все операции эксперимента можно наблюдать в микроскоп и фотографировать. Методика описана в [6, с.57-61].

Применение методики показало малую прочность закрепления капель аполярного реагента на поверхности частиц, подтвердило окаймление периметра контакта частица-пузырек, предсказанное ранее Д.Л. Талмудом и С.Е. Бреслером [43] и показанное В.И. Классеном и И.Н.Плаксиным посредством подкрашенного реагента [44], и позволило установить различные механизмы образования каймы, а также ее свойства при расходах реагентов, близких к флотационным [5, 45].

5. Софистические представления в работах по пенной флотации

5.1. Условимся называть софистическими те представления, которые встречались в литературе по флотации и считались настолько правильными, что приводились в лекциях, учебниках, монографиях, но впоследствии оказались ошибочными. Путь этих представлений от начала формирования до зенита и забвения весьма поучителен. Их авторов нельзя обвинять в преднамеренном введении слушателей или читателей в заблуждение, как это свойственно софистам, но все же элемент неосмотрительности в их деятельности легко обнаружить, и главным тут является их **нелогичность**. Собственно это и послужило причиной того, что, эти представления были забыты как непродуктивные. Чтобы не повторять ошибок прошлого, предварим рассмотрение этих, пусть условно софистических представлений двумя оговорками и некоторыми весьма известными экспериментальными данными.

5.2. Рассмотрим принцип, который, по-видимому, не вызовет сомнения – **чем гидрофобнее поверхность частиц, тем лучше они флотируют**

На заре развития флотации он назывался правилом. Назовем его **правилом 1**. Из этого правила делается обратное заключение. Оно в следующем – **если какое-то вещество повышает флотируемость частиц, то значит оно повышает гидрофобность их поверхности**. Назовем его «**правилом 2**». Кавычки – поскольку это правило имеет много исключений.

Например, спиртовый пенообразователь при небольших расходах улучшает флотируемость частиц, но разве он может дополнительно гидрофобизировать их поверхность?

Значения поверхностного натяжения (мН/м) водных растворов бутилового и гексилового ксантогенатов, измеренные статическим ($\sigma_р$) и динамическим ($\sigma_д$) методами при температуре 20± 0,5 ℃

Концентрация, М/л	Бутиловый ксантогенат			Гексиловый ксантогенат		
	$\sigma_д$	$\sigma_р$	$\sigma_д$- $\sigma_р$	$\sigma_д$	$\sigma_р$	$\sigma_д$- $\sigma_р$
1	2	3	4	5	6	7
0	72,7	72,7	0	72,7	72,7	0
1/8192	72,7	72,5	0,2	72,7	70,8	1,9
1/1024	72,7	72,2	0,5	72,7	60,2	12,5
1/128	71,4	64,2	7,2	71,4	56,5	14,9
Метод измерения σ	максимального давления	по форме пузырька		максимального давления	по форме пузырька	

5.3. История применения ксантогенатов при флотации сульфидов

Рост извлечения галенита при флотации его частиц различными ксантогенатами – от метилового до амилового – был впервые обнаружен А.М. Годэном в 1928 г. Этот результат хорошо согласовался с данными практики флотации и потому опубликованная А.М. Годэном зависимость [46, с.181] встречается почти во всех монографиях и учебниках по флотации.

В 1935 г. Я.В. Уорк и А.Б. Кокс попытались объяснить явление, обнаруженное А.М. Годэном, на основе измерения краевых углов [47]. Используя самую современную тогда методику, они установили, что вне зависимости от минерала в случае метилового ксантогената наблюдается угол, в среднем равный 51^0, в случае этилового ксантогената – 60^0, пропилового – 68^0, бутилового - 74^0, амилового – 86^0 и цетилового - 96^0. Аналогичные значения углов наблюдались на сульфидах и при использовании сульфгидрильных собирателей с другими функциональными группами, но с радикалами той же длины. Сообществом обогатителей эти данные были признаны весьма полезными и информативными и вошли в монографии многих ученых.

Авторы [47] отмечали, что ни химический состав, ни структура минерала, ни функциональная группа собирателя не оказывают влияния на величину измеряемого угла θ. Величина θ является лишь функцией длины радикала, т.е. поверхностной активности собирателя по отношению к границе раздела вода-воздух (пузырька). Естественно, что авторы [47] знали правило Траубе (1891 г.) и пытались измерить величину σ на поверхности пузырька в растворах ксантогената. Хотя они не приводят результатов измерения σ, но следствием их рассуждений явилось то, что ксантогенаты при флотационных концентрациях не адсорбируются на поверхности пузырьков (?). То есть, на сульфидах адсорбируются, а на пузырьках нет. Учитывая авторитет Я.В. Уорка и тщательность, с которой была выполнена и написана работа [47], этот **нелогичный** вывод закрепился в умах обогатителей на многие десятилетия.

Если перевести концентрацию ксантогената 25 мг/л, использовавшуюся при измерении краевых углов в работе [47], в моли, то получится величина порядка 10^{-4} М/л. Это действительно малая концентрация, но все же не чистая вода.

В таблице приведены результаты измерения σ в водных растворах бутило-

вого и гексилового ксантогенатов динамическим методом $\sigma_д$ и статическим методом $\sigma_р$. В графе ″1″ указаны концентрации ксантогенатов от нулевой до полученных путем разбавления начального раствора каждый раз в два раза. В графах ″2″ и ″5″ приведены значения $\sigma_д$, полученные динамическим методом. Они действительно совпадают со значениями, полученными в чистой воде. В графах ″3″ и ″6″ приведены значения $\sigma_р$, измеренные статическим методом по нескольким уровням сидячего пузырька [6]. Они показывают некоторую депрессию с ростом концентрации ксантогенатов. Величины депрессий указаны в графах ″4″ и ″7″.

Как и следовало ожидать, депрессия σ для гексилового ксантогената заметно больше, чем для бутилового, поскольку его поверхностная активность на границе вода-воздух должна быть, согласно правилу Траубе, в 10 раз больше, чем у бутилового.

Данные таблицы указывают на то, что ксантогенаты, также как и другие ПАВ, адсорбируются на поверхности воды. Именно этим обстоятельством обусловлена бóльшая флотационная активность бутилового ксантогената по сравнению с этиловым, являющаяся предметом многочисленных исследований, ни разу не приведших к правильному объяснению, ибо никто даже не думал, что ответ кроется в различной величине $\Delta\sigma$ для них.

5.4. Гипотеза Лейя и Шульмана [48]

Эта гипотеза, весьма популярная среди обогатителей длительное время, является наглядной иллюстрацией ошибочности применения **"правила 2"**.

Пытаясь объяснить положительный результат совместного действия собирателей и пенообразователей, авторы [48] предложили схему, в которой **навязали** их молекулам соадсорбцию на поверхности частиц, при которой молекулы пенообразователя ориентированы своими углеводородными радикалами в водную среду (также как и молекулы собирателя) и тем самым, якобы, дополнительно гидрофобизируют поверхность частиц. Удивительно, что эта **алогичная** схема, противоречащая правилу уравнивания полярностей при физической адсорбции, приводится даже в [49, с.375]. Ошибочность гипотезы [48] была показана простыми опытами [50].

5.5. Особые свойства перекрытых переходных слоев, удерживающих пузырек на подложке (частице)

Переходные слои жидкости на границах раздела фаз были рассмотрены в п.3.5. Они важны для пенной флотации. Однако идея, что их **перекрытие** у слипшихся пузырька и частицы создает условия для этого прилипания, кажется **надуманной**, если рассмотреть пузырек на торце трубочки на рис. 13, *в*. Пузырек устойчиво держится при отсутствии таких слоев. Вместе с тем известные всем особые свойства тонких слоев жидкости, иллюстрируемые рис. 11, ответственны за закрепление пузырька на схеме рис. 13, *б*, но это никакие не остатки от разрушенных переходных слоев, а свойство отдельной жидкости при определенной толщине ее слоя.

5.6. Использование закона Юнга для исследования свойств поверхности раздела пузырек-подложка

Знаменательные результаты, установленные в 1932 г. А.Н.Фрумкиным с сотрудниками (п.3.2), по-видимому, подвигли некоторых исследователей изучить аналогичным образом свойства **твердых** подложек под пузырьком (рис. 16). Если, однако, представить на мгновение, что твердая подложка на рис. 16 может деформировать под влиянием действующих сил, то, вероятно, она

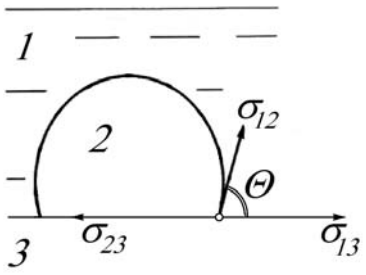

Рис. 16. Пузырек на твердой подложке с силами, удовлетворяющими закону Юнга

примет вид, изображенный схематически на рис. 5, и все построения, базирующиеся на уравнении (11), рассыплются. Можно также предположить, что на твердой подложке под пузырьком будет отверстие, как на рис. 13, *в*. И что тогда? Какие свойства будут приписаны этому отверстию?

5.7. О формах сорбции различных реагентов при пенной флотации

Это еще один пример ошибочного применения «**правила 2**» (п. 5.2). Речь идет о работах [23, 24], содержащих попытку объяснения причины положительного влияния на флотацию частиц совместного применения реагентов, способных закрепиться на поверхности этих частиц «химически» и физически, т.е. в капельном виде [24, с. 120, 121, 134, 135, 149-151]. Объяснение поражает своей вербальностью, многословием (6 страниц), и, главное, ошибочностью. Если бы в этих работах были проведены измерения σ_{12} на поверхности пузырьков, то получилась бы зависимость типа кривой 4 на рис.13,а, и объяснением этому важному для флотации явлению было бы проявление синергетического действия процессов, одновременно протекающих на поверхности частиц и **пузырьков**.

Заключение

Из пяти рассмотренных конкурирующих представлений, встречающихся в литературе, продуктивными представляются только капиллярные и, по-видимому, только они могут быть использованы при подборе реагентов, действующих при пенной флотации на границе жидкость-газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

29. Фрумкин А.Н. Об явлениях смачивания и прилипания пузырьков// Журн. физ.химии. 1938, т.12, № 4, с.337-345.

30. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Глазунова З.И. О капиллярном механизме упрочнения контакта частица-пузырек при пенной флотации// Обогащение руд. 1976, № 1, с.25-31.

31. Taggart A.F., Gaudin A.M. Surface tension and adsorption phenomena in flotation// Trans.AIME. 1923, v.68, p.479-535/

32. Foulk S.W. Die Gleichgewichts Schicht Theorie der Bildung flussiger Filme// Kolloid-Zeitschrift. 1932. Bd. 60. H. 2. S.115-124.

33. Wrobel S.A. Flotation frothers, their action, composition, properties and structure// In: Recent developments in mineral dressing. London. 1953, p.431-450.

34. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Пронин В.Т. О прилипании и растекании микропузырьков по гидрофильным подложкам (частицам) и активации процесса пенной флотации// Обогащение руд, 1992, № 6, с.11-17.

35. Edser E. The concentration of minerals by flotation// Forth Report of Colloid Chemistry. London, 1922, p.263-326.

36. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Пронин В.Т. К возможности селективного активирования флотации частиц минералов микропузырьками дозированного размера// Обогащение руд. 1993, № 3, с.22-25.

37. Физико-химические основы теории флотации/ О.С.Богданов, А.М.Гольман, И.А.Каковский и др.// М.: Наука, 1983. – 264 с.

38. Мелик-Гайказян В.И., Драганов А.В., Емельянова Н.П., Козлов П.С., Труфанов М.И. К использованию цифровой технологии для подбора аполярных флотореагентов, оценки их содержания в пульпе и управления процессом// Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: Изд. МГГУ. 2006, № 1, с.349-355.

39. Радиография. Сборник статей. Фотографический метод исследования радиоактивных объектов и его применение в физике, химии, геологии, биологии и металлургии. М.: ИЛ. 1952. – 440 с.

40. Полькин С.И., Кузькин С.Ф., Голов В.М. Применение радиографического метода исследования при изучении механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов// Цветные металлы. 1955. № 1, с.13-19.

41. Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш., Зайцева С.П. Применение авторадиографического метода исследования к изучению распределения реагентов на поверхности частиц минералов// Докл. АН СССР, 1956, т.108, № 5, с.905-906.

42. Плаксин И.Н., Старчик Л.П., Тюрникова В.И. Методика авторадиографии при исследовании распределения флотационных реагентов на поверхности частиц сульфидных минералов// Изв. АН СССР, ОТИ, 1957, № 3, с.187-189.

43. Талмуд Д.Л., Бреслер С.Б. Поверхностные явления. Л.: ГТТИ. 1934. – 132 с.

44. Классен В.И., Плаксин И.Н. К механизму действия аполярных реагентов при флотации углей// Докл. АН СССР, 1954, т.95, № 4, с. 853-856.

45. Мелик-Гайказян В.И., Байченко А.А., Работкин В.Л., Горбань А.Н. Исследование механизма действия неполярных реагентов при флотации угля// Докл. АН СССР, 1959, т.126, № 2, с.341-343.

46. Годэн А.М. Флотация. М.: ГОНТИ, 1934. – 464 с.

47. Wark I.W., Cox A.B. Principles of flotation// Trans.AIME 1935, v.112, p.189-244.

48. Leja J., Schulman J.H. Flotation theory: Molecular interaction between frothers and collectors of solid – liquid – air interfaces// Trans.AIME, 1954, v.199, p.221-228.

49. Адамсон А.У. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. – 568 с.

50. К механизму совместного действия ксантогената и спиртов при флотации галенита// В.И. Мелик-Гайказян, Н.П. Емельянова, В.Ф. Тептин, З.И. Глазунова, Г.А. Ворончихин и Н.Г. Бичевина/ Обогащение руд. 1975, № 5, с. 26-30. ГИАБ

Коротко об авторах

Мелик-Гайказян В.И., – профессор, доктор химических наук,
Емельянова Н.П. – доцент, кандидат химических наук.
лаборатория поверхностных явлений и флотации, Курский государственный технический университет.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 25 симпозиума «Неделя горняка-2007».
Рецензент д-р техн. наук, проф. *А.А. Абрамов.*