

УДК 622.765

**КИНЕТИКА ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЗЕРЕН ПИРИТА НА ПУЗЫРЬКЕ ВОЗДУХА
В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ СУСПЕНЗИИ**

А. А. Николаев, А. А. Петрова, Б. Е. Горячев

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: nikolaevopr@misis.ru,
Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Изучена минерализация пузырька воздуха зернами пирита. Выявлена зависимость изменения площади минеральной нагрузки пузырька воздуха от времени перемешивания суспензии, концентрации бутилового ксантогената калия и крупности пирита. Показана связь между площадью минерализации пузырька воздуха и массой минеральной нагрузки. На основе экспериментальных данных рассчитано количество зерен пирита узкого класса крупности, закрепляющихся на пузырьке воздуха за время перемешивания, и их масса. Рассчитаны значения физических сил, действующих на минеральную нагрузку пузырька воздуха пиритом крупностью $-0.1 + 0.071$, $-0.071 + 0.044$ и $-0.044 + 0$ мм при разном времени перемешивания суспензии, значения абсолютной и удельной удерживающей силы.

Флотация, минерализация пузырька воздуха, кинетика флотации, пирит, ксантогенат калия, флотационная сила, закрепление частицы на пузырьке

Флотация — основной процесс при обогащении руд цветных и редких металлов, который состоит из subprocessов столкновения зерен с пузырьками воздуха, их закрепления на пузырьках, сохранности контакта с пузырьками в процессе их всплытия в пенный слой и перехода из пены в концентрат [1–5]. В процессе всплытия пузырька происходит его столкновение со множеством минеральных зерен разной степени гидрофобности. Столкновение с гидрофобными минеральными зернами приводит к минерализации пузырька воздуха, которая зависит от многих факторов: крупности его и минеральных зерен, типа и расхода используемых флотационных реагентов, физико-химических свойств поверхности минеральных зерен и жидкой фазы флотационной пульпы, гидродинамики потоков во флотационной камере [6–13].

Скорость минерализации единичного пузырька воздуха определяет кинетику флотации минеральных зерен перерабатываемой руды, именно поэтому исследование кинетики минерализации индивидуального пузырька и изучение явлений с этим связанных — актуальная задача [3, 5, 7, 8]. Исследование минерализации пузырька воздуха выполнено на основном минерале медно-цинковых и полиметаллических руд — пирите [6, 9].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00938).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка минерала к исследованиям. Пробу крупнокускового пирита одного из медно-цинковых месторождений России дробили, после чего вели его сухое измельчение в керамической мельнице. Выделяли узкие классы крупности $-0.1 + 0.071$, $-0.071 + 0.044$ и $-0.044 + 0$ мм. Каждый класс крупности подвергали исследованию.

Исследование кинетики закрепления минеральных зерен на пузырьке воздуха. Методика и аппаратура. Подготовленную пробу пирита узкого класса крупности подвергали изучению кинетики закрепления на стационарном пузырьке воздуха. Изучение закрепления минеральных зерен на пузырьке воздуха проводили на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.

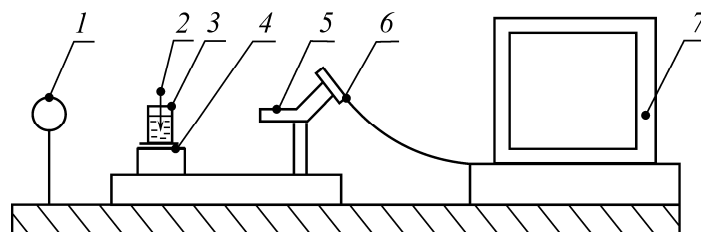


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по изучению закрепления минеральных зерен на пузырьке воздуха: 1 — источник света; 2 — микрошприц; 3 — кювета; 4 — магнитная мешалка; 5 — оптическая система микроскопа; 6 — видеокамера; 7 — персональный компьютер

Навеску мономинеральной фракции массой 0.5 г крупностью $-0.1 + 0.071$, $-0.071 + 0.044$ или $-0.044 + 0$ мм помещали в кювету. Затем наливали дистиллированную воду и вели кондиционирование минерала с дистиллированной водой в течение 5 мин при перемешивании суспензии магнитной мешалкой. После остановки мешалки и осаждения частиц осуществлялась декантация (фильтрование) жидкой фазы. К твердой фазе, находящейся в кювете, добавляли раствор собирателя (бутиловый ксантогенат калия) заданной концентрации и перемешивали с ним минеральную навеску в течение 5 мин.

При помощи микрошприца с капилляром, вводимого в верхнюю часть кюветы, выдували пузырек воздуха постоянного объема и изучали кинетику закрепления. Для этого суспензия 10 с перемешивалась, после чего пузырек фотографировали. Данная операция повторялась с временным интервалом 10 с, причем общее время опыта составило 1 мин. Примеры фотографий пузырька воздуха и закрепившихся на нем минеральных зерен представлены на рис. 2.

Анализ закрепления минеральных зерен на пузырьке воздуха проводили визуально и с использованием графического редактора. Для оценки минеральной нагрузки пузырька воздуха рассчитывали площадь шарового сегмента, занятого закрепившимися минеральными зернами (рис. 2в), принимая допущение о равномерном распределении зерен по поверхности сегмента, что подтверждалось на практике.

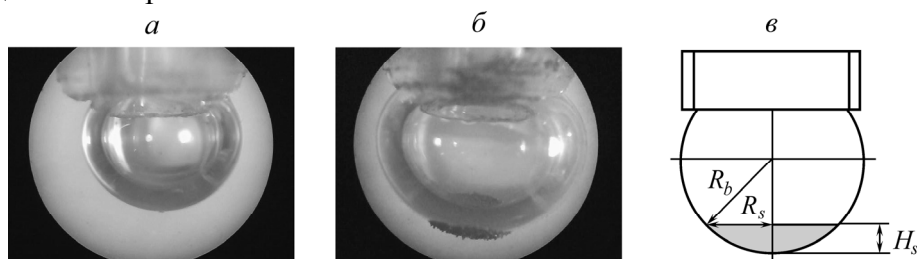


Рис. 2. Фотографии пузырька воздуха и схема расчета сегмента минеральной нагрузки: а — пузырек воздуха; б — закрепившиеся на пузырьке воздуха минеральные зерна; в — схема расчета сегмента минеральной нагрузки на пузырьке

Площадь шарового сегмента вычисляли по формуле [14]:

$$S_s = 2\pi R_s H_s,$$

где H_s , R_s — высота и радиус шарового сегмента, мм.

Высоту шарового сегмента минеральной нагрузки находили по формуле

$$H_s = R_b - \sqrt{R_b^2 - R_s^2},$$

где R_b — радиус пузырька воздуха, мм.

Исследование кинетики закрепления зерен пирита на пузырьке воздуха. Результаты изучения влияния времени перемешивания суспензии на площадь шарового сегмента минеральной нагрузки пузырька воздуха в зависимости от концентрации бутилового ксантогената калия и крупности пирита показаны на рис. 3.

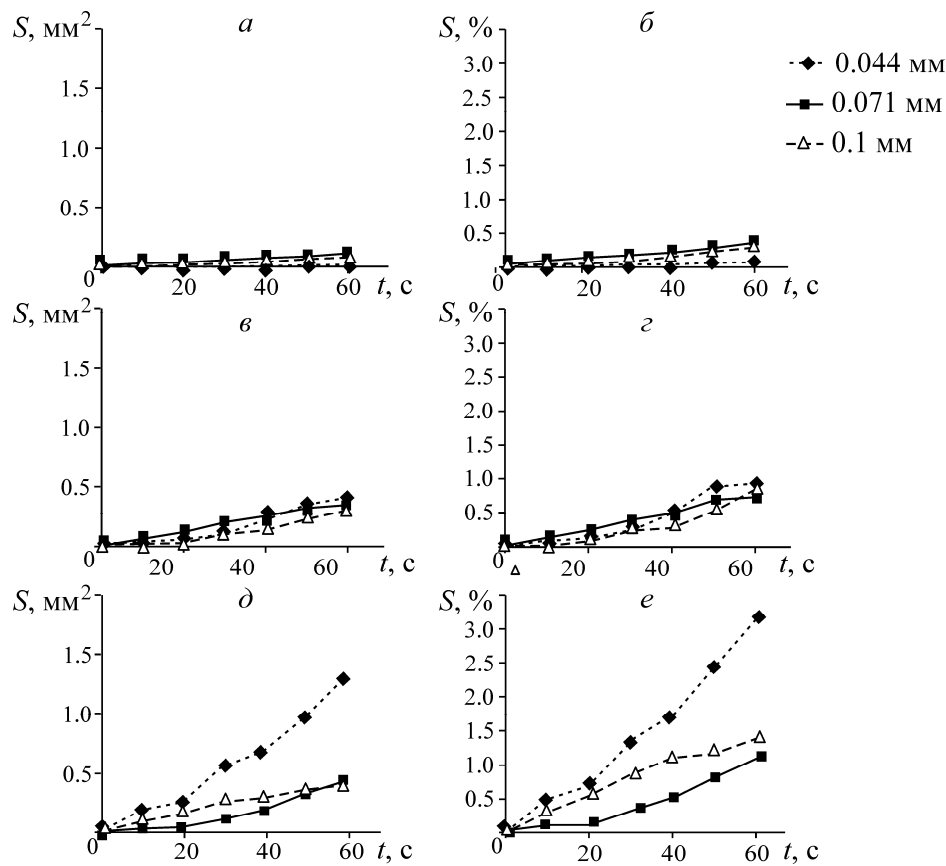


Рис. 3. Зависимость абсолютной (а, в, д) и относительной (б, г, е) площади сегмента минеральной нагрузки (пирита) от времени перемешивания суспензии пирита различной крупности. Концентрация рабочих растворов бутилового ксантогената калия в жидкой фазе, мг/л: а, б — 0; в, г — 1; д, е — 100

Для сравнительной оценки результатов рассчитана относительная площадь сегмента минеральной нагрузки:

$$S = \frac{S_s}{S_b} \cdot 100\%.$$

Из рис. 3 видно, что увеличение продолжительности перемешивания с 10 до 60 с приводит к росту площади минеральной нагрузки пузырька воздуха. Небольшое увеличение площади минеральной нагрузки наблюдалось и без предварительной обработки пирита собирателем. В этом случае наименьшие ее значения наблюдались для шламистого пирита крупностью

$-0.044 + 0$ мм. Несколько большими были значения площади минеральной нагрузки для пирита крупностью $-0.1 + 0.071$ и $-0.071 + 0$ мм. Вид кинетических зависимостей близок к линейному, что свидетельствует о постоянстве скорости минерализации пузырька воздуха в течение всего времени исследования.

После добавления бутилового ксантогената калия площадь минеральной нагрузки повышалась, что является следствием гидрофобизации поверхности зерен пирита и улучшением их закрепления на пузырьке воздуха. Абсолютные и относительные площади минеральной нагрузки пузырька воздуха через 60 с стали максимальными для шламистого пирита при концентрации бутилового ксантогената калия 1 мг/л, а при высокой концентрации собирателя (100 мг/л) площадь минеральной нагрузки была значительно больше на протяжении всего времени исследования. Интенсивность прироста площади минеральной нагрузки пузырька шламистого пирита была наибольшей, что следует из вида кинетических кривых.

Влияние концентрации собирателя на площадь минеральной нагрузки пузырька воздуха можно проследить по зависимостям, изображенным на рис. 4.

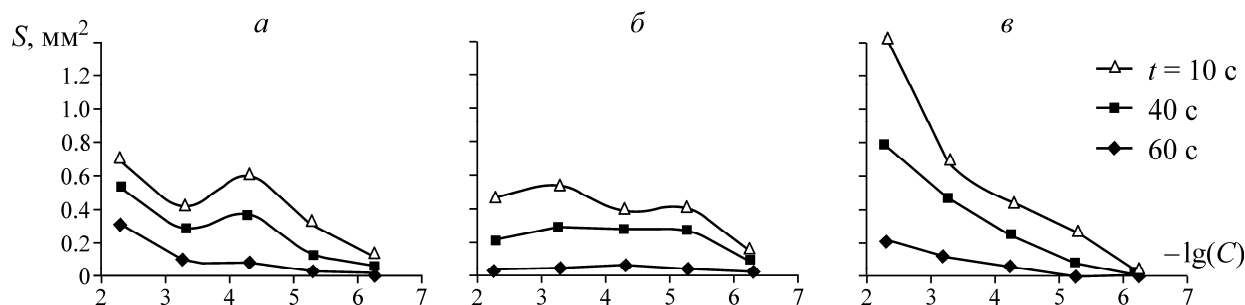


Рис. 4. Зависимость площади минеральной нагрузки пузырька воздуха от мольной концентрации C рабочих растворов бутилового ксантогената калия. Крупность пирита, мм: a — $d = -0,1+0,071$; b — $-0.071 + 0.044$; v — $-0.044 + 0$

Для пирита крупностью $-0.1 + 0.071$ и $-0.044 + 0$ мм повышение концентрации бутилового собирателя калия приводило к росту площади минеральной нагрузки пузырька воздуха при 10, 40 и 60 с. Влияние концентрации бутилового ксантогената калия на площадь минеральной нагрузки в большей степени проявилось для шламистого пирита через 40 и 60 с, а для крупнозернистого пирита при малом времени перемешивания 10 с.

При закреплении зерен пирита флотационной крупности $-0.071 + 0.044$ мм влияние концентрации не столь ярко выражено. Так, после 10 и 400 с перемешивания суспензии площадь минеральной нагрузки пузырька оставалась постоянной при всех изученных концентрациях бутилового ксантогената калия (см. рис. 4б). Эффект повышения площади минеральной нагрузки с увеличением концентрации собирателя для данной крупности начинал проявляться только через 60 с и был меньшим по сравнению с пиритом крупностью $-0.04 + 0$ и $-0.1 + 0.071$ мм.

Как отмечалось ранее, не только концентрация собирателя, но и крупность минерала может влиять на кинетику площади минеральной нагрузки пузырька воздуха. Такие значения для узких классов крупности пирита $-0.1 + 0.071$, $-0.071 + 0.044$ и $-0.044 + 0$ мм при разной концентрации бутилового ксантогената калия показаны на рис. 5.

При закреплении необработанного собирателем пирита на пузырьке воздуха максимальная площадь его минерализации наблюдалась для крупности $-0.071 + 0.044$ мм и составила 0.02, 0.07 и 0.13 мм² для 10, 40 и 60 с соответственно. Сопоставимые значения были и для крупности $-0.1 + 0.071$ мм. Площадь минерализации пузырька шламистым пиритом находилась на низком уровне 0.02 мм².

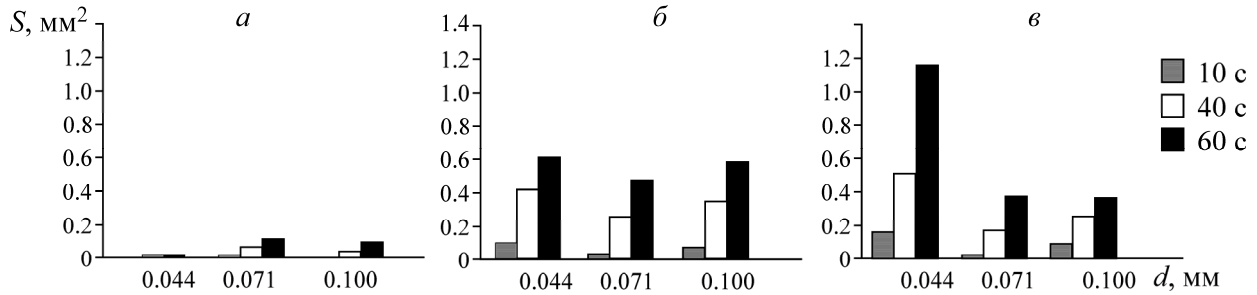


Рис. 5. Зависимость площади минеральной нагрузки пузырька воздуха от крупности пирита. Концентрация рабочих растворов бутилового ксантогената калия, мг/л: а — 0; б — 10; в — 100

При концентрации бутилового ксантогената калия 10 мг/л влияние крупности менялось следующим образом: площадь минерализации шламистого пирита возрастала до 0.1, 0.4 и 0.6 мм² и была близкой к крупности пирита – 0.1 + 0.071 мм. Для пирита флотационной крупности площадь минеральной нагрузки составляла 0.04, 0.3 и 0.5 мм², т. е. при данной концентрации собирателя для изученных классов крупности пирита наблюдались близкие значения площади минеральной нагрузки пузырька воздуха.

Повышение концентрации бутилового ксантогената калия в 10 раз (100 мг/л) меняло картину. Для класса – 0.044 + 0.071 мм существенно повышалась площадь минеральной нагрузки до 0.2, 0.6 и 1.3 мм², которая значительно превышала площадь минеральной нагрузки для остальных классов крупности пирита. Площадь минеральной нагрузки класса – 0.1 + 0.071 мм в начальный момент времени (10 с) составила 0.1 мм², что на порядок превышало соответствующую площадь для класса – 0.071 + 0.044 мм. С увеличением времени перемешивания происходило выравнивание этих площадей в сторону их роста до уровня 0.4 мм².

Так как площадь минеральной нагрузки не позволяет напрямую судить о количественных характеристиках минеральной нагрузки, то желательно иметь связь между площадью минеральной нагрузки и массой зерен заданной крупности и плотности. Учитывая, что при проведении опытов по минерализации пузырька скорость перемешивания минеральной суспензии пирита постоянная, можно допустить постоянство гидродинамических условий перемешивания. Тогда скорость минерализации пузырька воздуха можно выразить в следующем виде:

$$\frac{dM_m}{dt} = k k_h k_i \frac{dS_s}{dt}, \quad (1)$$

где k — коэффициент, учитывающий плотность, крупность, объем и форму минерального зерна; k_h — коэффициент, учитывающий плотность упаковки минеральных зерен на поверхности пузырька воздуха; k_i — константа интенсивности закрепления зерна, зависящая от физико-химических условий его закрепления.

С учетом (1) изменению площади минеральной нагрузки будет соответствовать изменение массы минеральной нагрузки. Расчетные значения характеристик минеральной нагрузки пузырька воздуха в зависимости от времени перемешивания суспензии, выполненные по экспериментальным данным, приведены в табл. 1. Исходная концентрация бутилового ксантогената калия составила 10 мг/л. В расчетах принято, что форма зерен — кубической формы, а плотность их упаковки на поверхности пузырька воздуха равна $(0.7 - 1)S_s$.

Анализ данных табл. 1 показал, что с увеличением времени перемешивания суспензии пирита происходило увеличение числа закрепившихся на пузырьке воздуха минеральных зерен и, как следствие, массы минеральной нагрузки пузырька.

ТАБЛИЦА 1. Расчетные значения характеристики минеральной нагрузки пузырька воздуха пиритом в зависимости от времени перемешивания минеральной суспензии ($C_{кх} = 10$ мг/л)

$d, \text{ см}$	$S_s, \text{ см}^2$			$n, \text{ шт.}$			$M_{ms}, \text{ г}$			$F_g, \text{ дин}$		
				10 с	40 с	60 с				10 с	40 с	60 с
Плотность упаковки зернами пирита поверхности пузырька $1S_s$												
0.01	0.00103	0.00287	0.00406	10.30	28.70	40.60	0.0000515	0.0001435	0.000203	0.050	0.140	0.199
0.0071	0.00032	0.00193	0.00428	6.35	38.29	84.90	0.00001136	0.000068515	0.00015194	0.011	0.067	0.149
0.0044	0.00188	0.007	0.0129	97.11	361.57	666.32	0.00004136	0.000154	0.0002838	0.041	0.151	0.278
Плотность упаковки зернами пирита поверхности пузырька $0.9S_s$												
0.01	0.00103	0.00287	0.00406	9.27	25.83	36.54	0.00004635	0.00012915	0.0001827	0.045	0.127	0.179
0.0071	0.00032	0.00193	0.00428	5.71	34.46	76.41	0.000010224	6.16635E-05	0.000136746	0.010	0.060	0.134
0.0044	0.00188	0.007	0.0129	87.39	325.41	599.69	0.000037224	0.0001386	0.00025542	0.037	0.136	0.251
Плотность упаковки зернами пирита поверхности пузырька $0.8S_s$												
0.01	0.00103	0.00287	0.00406	8.24	22.96	32.48	0.0000412	0.0001148	0.0001624	0.040	0.113	0.159
0.0071	0.00032	0.00193	0.00428	5.08	30.63	67.92	0.000009088	0.000054812	0.000121552	0.009	0.054	0.119
0.0044	0.00188	0.007	0.0129	77.69	289.26	533.06	0.000033088	0.0001232	0.00022704	0.032	0.121	0.223
Плотность упаковки зернами пирита поверхности пузырька $0.7S_s$												
0.01	0.00103	0.00287	0.00406	7.21	20.09	28.42	0.00003605	0.00010045	0.0001421	0.035	0.099	0.139
0.0071	0.00032	0.00193	0.00428	4.44	26.80	59.43	0.000007952	4.79605E-05	0.000106358	0.008	0.047	0.104
0.0044	0.00188	0.007	0.0129	67.98	253.10	466.43	0.000028952	0.0001078	0.00019866	0.028	0.106	0.194

Влияние крупности проявлялось по-разному. Так, с уменьшением крупности пирита происходило увеличение числа закрепившихся на пузырьке зерен минерала. При уменьшении крупности пирита с $-0.1 + 0.071$ до $-0.071 + 0.044$ мм масса минеральной нагрузки уменьшалась, а последующее уменьшение крупности до $-0.044 + 0$ мм приводило к обратному росту массы до практически тех же значений.

Подобный характер изменения массы нашел свое отражение и в значении силы тяжести (см. табл. 1), действующей на минеральную нагрузку в воде F_g . Даже при гипотетически максимальной плотности упаковки минеральной нагрузки, равной 1, увеличение продолжительности перемешивания с 10 до 60 с приводило к росту силы тяжести с 0.05 до 0.199 дин для крупнозернистого пирита, с 0.011 до 0.149 дин — для пирита флотационной крупности и с 0.041 до 0.278 дин — для шламистого пирита.

Снижение плотности упаковки минеральной нагрузки несколько снижало количество закрепившихся на пузырьке минеральных зерен и массу минеральной нагрузки, что проявлялось в закономерном снижении силы тяжести при сохранении порядка значений F_g даже при $0.7S_s$.

Однако при флотации, как и в проведенных опытах, отмечалось перемешивание пульпы. Поэтому баланс сил, действующих на минеральное зерно, закрепившееся на пузырьке воздуха, с учетом динамической силы можно записать так:

$$F_f = F_g - F_{Ar(m)} + F_c + F_d, \quad (2)$$

где F_f — флотационная (удерживающая) сила; $F_{Ar(m)}$ — сила Архимеда, действующая на минеральное зерно; F_g — сила тяжести; F_c — капиллярная сила; F_d — динамическая сила отрыва.

С учетом реальной скорости перемешивания суспензии в процессе проведения экспериментов рассчитаем динамическую силу, отрывающую минеральное зерно от пузырька, которую можно принять равной центробежной силе, действующей на зерно, перемещающееся по поверхности пузырька.

Тогда выражение (2) примет следующий вид:

$$F_f = mg - \rho_l g V_m + S_s \frac{2\gamma_{l-g}}{R_b} + \frac{mv^2}{R_b}, \quad (3)$$

где m — масса минерального зерна, закрепившегося на пузырьке воздуха; g — ускорение свободного падения; ρ_l — плотность жидкости (воды); V_m — объем минерального зерна; γ_{l-g} — поверхностное натяжение на границе раздела “жидкость–газ”; v — скорость зерна; R_b — радиус пузырька воздуха.

Решив уравнение (3) с учетом экспериментальных данных, можно найти значение как силы F_f , необходимой для удержания единичного зерна пирита заданной крупности, так и силы, необходимой для удержания минеральной нагрузки разной массы в разные промежутки времени на пузырьке воздуха (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Значения силы, удерживающей минеральную нагрузку пузырька воздуха, в зависимости от времени перемешивания суспензии пирита и крупности минерала ($C_{КХ} = 10$ мг/л)

Сила	$d = 0.1$ мм			$d = 0.071$ мм			$d = 0.044$ мм		
	10 с	40 с	60 с	10 с	40 с	60 с	10 с	40 с	60 с
$F_{f(m)}$, дин	0.738	2.055	2.908	0.226	1.362	3.02	1.308	4.869	8.973
$\Delta F_{f(m)}$, %	74.63			92.52			85.42		
$F_{f(m)}^{уд}$, дин/см	2.56			1.79			1.09		

Наибольшие значения $F_{f(m)}$ наблюдались для шламистых зерен пирита. Увеличение времени перемешивания суспензии с 10 до 60 с приводило к росту силы, удерживающей минеральную нагрузку на пузырьке воздуха, с 1.308 до 8.973 дин (на 7.7 дин) для пирита крупностью $-0.044 + 0$ мм, с 0.226 до 3.02 дин (на 2.8 дин) для крупности $-0.071 + 0.044$ мм и с 0.738 до 2.908 дин (на 2.2 дин) для крупности $-0.1 + 0.071$ мм.

Относительное изменение удерживающей силы во времени

$$\Delta F_{f(m)} = \frac{F_{f(m)}^{60c} - F_{f(m)}^{10c}}{F_{f(m)}^{60c}} 100\% \quad (7)$$

максимально (92.52 %) для класса крупности $-0.071 + 0.044$ мм, а минимально (74.63 %) для класса крупности $-0.1 + 0.071$ мм.

Анализ значений удельной удерживающей силы

$$F_{f(m)}^{уд} = \frac{F_{f(m)}}{l} \quad (8)$$

(l — длина трехфазного периметра смачивания) показал, что с ростом крупности пирита с $-0.044 + 0$ до $-0.1 + 0.071$ мм значение удельной удерживающей силы увеличивалось с 1.09 до 2.56 дин/см, а время перемешивания не влияло на значения $F_{f(m)}^{уд}$ в границах каждого класса крупности пирита (см. табл. 2).

ВЫВОДЫ

Предложенная методика позволила изучить кинетику минерализации пузырька воздуха в зависимости от крупности пирита и концентрации бутилового ксантогената калия.

Выявлена закономерность изменения площади минеральной нагрузки пузырька воздуха пиритом от времени перемешивания суспензии, проявляющаяся в росте площади с увеличением продолжительности перемешивания, а также от крупности пирита и концентрации бутилового ксантогената калия при разной продолжительности перемешивания суспензии.

Показано, что кинетика изменения минеральной нагрузки пузырька воздуха может быть косвенно оценена с использованием фактически измеренной площади минеральной нагрузки пузырька воздуха, плотности минерала, его формы и плотности упаковки площади минерализации.

Проведенные исследования позволили рассчитать удерживающую силу пузырька воздуха в динамических условиях, значения которой повышались с увеличением продолжительности перемешивания суспензии. Удельные значения удерживающей силы не изменялись с увеличением продолжительности перемешивания суспензии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классен В. И., Мокроусов В. А. Введение в теорию флотации. — 2-е изд. — М.: Госгортехиздат, 1959. — 636 с.
2. Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К. и др. Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1990. — 363 с.
3. Рубинштейн Ю. Б., Филиппов Ю. А. Кинетика флотации. — М.: Наука, 1980. — 367 с.

4. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика. — М.: ИД Руда и Металлы, 2008. — 272 с.
5. **Кондратьев С. А.** Минерализация пузырьков во флотационном процессе // ФТПРПИ. — 2004. — № 1. — С. 99–107.
6. **Абрамов А. А.** Технология обогащения руд цветных металлов. — М.: Недра, 1983. — 359 с.
7. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Теория и практика повышения контрастности смачиваемости минералов // Горн. журн. — 2005. — № 4. — С. 59–63.
8. **Кондратьев С. А.** Влияние основных параметров флотации на отрыв гидрофильной частицы от пузырька // ФТПРПИ. — 2005. — № 4. — С. 94–101.
9. **Горячев Б. Е., Наинг Лин У., Николаев А. А.** Особенности флотации пирита одного из медно-цинковых месторождений Уральского региона бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия // Цв. металлы. — 2014. — № 6. — С. 16–22.
10. **Verrelli D. I., Koh P. T. L., and Nguyen A. V.** Particle–bubble interaction and attachment in flotation, *Chemical Engineering Science*, 2011, Vol. 66, Issue 23. — P. 5910–5921.
11. **Горячев Б. Е., Николаев А. А.** Взаимосвязь физико-химических характеристик смачивания поверхности двухкомпонентных твердых тел с флотируемостью частиц с той же поверхностью // ФТПРПИ. — 2006. — № 3. — С. 103–111.
12. **Самыгин В. Д., Григорьев П. В.** Моделирование влияния гидродинамических факторов на селективность процесса флотации. Ч. 1. Влияние диаметра пузырька и диссипации турбулентной энергии // ФТПРПИ. — 2015. — № 1. — С. 145–152.
13. **Самыгин В. Д., Григорьев П. В.** Моделирование влияния гидродинамических факторов на селективность процесса флотации. Ч. 2. Влияние разделения исходного питания на крупные и мелкие фракции частиц // ФТПРПИ. — 2015. — № 2. — С. 161–166.
14. **Гусев В. А., Мордкович А. Г.** Математика: справ. материалы. — М.: Просвещение, 1990. — 416 с.

Поступила в редакцию 16/XI 2015