

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 669.743.27 : 669.054.83

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ФЛОТАЦИИ

**В. А. Чантурия¹, Н. Л. Медяник², И. В. Шадрунова¹,
О. А. Мишурина², Э. Р. Муллина²**

¹*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,*

E-mail: shadrunova_@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия

²*Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,
E-mail: medyanikmagnitka@mail.ru, ул. Ленина, 38, 455000, г. Магнитогорск, Россия*

Приведены результаты экспериментальных исследований условий формирования газовой дисперсии, образующейся в процессе электролитической флотации. Рассмотрены основные условия появления электролизных пузырьков газа. Представлен анализ влияния параметров процесса электролиза и электролитического состава водных растворов на дисперсионность и газонасыщенность электролизных растворов. Проанализированы факторы, влияющие на электрическое состояние поверхности пузырьков, выделяющихся в процессе электролиза.

Электролитическая флотация, пузырьки, газы, параметры процесса, извлечение

DOI: 10.15372/FTPRPI20190310

Основная особенность электролитической флотации — малый размер образующихся пузырьков газов (20–100 мкм). Пузырьки газа, возникающие при электрообработке водных растворов, имеют поверхностный заряд, совпадающий по знаку с зарядом электрода, на котором он выделяется: на катоде — отрицательно заряженные пузырьки H₂, на аноде — положительно заряженные пузырьки O₂ [1–3]. Данное условие — основа формирования флотокомплекса “частица–пузырек” в случае проведения безреагентной флотации. Определяющим условием закрепления и сохранения гидрофильной частицы на пузырьке газа является наличие электростатического притяжения разноименно заряженных потенциалов поверхностей дисперсной частицы и пузырька. Безреагентная электрофлотация широко применяется для извлечения и концентрирования дисперсной фазы гидроксидов металлов (марганец, цинк и др.) [4–5].

Электрическое состояние поверхности пузырьков, выделяющихся в процессе электролиза, изучено в [3]. Показано, что независимо от компонентного состава и концентрации ионов электролитов в водном растворе выделяющиеся на электродах пузырьки газов всегда заряжены одноименно с электродом. Эта закономерность сохраняется и для других электролизных газов. Отсутствие влияния химической природы электролитов и их концентрации в объеме жидкой

фазы на знак заряда газовых пузырьков объясняется тем, что разложение электролитов сопровождается значительным повышением концентрации ионов OH^- в прикатодном слое и ионов H^+ в прианодном слое. В момент образования пузырек соответствующего газа оказывается в зоне повышенной концентрации тех или иных ионов, которые, адсорбируясь на его поверхности, сообщают ему положительный или отрицательный заряд.

Эффективность формирования флотокомплекса “частица–пузырек” зависит от размеров образующихся пузырьков газа и их объемной концентрации в системе (газонаполнения) [6]. Установлено, что электролитическая флотация протекает тем успешнее, чем больше общая поверхность газовых пузырьков и чем больше площадь контакта их с флотируемыми частицами [1, 6].

Согласно [2, 3, 7], безреагентная электролитическая флотация гидрофильных частиц, ввиду их хрупкости и высокой диспергированности, протекает преимущественно при участии отрицательно заряженных пузырьков водорода, выделяющихся в значительно большем количестве, чем пузырьки кислорода в процессе электрообработки системы. Следует учитывать, что растворимость водорода в водных растворах в 30 раз меньше растворимости кислорода.

Скорость и эффективность электрофлотации зависит от температуры обрабатываемой жидкости. Ее повышение способствует уменьшению перенапряжения водорода на $\sim 2-3$ мВ на каждый градус. С повышением температуры от 20 до 80 °С показатели перенапряжения водорода для большинства металлов снижаются на 30–40 % [3]. При этом уменьшается вязкость жидкости и поверхностное натяжение на границе раздела фаз, увеличивается скорость подъема газовых пузырьков и, как следствие, снижается газонаполнение, что замедляет процесс разделения дисперсных систем [1, 6, 7].

В [3] указывается, что изменение температуры раствора определяет различную степень гидратации поверхности осадка и их дисперсность, что должно сказаться на флотационных свойствах извлекаемых осадков. Исследования показали, что наиболее благоприятные условия для образования гидратной фазы осадков металлов и последующей их флотации создаются в растворах с температурой до 20 °С. В [5] отмечено, что размер выделяющихся пузырьков газа существенно зависит от материала и конструкции электродов. Установлено, что с увеличением кривизны и диаметра поверхности катода уменьшается размер образующихся пузырьков газа, что приводит к интенсификации процесса электролитической флотации. Отрыв пузырька от поверхности электрода происходит в момент, когда сила гидростатического подъема пузырька и сила, обусловленная капиллярным давлением газа в нем, превышают силу, обусловленную поверхностным натяжением жидкости, т. е. равновесие пузырька газа определяется действием только капиллярных сил и сил тяжести.

Анализ литературных данных подтверждает тот факт, что на дисперсионный состав газовых пузырьков, образующихся в процессе электролитической флотации, заметное влияние оказывают токовая нагрузка на электродах, материал электродов и состав дисперсионной среды. В настоящей работе проведены экспериментальные исследования по изучению влияния плотности тока на катоде I_{sk} и состава дисперсионной среды на изменение основных параметров газожидкостной системы — скорости всплытия пузырьков, газонасыщения раствора и среднего диаметра образующихся пузырьков газа.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на лабораторном электрофлотаторе, изготовленном из оргстекла, в нижней части которого помещен электроблок, состоящий из пластины анода — в нижней части и закрепленного на ней в виде спирали катода — в верхней части. Материал катода — сталь ГОСТ 4986-90 толщиной 1 мм, анода — титан толщиной 2 мм с покрытием оксида рутения толщиной 5 мкм. В качестве источника постоянного тока выбран выпрямитель типа ТЕ 50/48 с регулируемой силой тока 0–50 А и напряжением 0–48 В. Электроблок показан на рис. 1.

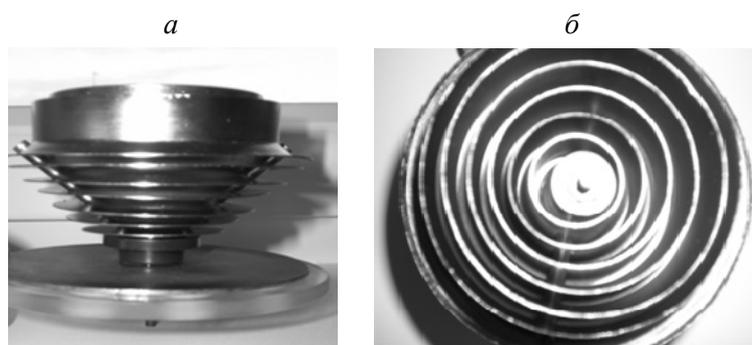


Рис. 1. Конструкция электроблока лабораторного электрофлотатора: *а* — вид сбоку; *б* — вид сверху

Конструкционная особенность используемых электродов выполнена таким образом, чтобы значительно увеличить рабочую поверхность катода. Это насытит электролизную систему преимущественно мелкодисперсными водородными газами, а также ускорит кинетику роста и отрыва пузырьков водорода с поверхности катода. Увеличение площади катода приведет к избыточному образованию ионов OH^- в прикатодном слое. Пузырьки водорода, приобретая избыточный отрицательный заряд, будут интенсивно отталкиваться от одноименно заряженной катодной поверхности, что позволит усилить электролитическую флотацию [4, 5, 7]. Конструкционные решения, используемые в работе электродов, благодаря выступам на поверхности катода, создают неравномерности электрического поля, увеличивая его напряженность, что интенсифицирует быстрый рост и отрыв мелких пузырьков с поверхности катода.

В качестве материала катода выбрана сталь, поскольку использование стальных плоских катодов в электрофлотационном процессе может увеличить газонаполнение системы и одновременно снизить перенапряжение водорода по сравнению с Ni, W, Pd и Pt и др. Это даст возможность получить пузырьки газа с меньшим диаметром и повысить общее газонаполнение системы [6].

Определение диаметра образующихся пузырьков газа в электрофлотаторе проводили с помощью цифровой видеокамеры. Для улучшения качества изображения применялось рассеянное освещение пузырьков подсветкой в задней части лабораторной установки. Для установления размеров пузырьков в различных рабочих условиях с помощью цифровой видеокамеры снимался процесс их всплытия. Проволока диаметром 1 мм запечатлена на видео в качестве калибровочного коэффициента при расчете размера пузырька. В эксперименте использовались модельные растворы различного состава:

раствор 1 = дистиллированная вода + 1 г/дм³ солей: NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃;

раствор 2 = 1 г/дм³ указанных солей + 0.05 г/дм³ дисперсной фазы марганца;

раствор 3 = 1 г/дм³ указанных солей + 0.10 г/дм³ дисперсной фазы марганца.

Дисперсная фаза марганца получена путем окисления ионов Mn^{2+} гипохлоритом натрия до нерастворимых форм марганца (III, IV). Электрообработку модельных растворов выполняли при плотностях тока на катоде от 60 до 140 А/м² при температуре 20 °С. Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 2.

Как показали экспериментальные наблюдения, пузырьки кислорода более крупные и в меньшей степени участвуют в процессах электролитической флотации, чем пузырьки водорода. Поэтому в работе рассмотрены закономерности изменения размеров только пузырьков водорода. Для получения воспроизводимых результатов распределения пузырьков по их диаметрам определялись размеры 100 пузырьков.

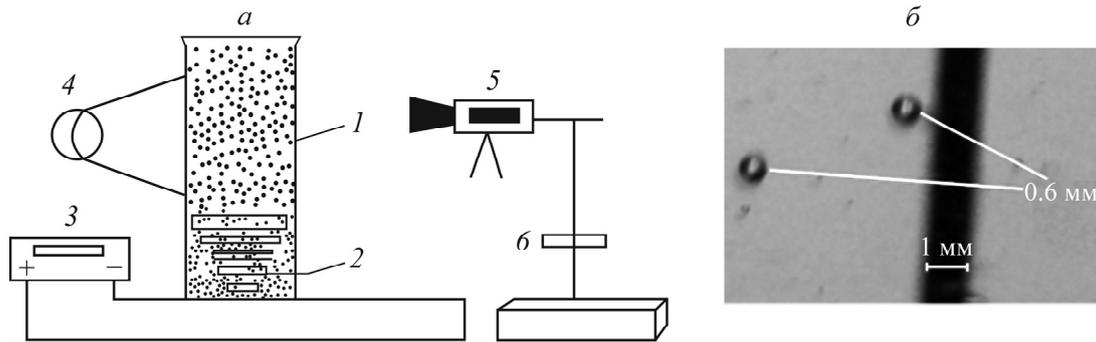


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальных исследований (а) и стоп-кадр размера пузырьков и калиброванной проволоки (б): 1 — камера электрофлотатора; 2 — электроды (катод, анод); 3 — источник постоянного напряжения; 4 — галогеновая лампа; 5 — цифровая камера; 6 — опорный штатив

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные данные по оценке среднего размера газовых пузырьков при изменении токовой нагрузки представлены в виде зависимостей на рис. 3. Их сравнительный анализ показал, что повышение плотности тока на электродах приводит к увеличению размеров образующихся пузырьков. При изменении I_{S_k} в диапазоне 60–140 А/м² средний размер пузырьков газа возрастает с 20 до 70 мкм в зависимости от состава раствора.

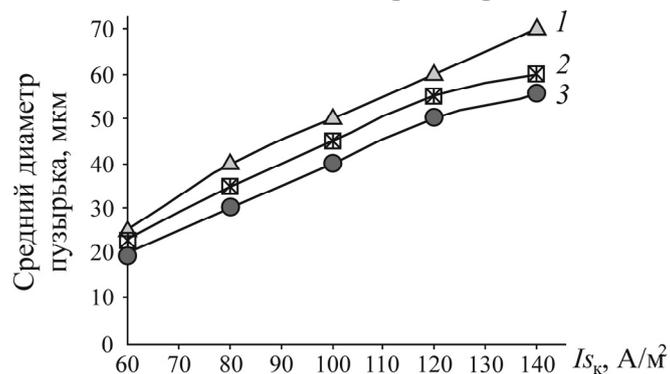


Рис. 3. Зависимость среднего размера пузырька водорода от плотности тока I_{S_k} в различных системах: 1 — дистиллированная вода + 1 г/дм³ солей NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃; 2 — раствор 1 + 0.05 г/дм³ дисперсной фазы марганца; 3 — раствор 1 + 0.10 г/дм³ дисперсной фазы марганца

Выявлено, что наличие в растворе нерастворимых примесей (дисперсной фазы марганца) приводит к уменьшению среднего размера образующихся пузырьков газа. Так, в чистых солевых растворах в интервале $I_{S_k} = 60–140$ А/м² средний размер пузырьков водорода изменяется от 25 до 70 мкм, а при введении в раствор дисперсной фазы Mn в количестве 0.10 г/дм³ средний размер газовых пузырьков в обозначенном диапазоне I_{S_k} уменьшается и изменяется в интервале от 20 до 55 мкм.

Из [1, 3, 6] известно, что размер газовых пузырьков, образующихся в процессе электролитической флотации, может зависеть не только от плотности тока на электродах и компонентного состава обрабатываемых растворов, но и от физических свойств системы (вязкости, плотности и поверхностного натяжения). Предварительные исследования показали, что реологические свойства исследуемых растворов идентичны свойствам воды, поэтому в настоящей работе не рассматривалось влияние данных параметров на дисперсионный состав образующихся в электрофлотаторе пузырьков газа.

При проведении экспериментов исследовано влияние плотности тока и состава дисперсионной среды на гидродинамические характеристики газожидкостной системы в электрофлотаторе, а именно на скорость всплытия газовых пузырьков и на газонасыщение системы. Установлено, что средний диаметр образующихся газовых пузырьков имеет значения < 0.10 мм, поэтому для расчета скорости подъема (всплывания) газов в дисперсном растворе при подаче тока на электроды использовали формулу $v = gr^2(\rho_n / 9\eta)$ (g — ускорение свободного падения, м/с^2 ; r — радиус пузырька газа, м ; ρ_n — плотность пузырька, г/м^3 ; η — коэффициент вязкости жидкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$ [5]). На рис. 4 приведены зависимости скорости всплытия газовых пузырьков от плотности тока на катодах и состава среды обрабатываемых растворов.

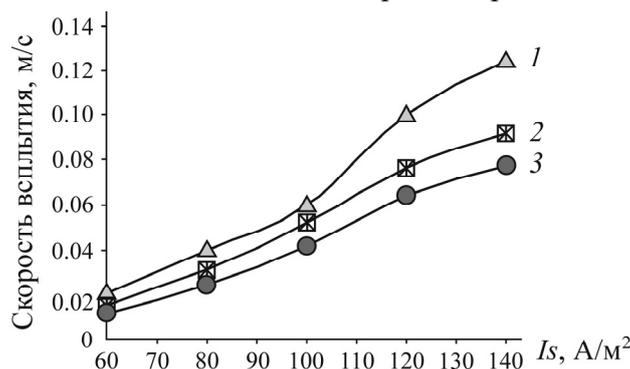


Рис. 4. Влияние плотности тока на скорость всплытия пузырьков газа H_2 : 1 — дистиллированная вода + 1 г/дм^3 солей NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 ; 2 — раствор 1 + 0.05 г/дм^3 дисперсной фазы марганца; 3 — раствор 1 + 0.10 г/дм^3 дисперсной фазы марганца

Полученные зависимости (рис. 4) показали, что на скорость всплытия газовых пузырьков концентрация дисперсной фазы в растворе оказывает незначительное влияние. При электрообработке чистых солевых растворов скорость всплытия газовых пузырьков носит неоднозначный характер. Так, на участках $I_{s_k} = 60 - 100 \text{ А/м}^2$ наблюдается монотонное небольшое увеличение скорости подъема пузырьков. При плотности тока более 100 А/м^2 , вследствие увеличения размера образующихся газовых пузырьков, происходит резкий рост скорости их поднятия. Характер зависимости скорости всплытия газовых пузырьков от плотности тока на электродах в дисперсионных растворах носит более монотонный и прямолинейный характер. Такая особенность свидетельствует о том, что нерастворимый гидроксокомплекс обладает стабилизирующим действием на газывыводящую эмульсию, чем можно объяснить хорошую флотуемость данной дисперсной фазы.

Газонаполнение исследуемых растворов возрастает с увеличением плотности тока на электродах, высоты электродов, вязкости электролита и уменьшением расстояния между электродами. Отмечено, что если электролитическую флотацию проводить при постоянной температуре, т. е. при постоянной вязкости растворов электролита и заданных параметрах конструкции электрофлотатора (высоте и межэлектродном пространстве), то газонаполнение жидкости пузырьками будет зависеть только от плотности тока, подаваемой на электроды. В данном случае газонаполнение жидкости над электродным блоком определится выражением

$$\Gamma = A_3 \frac{I_{s_k}}{\rho_n} v,$$

где $A_3 = 0.0376$ — электрохимический эквивалент водорода; I_{s_k} — плотность тока, подаваемая на катоды, А/м^2 ; v — скорость подъема газов в дисперсном растворе, м/с [4].

Из приведенной формулы следует, что газонаполнение жидкости пузырьками водорода прямо пропорционально катодной плотности тока $I_{\text{к}}$ и обратно пропорционально плотности пузырьков водорода ρ_n и скорости их подъема v . Стоящие в знаменателе величины, так же как и электрохимический эквивалент водорода A_3 , являются постоянными для определенной системы и характеризуют ее физико-химические свойства. Следовательно, наиболее рациональные параметры плотности тока на электродах зависят только от особенностей физико-химических свойств системы. С превышением рационального диапазона значений плотности тока на электродах эффект флотации будет существенно снижаться из-за нарушения оптимального гидродинамического режима всплывания флотокомплексов при избытке газовых пузырьков.

При протекании электрофлотационного процесса выделяют три основных этапа:

- $I_{\text{к}} < I_{\text{к(опт)}}$ — процесс протекает с низкой скоростью и эффективностью;
- $I_{\text{к}} = I_{\text{к(опт)}}$ — процесс протекает с максимально оптимальной скоростью и эффективностью;
- $I_{\text{к}} > I_{\text{к(опт)}}$ — происходит интенсивное образование флотокомплексов, большая часть которых разрушается, не достигнув пенного слоя.

Исследования показали, что с увеличением плотности тока на электродах средний размер образующихся газовых пузырьков увеличивается, возрастает скорость их всплытия и общее газонаполнение системы. В оптимальном интервале токовой нагрузки средние диаметры газовых пузырьков, определенные методом цифровой фотосъемки, и диаметры частиц дисперсной фазы, полученные седиментационным методом, практически совпадают. Можно предположить, что максимальный захват между дисперсной частицей и пузырьком газа возможен при оптимально приближенных значениях их размеров. Это подтверждается теорией оптокинетической гетерокоагуляции, согласно которой для эффективного захвата дисперсных частиц пузырьком газа необходимо такое соотношение их геометрических размеров, которое определяет эффективность их столкновения и последующего притяжения. Максимальный эффект захвата будет наблюдаться при прохождении дисперсной частицы вблизи пузырька на расстоянии одного радиуса, т. е. при максимально идентичных размерах частицы и газового пузырька.

Согласно полученным результатам, в ходе протекания процесса электролитической флотации с участием взвешенных частиц гидроксида металла (марганца) при изменении параметров тока на катоде $I_{\text{к}}$ и концентрации взвешенных частиц наблюдается одновременное действие двух прямо противоположных факторов:

- увеличение $I_{\text{к}}$ способствует возрастанию среднего размера образующихся газовых пузырьков и приводит к ускорению динамики их подъема;
- увеличение концентрации дисперсной фазы в растворе приводит к уменьшению среднего размера образующихся газовых пузырьков и снижению скорости их подъема в реакционном объеме.

Оба фактора при указанных условиях и сочетаниях обеспечивают увеличение общего газонасыщения системы.

ВЫВОДЫ

Показано, что на изменение размера газовых пузырьков, скорости их всплытия и газонасыщение жидкости в ходе процесса электролитической флотации оказывают влияние плотность тока на электродах и концентрация дисперсной фазы. При малых значениях плотности тока на электродах (катодах) выделение газовых пузырьков незначительно и скорость их всплытия невысокая. Дальнейшее повышение токовой нагрузки приводит к снижению показа-

телей извлечения частиц дисперсной фазы вследствие нарушения оптимального гидродинамического режима. При этом наблюдается явление коалесценции электролизных пузырьков, сопровождающееся значительным уменьшением полезной поверхности газовой фазы в гетерогенной системе. Подобные крупные пузырьки, обладая более высокой кинетической энергией, при столкновении с уже образованным флотокомплексом не закрепляются на поверхности, а разбивают его. Варьируя значениями I_{sk} , можно создавать в обрабатываемой среде заданную концентрацию газовых пузырьков, изменять их размер и регулировать скорость и эффективность протекания процесса электролитической флотации. Наличие взвешенных частиц в растворе позволяет получать преимущественно мелкодисперсные газовые пузырьки с развитой поверхностью раздела фаз “газ–жидкость”, которые всплывают с небольшой скоростью. При их столкновении с частицами твердой фазы это намного увеличит время их взаимного контакта, повышающее вероятность разрыва разделяющей их гидратной прослойки, что завершается образованием флотокомплексов и повышает эффективность флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духин С. С., Эстрела-Льопис В. Р., Жалковский Э. К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. — Киев: Наук. думка, 1985. — 288 с.
2. Зекель Р. М., Недосекин А. Г., Морозов А. Ф., Макаренко В. К. О роли размера пузырьков при электрофлотации гидратных осадков тяжелых металлов без реагентов-собирателей // Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. — 1973. — С. 92–96.
3. Назарова Г. Н., Костина Л. В., Понурова Н. В. К вопросу о механизме взаимодействия металлсодержащих осадков с газовыми пузырьками при электролитической флотации // Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. — 1973. — С. 116 с.
4. Мишурина О. А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестн. Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова. — 2009. — № 3 (27). — С. 72–74.
5. Мелик-Гайказян В. И., Абрамов А. А., Рубинштейн Ю. Б., Емельянова Н. П., Юшина Т. И. Методы исследования флотационного процесса. — М.: Недра, 1990. — С. 28–45.
6. Рогов В. М. Применение электрокоагуляции-флотации для очистки сточных вод, содержащих высокодисперсные загрязнения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Новочеркасск, 1973. — 19 с.
7. Чантурия В. А., Шадрунова И. В., Медяник Н. Л., Мишурина О. А. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала // ФТПРПИ. — 2010. — № 3. — С. 89–96.

Поступила в редакцию 12/1 2019

После доработки 12/1 2019

Принята к публикации 26/1 2019