© В.Е. Вигдергауз, 2006

УДК 541.1

В.Е. Вигдергауз

*РОЛЬ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ СУЛЬФИДНОЙ ФЛОТАЦИИ**

Семинар № 24

Потери металлов при добыче руд и в металлургическом переделе составляют лишь малую часть от потерь, связанных с обогащением руд, достигающих 60-70 % от общих потерь. Для сульфидных руд основным способом обогащения остается флотация, и основные потери металлов связаны с плохой флотируемостью тонких частиц. С истощением запасов крупновкрапленных легкообогатимых руд в переработку вовлекаются все более труднообогатимые тонковкрапленные руды, требующие для раскрытия минералов тонкого измельчения, что приводит к возрастающим потерям с тонкими классами, которые традиционными методами обогащаются неэффективно. Потери с тонкими классами остаются главной проблемой современной технологии флотации, причем ситуация характерна для всех существующих типов флотационных машин [1,2]. Проблема обусловлена малой массой шламистых частиц, для повышения извлечения которых была предложена предварительная селективная агрегация шламов [3]. Для агрегирования тонких частиц необходимо преодолеть их электростатическое отталкивание, для чего можно использовать эффект гидрофобных взаимодействий.

Исторически было предложено два альтернативных механизма минерализации пузырьков. А. Таггарт [4] отмечал, что в механических машинах практически все случаи закрепления частиц на пузырьках являются результатом осаждения растворенного газа на сульфидной поверхности. Он любил показывать эксперимент, в котором минеральные частицы падали на фиксированный пузырек, но не прилипали к нему [5]. Оппоненты рассматривали прилипание минеральных зерен к пузырьку как единственную причину формирования комплекса пузырек-частица [6].

Успешные попытки адгезии минеральных частиц пузырьками воздуха показали, что это случается достаточно редко [7,8]. Было найдено, что для гидрофобных частиц радиусом 75мкм и пузырьков радиусом около 0.9 мм, всплывающих со скоростью $18 \cdot 10^{-2}$ м/с, необходимое время индукции изменяется от 2 до 10 мс. Время индукции определено как минимальное время, необходимое для прилипания воздушного пузырька к минеральной поверхности. Опыты по прилипанию обычно проводили в условиях насыщения водной фазы растворенным воздухом. Теперь установлено, что минеральные частицы могут иметь на своей поверхности зародыши микропузырьков. Следовательно, наблюдаемые акты прилипания могут быть обусловлены коалесценцией пузырьков. Та же причина – коалесценция нагруженных пузырьков может приводить к

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 05-05-64050) и гранта Научная школа академика В.А. Чантурия (НШ - 4918.2006.5).

обычной для флотации картине нагруженности одного пузырька несколькими частицами. Замечание, что один пузырек не может вырасти на нескольких частицах [6], было одним из основных аргументов противников теории Таггарта.

Определяющая роль коалесцентного механизма минерализации пузырьков для пенной флотации продемонстрирована В.И. Классеном [9]. Экспериментальные результаты свидетельствовали, что в процессе образования комплекса пузырек-частица задействованы оба механизма минерализации пузырька. Извлечение флюорита составило 5 % при введении пузырьков извне, 17 % при образовании пузырьков в результате создания внешнего разряжения и 60 % при одновременном использовании двух методов аэрации.

В последние годы теория взаимодействия пузырьков и минеральных частиц привлекает повышенное внимание исследователей [10, 11]. Проанализированы природа и особенности различных компонентов межмолекулярных и поверхностных сил, составляющих основные компоненты энергии прилипания [12]. Обнаружено, что учет только электростатических сил и сил Ван-дер-Ваальса оставляет модели прилипания пузырек-частица без движущей силы [10, 13]. Было предложено несколько теоретических механизмов, но ни один из них не стал общепризнанным.

Экспериментальные измерения методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) сил притяжения между гидрофобными поверхностями показали, что эти силы во много раз превосходят силы Ван-дер-Ваальса и их назвали «гидрофобными силами» [11, 12, 14]. Резонно было предположить, что гидрофобные силы участвуют во взаимодействиях пузырек-частица, и это было подтверждено экспериментально АСМ. Оказалось, и это был наиболее волнующий новый результат, что гидрофобные взаимодействия относительно дальнодействующие и вопреки ранее высказывавшимся сомнениям [5] воздушные пузырьки могут «чувствовать» благоприятные условия через относительно толстую пленку воды.

В последнее время становится очевидным, что причина разрыва пленки – закрепленные на твердой гидрофобной поверхности микропузырьки газа. Скоростная видеосъемка эпизода разрыва водной пленки, смачивающей гидрофобизированную поверхность стекла, показала, что достаточно одного зародыша для инициации разрушения [15]. Механизм разрушения пленки включает присутствие ядер газа, образующихся на гетерогенной поверхности.

Нами выполнена оценка толщины этой пленки для случая сульфидных минералов, гидрофобизированных ксантогенатом [16]. Полагая, что время разрыва пленки определяет время индукции, по величине последнего можно оценить среднюю критическую толщину (h) пленки жидкости перед разрывом [17]. Согласно Шелудько [18] истечение круглой плоско-параллельной пленки между твердой стенкой в отсутствие скольжения и свободной поверхностью (полная подвижность) описывается выражением:

$$d(1/h^2)/dt = 64\Delta P/3\eta a^2 \qquad (1)$$

где t – время, η - вязкость, a – диаметр и ΔP – разница давлений в тонкой пленке и объеме.

После интегрирования получаем:

$$1/h^2 = 64(\Delta P/3\eta a^2)t \qquad (2)$$

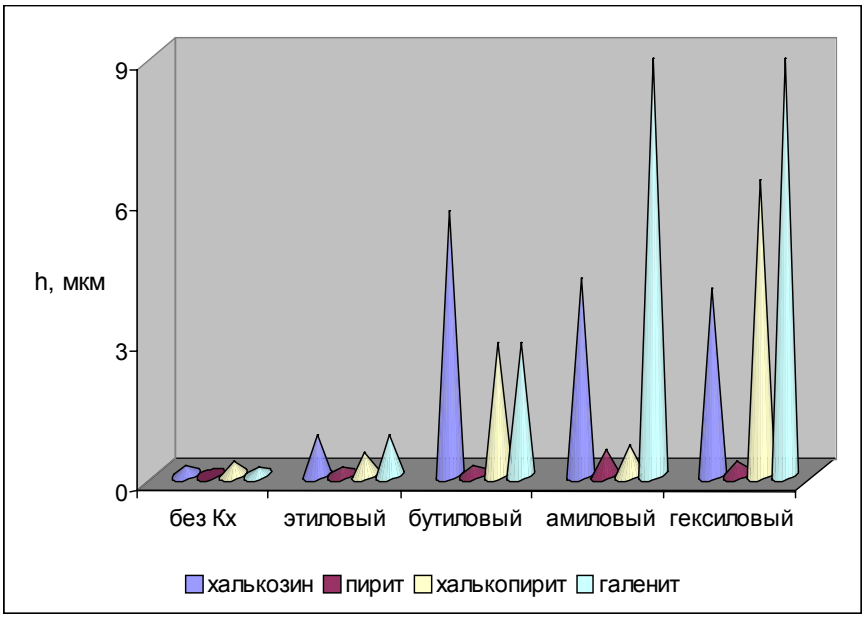

Рис. 1. Рассчитанная по величинам времени индукции и уравнению 4 средняя толщина рвущейся пленки

Учитывая, что:

$$\Delta P = 2\gamma_{жг}/r, \qquad (3)$$

где $\gamma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости и r – радиус пузырька, получаем:

$$1/h^2 = 128(\gamma_{жг}/3\eta r a^2)t \qquad (4)$$

По условиям эксперимента r = 1мм, $\gamma_{жг}$ = 72 мН/м, η = 0.001 Нс/м^2 и a = 0.7 мм. На рис. 1 показаны рассчитанные значения критической толщины пленки на сульфидах для боратных растворов ксантогенатов концентрацией 50 мг/л.

Полученные результаты показывают, что на более гидрофобных поверхностях рвутся более толстые пленки. Средняя критическая толщина рвущейся пленки достигает девяти микрон.

Аттард [19] заметил, что сила, измеряемая АСМ между поверхностями на расстоянии 0.3 мкм, корреспондирует со слоем в 1000 молекул воды (по ширине) и идея, что поверхность может инициировать порядок в жидкости на столь значительных расстояниях от поверхности, противоречит фундаментальным теориям состояния жидкости. Вероятная причина того, что явления наблюдаются на столь значительных расстояниях – присутствие микропузырьков на гидрофобной поверхности.

Определяющая роль коалесценции субмикропузырьков между гидрофобными поверхностями при их сближении и увеличенная концентрация субмикропузырьков на гидрофобных поверхностях была показана оптической кавитацией и другими методами [11, 14]. Для гидрофильных поверхностей эффект не наблюдался.

Снижение времени индукции при повторяющихся измерениях [20] и более быстрая и легкая флотация ранее сфлотированного материала косвенно

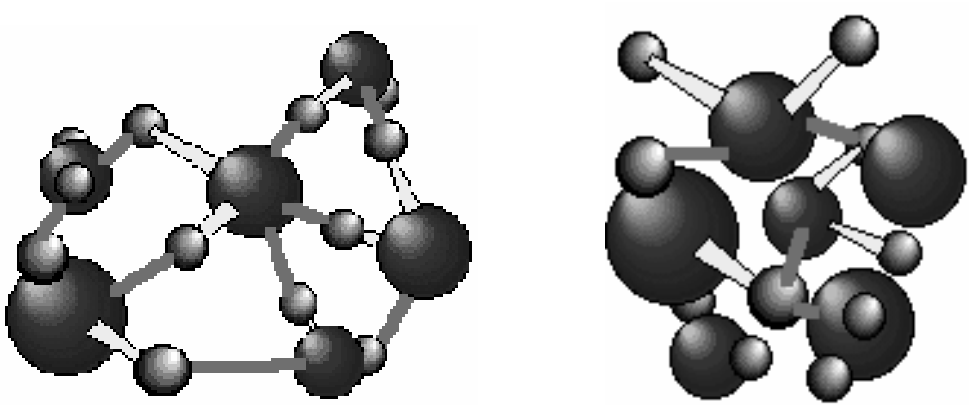

Рис. 2. Структуры льда (слева) и воды (справа)

подтверждают механизм сильных дальнодействующих взаимодействий как результат схлопывания и разрыва пузырьков. Возможный переход реагентов с поверхности пузырька на поверхность минерала не может являться причиной наблюдаемых явлений в случае ксантогената. Ксантогенат обладает незначительной поверхностной активностью на границе жидкость-газ [21]. Влияние гидрофобности твердой поверхности на число и размер закрепившихся нанопузырьков до настоящего времени не исследовано, но тенденция представляется отчетливо - чем более гидрофобна поверхность, тем больше число и размеры закрепившихся нанопузырьков.

Особенности строения воды приводят к тому, что вблизи гидрофобных поверхностей образуются более «рыхлые» льдоподобные структуры, рис. 2, и это облегчает разрывы сплошности воды и образование пузырьков газа на минеральной поверхности.

Льдоподобная структура воды при комнатной температуре это не фантастика. Исследование методом “Electrochemical Scanning Tunneling Electron Microscopy” движения электронов через слой воды к поверхности золотой пластины показало наличие барьера, который был интерпретирован как электрическое поле в результате образования структуры льда [22]. Теория предсказывала подобный эффект, но при напряженности поля в тысячу раз большей, чем в эксперименте. Поля напряженностью 1 мВ/нм близкие к величине пробоя для воздуха могут наблюдаться для многих систем от разрушения горных пород до клеточных мембран, что делает этот новый тип «горячего льда» более обычным, чем можно было себе представить.

Разность в плотности льда и воды составляет около десяти процентов, и упорядоченные структуры наблюдаются на значительных расстояниях, превышающих радиус действия сил ДЛФО. Оценка энергии кулоновского отталкивания минеральных частиц размером 10 мкм при различных значениях pH показала [23], что на расстоянии 100 нм она не превышает 10^{17} Дж. Для сферических частиц после нормирования к величине их поверхности получаем незначительную величину поверхностной энергии 0,03 мкДж/м^2. На расстоянии между частицами около 1 нм поверхностная энергия электростатического отталкивания возрастает, но не превышает 0,1 мН/м. Малые величины рассчитанной энергии электростатического отталкивания для

расстояний более 1 нм примечательны, поскольку в рамках теории ДЛФО электростатические силы имеют по сравнению с прочими силами наибольший радиус действия [24].

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений энергий взаимодействия пузырек-частица показало, что это сильные взаимодействия. Смачиваемость минеральной поверхности отражает смачиваемость атомных или ионных центров и адсорбированных молекул и связана с энергией гидратации этих центров.

Низкая вероятность столкновения переизмельченных минеральных частиц с пузырьком воздуха - одна из основных причин плохой флотируемости. Повышение вероятности столкновений пузырек-частица возможно агломерацией тонких частиц за счет их флокуляции. В этом направлении ведутся исследования как в России, так и за рубежом. Применяемые в настоящее время флокулянты содержат в своем составе гидрофильные гидроксильные, карбоксильные и др. функциональные группы, обеспечивающие возможность растворения этих реагентов. Однако наличие этих групп приводит к гидрофилизации поверхности агрегируемых минералов, что снижает их флотируемость. Этого недостатка лишены гидрофобные полимеры, флокулирующие шламы гидрофобных минералов за счет гидрофобных взаимодействий [25]. Работы по применению гидрофобных полимеров для повышения эффективности флотации шламов являются относительно новым и перспективным направлением совершенствования процесса флотации сульфидов цветных металлов.

Выводы

1. Потери с тонкими классами остаются главной проблемой современной технологии флотации, причем ситуация характерна для всех существующих типов флотационных машин. Для агрегирования тонких частиц необходимо преодолеть их электростатическое отталкивание, для чего можно использовать эффект гидрофобных взаимодействий.
2. Вероятная причина гидрофобных взаимодействий и разрыва смачивающей пленки присутствие микропузырьков газа, закрепленных на твердой гидрофобной поверхности. Механизм разрушения пленки включает образование на гетерогенной поверхности ядер газа.
3. Рассчитанная по величине времени индукции толщина разрывающейся пленки достигает несколько микрон, что подтверждает наличие дальнодействующих взаимодействий между воздушным пузырьком и гидрофобными поверхностями.
4. Постоянные места образования пузырьков на гидрофобных поверхностях по данным газовыделения под вакуумом и зеркальная симметрия зависимостей вакуума начала газовыделения и силы отрыва пузырька от pH подтверждают вероятный механизм дальнодействующих взаимодействий благодаря образованию нанопузырьков газа на гидрофобных поверхностях.
5. Повышение вероятности столкновений пузырек-частица возможно агломерацией тонких частиц за счет их флокуляции. Перспективное направление совершенствования процесса флотации сульфидов цветных металлов - применение гидрофобных полимеров для повышения эффективности флотации шламов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trahar W.J. A rational interpretation of role of particle size in flotation // International Journal of Mineral Processing. – 1981. - № 2.

2. *Rubio J., Capponi F., Matiolo E., Nunes D.G., Guerrero C.P., Berkowitz G.* Advances in flotation minerals fines / Proc. XXII IMPC , 2003.

3. *Kitchener J.A.* Flocculation in mineral processing // Scientific Basis of Flocculation, NATO Advanced Study Institute Series / Edited by K.J. Ives, Hague, 1978.

4. *Taggart A.F.* Handbook of Ore Dressing. - New York: John Wiley & Sons, 1927.

5. *Sutherland K.L., Wark I.W.* Principles of Flotation. – Melbourne: AIMM, 1955.

6. *Gaudin A.M.* Flotation. - New York: McGraw-Hill Book Company, 1932.

7. *Богданов О.С., Филановский М.Ш.* // ЖФХ – 1940. - № 14.

8. *Spedden H.R., Hannan W.S.* Mining technology // Tech pub. AIMME, 1948.

9. *Классен В.И., Мокроусов В.А.* Введение в теорию флотации. – М.: Госгортехиздат, 1959.

10. *Yoon R.-H.* The role of surface forces in flotation kinetics/ Proc. XXI IMPC , 2000.

11. *Ralston J.* The critical role of interfacial chemistry in bubble-particle capture/ Proc. XXII IMPC, 2003.

12. *Israelachvili J.N.* Intermolecular and surface forces. - London: Academic Press, 1991.

13. *Laskowski J., Kitchener J.A.* The hydrophilic-hydrophobic transition on silica // J Colloid Interface Sci. – 1969 - № 29.

14. *Виноградова О.И.* Особенности гидродинамики и равновесного взаимодействия гидрофобных поверхностей / Тез.дисс.докт.хим.наук – М: ИХФ, 2000.

15. *Stockelhuber K.W., Radoev B., Wenger A., Schulze H.J.* Rupture of wetting films caused by nanobubbles // Langmuir. – 2004. - №20.

16. *Vigdergauz V.E.* Kinetics of bubble-particle interaction, surface hydrophobicity and interfacial phenomena in sulphide mineral flotation / Proc. Centenary of Flotation - Brisbane: AusIMM, 2005 .

17. *Krasowska M., Krzan M., Malysa K.* Bubble collisions with hydrophobic and hydrophilic surfaces in α-terpineol solutions // Physico-chemical Problems of Mineral Processing – 2003. - № 37.

18. *Scheludko A.* Thin liquid films // Adv Coll Interface Sci. – 1967. - № 1.

19. *Attard P.* 2005. http://personal.chem.usyd.edu.au/Phil.Attard/ nanobubble/nanob.htm.

20. *Drelich J., Miller J.D., Li J.-S., Wan R.-Y.* Bubble attachment time measurements at a chalcopyrite surface using a high-speed video system/ Proc. XX IMPC , 1997.

21. *De Witt C.C., Makens R.F., Helz A.W.,* The surface relations of the xanthates // J Am Chem Soc. - 1935. - № 57.

22. *Eun-Mi Choi, Young-Hwan Yoon, Sangyoub Lee, Heon Kang*, Freezing Transition of Interfacial Water at Room Temperature under Electric Fields // Phys. Rev. Lett. – 2005. - № 95, 085701.

23. *Vigdergauz V.E., Shrader E.A., Sarkisova L.M., Kuznetsova I.N.* Wettability of sulfides in implementation to mineral flotation and flocculation processes: strong long-range interactions between hydrophobic surfaces / Proc. XXIII IMPC , 2006.

24. *Rulyov N.N.* Colloidal-hydrodynamic theory of flotation, http://preprint. chemweb.com /physchem/ 0103026 (2001).

25. *Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Степанов С.А. и др.* Флокуляция шламов сульфидных минералов гидрофобным полимером // ФТПРПИ - 2000. -№5.

Коротко об авторах

Вигдергауз В.Е. – ИПКОН РАН.