

УДК 622.7

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ,
ОБУСЛОВЛЕННАЯ ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПИВШИМСЯ РЕАГЕНТОМ**

С. А. Кондратьев¹, Н. П. Мошкин²

¹*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: kondr@misd.nsc.ru,
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

²*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН,
E-mail: nikolay.moshkin@gmail.com,*

просп. Академика Лаврентьева, 15, 630090, г. Новосибирск, Россия

Предложена гипотеза, согласно которой критическая толщина прорыва жидкой прослойки между минеральной частицей и пузырьком газа зависит от возможности образования и размера площади, занимаемой нанопузырьком. Показано, что критическая толщина прослойки равна высоте мениска, образовавшегося в момент прорыва. Размер и форма мениска характеризуются радиусом его шейки и краевым углом. Гипотеза основана на предположении, что размер шейки исходного мениска связан с диаметром посадочной площади нанопузырька. На поверхности гидрофильных частиц нанопузырьки отсутствуют, и прорыв жидкой прослойки у таких минералов затруднен. В условиях преимущественного влияния на устойчивость жидкой прослойки гидрофобного взаимодействия толщина ее прорыва у гидрофильных минералов значительно меньше толщины прорыва у гидрофобных минералов. Селективность флотационного разделения минералов, обусловленная действием химической формы сорбции, определяется соотношением критических толщин прорыва.

Флотация, гидрофобность, гидрофильность, минеральные частицы, нанопузырьки, химическая форма сорбции, критическая толщина прослойки, селективность

В практике пенной флотации селективное извлечение требуемого минерала из суспензии достигается за счет повышения свободной энергии границы раздела “твердое тело – жидкость” в результате введения в раствор соответствующих реагентов-собирателей, регулированием pH пульпы. В результате специфического химического взаимодействия анионов сульфгидрильного реагента с катионами кристаллической решетки — хемосорбции — образуется адсорбционный слой с “обратной” ориентацией: гидрофобный углеводородный радикал обращается в полярную водную среду, а полярные группы закрепляются на поверхности. Термодинамически невыгодная ориентация (вопреки правилу уравнивания полярности Ребиндера) возможна, если обусловленное этим возрастание свободной поверхностной энергии тела σ_{S-L} компенсируется убылью свободной энергии за счет энергии хемосорбционного взаимодействия. Образование подобных адсорбционных слоев вызывает гидрофобизацию твердой поверхности и снижение

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-05-00384).

смачивания. Одно из основных требований к параметрам процесса флотации сульфидов — выбор объемной концентрации для извлечения полезного компонента (условия образования и закрепления физической формы сорбции реагента не рассматриваются).

Адсорбция катионных реагентов несольфидными минералами может реализоваться путем ионно-электростатического взаимодействия. Установлено, что ζ -потенциал минерала в этом процессе играет ведущую роль. Сорбция реагента происходит, если поверхность минерала имеет отрицательный заряд. Основные требования к параметрам флотации — выбор объемной концентрации и области рН, при которой в результате сорбции реагента достигается нулевой или близкий к нулевому заряд минеральной поверхности. Выполнение указанного требования создает оптимальные условия для флотации и закрепления на минеральной поверхности реагента, представленного физической формой сорбции. С учетом возможности образования ионно-молекулярных ассоциатов оптимальный диапазон рН: $pK_a > \text{pH} > \text{pH}_{\text{т.н.з}}$.

Плотность сорбции реагентов определит степень гидрофобизации. Эксперимент показывает, что достаточная для извлечения требуемого минерала плотность составляет 2–20 % от условного монослоя. Низкая плотность сорбции мозаично закрепившегося реагента доказывает достаточность локальной гидрофобизации минерала для выполнения условий образования флотационного контакта.

Влияние рН пульпы на краевой угол Θ на несольфидных минералах происходит по следующей схеме. Изменение рН раствора приводит к сдвигу потенциала минеральных частиц, присутствующих в суспензии. Величина и знак скачка потенциала зависят от природы минерала, состава пульпы. Например, у кварца с увеличением рН раствора происходит увеличение отрицательного заряда его поверхности и соответствующее уменьшение σ_{S-L} . Это связано с адсорбцией гидроксильных ионов минеральной поверхностью и приобретением ею отрицательного заряда. Появление заряда на минерале приводит к ориентации полярных молекул воды по полю. Действующие между ними силы отталкивания вызывают уменьшение σ_{S-L} [1]. В соответствии с уравнением Юнга краевой угол смачивания будет уменьшаться с ростом заряда. Величину электростатической составляющей межфазного натяжения на границе “твердое тело–жидкость” можно оценить из выражения

$$\sigma_{S-L} = \eta\psi, \quad (1)$$

где η — заряд поверхности, Кл; ψ — ее потенциал, В. Если, как и в [2], принять согласно теории Гуи–Чепмена диффузное распределение заряда вблизи поверхности, то можно рассчитать величину электростатической составляющей поверхностного натяжения.

Известные зависимости потенциала поверхности минерала от рН пульпы позволяют численно определить σ_{S-L} , а по уравнению Юнга — краевой угол Θ . Величина Θ_A и, следовательно, форма мениска, образовавшегося в момент порыва, могут быть найдены в предположении, что изменение σ_{S-L} на величину $\Delta\sigma_{S-L}$ приводит не только к изменению Θ , но и к соответствующему изменению Θ_A .

Исследованиями [3, 4] установлено, что на гидрофобных поверхностях основное влияние на размер краевого угла Θ оказывает структурирование жидкости. В работе [3] приведены расчеты устойчивости смачивающих пленок водных растворов с учетом трех составляющих расклинивающего давления: электростатической, молекулярной и структурной. Найдено, что для получения сравнительно больших краевых углов 60–80°, формирующихся на плохо смачиваемых поверхностях, необходим учет гидрофобной составляющей расклинивающего дав-

ления. Численное моделирование значений краевого угла показало, что его существенный рост на гидрофобной поверхности кварца достигается только в случае отрицательного значения расклинивающего давления, обусловленного структурными силами.

В [4] расчет краевых углов на гидрофобной поверхности выполнялся в зависимости от величин потенциалов и степени гидрофильности поверхностей, граничащих с жидкой прослойкой. Заметное влияние электростатических сил на размер краевого угла наблюдается при высоких значениях и различных по знаку потенциалах частицы и пузырька. Роль гидрофобных сил в определении краевого угла существенна в случае отсутствия поверхностно активных веществ на пузырьке. Высокие показатели флотации достигаются при отсутствии заряда на минеральной поверхности или в изоэлектрической точке. Появление заряда приводит к структурированию прилегающих слоев жидкости, снижению σ_{S-L} в соответствии с (1) и снижению извлечения полезного компонента. В [4] уменьшение σ_{S-L} при появлении заряда на минеральной поверхности не учитывалось. Константа гидрофобных сил и характеристическая длина, определяющая дальность действия этих сил, подбирались без учета зависимости гидрофобности от поверхностного заряда. Можно предположить, что в области больших значений краевых углов основное влияние на них оказывает гидрофобная составляющая расклинивающего давления. Подбор потенциала на границе раздела “минерал – жидкость” для получения требуемого расчетного значения краевого угла должен сопровождаться неизбежной корректировкой σ_{S-L} в связи с изменением структурной составляющей расклинивающего давления.

Близкие результаты получены в работах [5 – 7]. Исследовалось истечение жидкости из прослоек, расположенных на необработанной (отступающий краевой угол $\Theta_R = 17^\circ$) и обработанной амиловым ксантогенатом (отступающий краевой угол $\Theta_R = 81^\circ$) пластинах золота. Показано, что истечение жидкости из прослойки первоначально обусловлено капиллярным давлением, создаваемым кривизной границы раздела “газ – жидкость”. В дальнейшем на истечение оказывают влияние поверхностные силы. Истечение из прослойки, граничащей с обработанной ксантогенатом пластиной золота, происходит значительно быстрее, ее прорыв отмечен при толщине 40 нм. На необработанной пластине золота прослойка с равновесной толщиной 103 нм оказалась стабильной [5]. Неустойчивость прослойки в первом случае авторы объяснили отрицательным значением гидрофобной составляющей, которая по абсолютной величине превысила другие составляющие расклинивающего давления.

Аналогичные результаты приводятся в [6, 7]. Применение ксантогената для гидрофобизации поверхности золота привело к повышению давления в прослойке относительно давления в объеме окружающей жидкости. Отрицательная структурная составляющая расклинивающего давления позволила преодолеть силы электростатического и молекулярного отталкивания и ускорила истечение жидкости из прослойки. Применение ксантогената с целью гидрофобизации минерала увеличивает абсолютное значение структурной составляющей расклинивающего давления и улучшает кинетику истечения жидкости из прослойки.

В [8] показано, что причиной прорыва прослойки жидкости между минеральной частицей и флотационным пузырьком могут являться нанопузырьки. В процессе истечения жидкости из прослойки и сближения наиболее крупного из числа находящихся на минеральной поверхности нанопузырька с флотационным пузырьком система “гидрофобизированный кварц – вода – воздух” заменяется системой “воздух – вода – воздух”. В первой системе все поверхностные силы по теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО) приводят к отталкиванию объектов взаимодействия. Во второй системе возможно их притяжение, обусловленное дисперсионным взаимодействием. Необходимо отметить, что молекулярное притяжение действует на

ограниченной площади, равной площади нанопузырька $\sim 0.25 \text{ мкм}^2$, а площадь грани минеральной частицы составляет в среднем 2500 мкм^2 . Поэтому нельзя согласиться с тем, что молекулярное притяжение окажет заметное влияние на взаимодействие пузырька с минеральной частицей. При электростатическом взаимодействии лучшие показатели флотации достигаются при минимальном значении заряда на минеральной поверхности, когда создаются наиболее благоприятные условия для физической сорбции реагента, и при использовании “свежих” пузырьков, не содержащих поверхностно-активных веществ. В этом случае ионно-электростатическое отталкивание не проявляется или бывает сравнительно слабым.

Таким образом, контактный угол Θ зависит в основном от гидрофобной составляющей расклинивающего давления, т. е. от свойств и плотности сорбции химически закрепившегося флотационного реагента, и в значительной степени контролируется его объемной концентрацией.

Контактный угол определяет один из параметров мениска, образовавшегося в момент прорыва жидкой прослойки, разделяющей пузырек газа и минеральную частицу. Прорыв возможен только в том случае, если частица приблизится к границе раздела “газ – жидкость” на расстояние, при котором происходит образование начального мениска с наступающим контактным углом Θ_A . Высота мениска z_0 определяет расстояние, на которое должны сблизиться объекты взаимодействия для самопроизвольного прорыва прослойки и формирования флотационного комплекса “частица – пузырек”. Если высота мениска уступает расстоянию между объектами взаимодействия в момент их максимального сближения, то образования флотационного комплекса не произойдет. Далее будем считать, что критический размер прослойки равен максимально возможной высоте мениска, образовавшегося на поверхности тела.

Высота мениска зависит от двух параметров — радиуса шейки r_0 и гидрофобности минеральной поверхности, характеризуемой Θ_A . Будем считать, что Θ_A минерала известен. Дадим оценку размера начального “сухого” пятна на минеральной поверхности, образовавшегося в результате локального прорыва жидкой прослойки. Этот размер характеризует второй параметр мениска — радиус его шейки. Примем размер “сухого” пятна равным размеру газового пузырька, выделившегося из раствора на минеральной поверхности. Для поверхностей с $\Theta_A < 90^\circ$ радиус газовых включений будет равен радиусу шейки мениска r_0 , а для гидрофобных поверхностей $\Theta_A > 90^\circ$ r_0 будет меньше размера газового включения и определится из формулы Лапласа.

Рассмотрим возможность образования пузырьков двух типоразмеров: микро- и нанопузырьков. Микропузырьки формируются в результате спонтанных флуктуаций среды и локального понижения давления. Пузырек зарождается после мгновенного создания пересыщения газа в растворе. При постоянных давлении и температуре изменение свободной энергии Гиббса ΔG (Дж) составит [9]:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - m\Delta\mu = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V} \Delta\mu,$$

где r — радиус пузырька, м; σ — удельная свободная поверхностная энергия, Дж/м²; $\Delta\mu = RT \ln(P/P_0)$, P/P_0 — коэффициент пересыщения раствора, R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T — абсолютная температура, К, P — исходное, повышенное давление раствора, Па, P_0 — остаточное давление, Па; m — количество вещества в частице нового агрегатного объекта, моль; V — молярный объем конденсированной фазы, м³/моль.

При малых значениях радиуса основной вклад в изменение свободной энергии дает квадратичный член, поэтому образование газовых пузырьков малого радиуса является термодинамически невыгодным процессом. Если $\Delta\mu > 0$, зависимость свободной энергии от радиуса имеет мак-

симум при некотором критическом значении радиуса пузырька $r_k = 2\sigma V / \Delta\mu$ [9]. Таким образом, если при всех $r < r_k$ увеличение размера зародыша новой фазы приводит к увеличению свободной энергии, то при $r > r_k$ рост зародыша становится термодинамически выгодным процессом.

Флуктуационное зарождение в гомогенной среде возможно лишь в случае высоких значений пересыщения раствора и выполнении неравенства $P / P_0 > 10$ [10].

Для получения пузырьков с размером r за счет сброса давления в жидкости $P > P_0$ исходное повышенное давление не должно быть меньше P :

$$P = P_0 \exp(V_m \frac{2\sigma}{RT r}).$$

Зная растворимость воздуха в воде и соблюдая то же самое соотношение в изменении концентрации газа, что и при изменении давления, можно оценить объем выделившегося газа в виде пузырьков при декомпрессии. От природы газа (полярности его молекул) будет зависеть растворимость и количество выделившегося газа.

Работа образования критического зародыша существенно уменьшается при гетерогенном зародышеобразовании нового агрегатного объекта, например при его образовании на минеральной поверхности. Если принять, что радиус кривизны поверхности критического зародыша r_k остается неизменным, а соотношение работ гетерогенного $W_k^{\Gamma_{\text{гет}}}$ и гомогенного $W_k^{\Gamma_{\text{гом}}}$ образований критических зародышей равно отношению их объемов, то указанное соотношение запишется в следующем виде [9]:

$$W_k^{\Gamma_{\text{гет}}} / W_k^{\Gamma_{\text{гом}}} = \frac{1}{4} (1 - \cos \Theta)^2 (2 + \cos \Theta).$$

Из этого соотношения следует, что при увеличении гидрофобности минерала работа образования нового агрегатного объекта уменьшается. При гетерогенном зарождении указанная работа всегда ниже, чем при гомогенном, и меняется от $W_k^{\Gamma_{\text{гом}}}$ до 0 при изменении Θ от 0 до 180° . Принимая $P / P_0 = 1.05$, получим критический размер газового пузырька 53.2 нм. Пузырьки равного или большего размера не растворятся в воде, если пониженное давление в окружающем объеме сохранится. Локальное падение давления в результате турбулентных пульсаций в камере флотационной машины на 5 % от статического вполне возможно, но сохранение локального пониженного давления длительный период невозможно. Сохранение такого пузырька возможно на гидрофобных поверхностях при компенсации потока воздуха, диффундирующего из пузырька, потоком газа, поступающим в пузырек.

В последние годы наблюдается накопление доказательств существования нанопузырьков в воде на гидрофобных поверхностях. Несмотря на прогнозы, что такие маленькие пузырьки должны быстро растворяться из-за высокого внутреннего давления, связанного с межфазной кривизной, их существование неоднократно доказано атомно-силовой микроскопией (АСМ). Одна из возможных гипотез, объясняющих длительное существование нанопузырьков, изложена в [11]. Нанопузырьки предпочтительно формируются на гидрофобных и гидрофобизированных поверхностях. Измеренные физические свойства нанопузырьков в целом соответствуют свойствам макроскопических пузырьков (пузырьков флотационной крупности) с одним исключением: их контактный угол намного больше, чем контактный угол, сформированный макроскопическим пузырьком на той же подложке. Например, контактный угол воды, сформированный у нанопузырьков, составляет около 160° , что гораздо больше, чем наступающий угол контакта макроскопической капли воды на той же подложке $\sim 80^\circ$ [12]. Замеры выполнялись до и после частичной дегазации воды и соответствующего сжатия и роста нанопузырьков. Угол

контакта микропузырьков также оставался неизменным при их перемещении вдоль подложки острием АСМ [12]. Отсутствие гистерезиса угла контакта в системах “гидрофобная поверхность – нанопузырек – вода” подтверждает гипотезу, изложенную в [11].

Предложенная гипотеза имеет и термодинамическое обоснование. Если на гидрофобном теле самопроизвольно формируются нанопузырьки, то молекулы воды вытесняются с минеральной поверхности. Энтропия уменьшается $\Delta S < 0$ при уходе молекул воды от гидрофобного тела. Повышенная энтропия в поверхностном слое по сравнению с объемом означает, что имеющимся степеням свободы присуща более высокая энтропия, т. е. молекулы воды менее жестко связаны друг с другом и с минеральной поверхностью, поверхностный слой имеет более “рыхлую” структуру, чем объем. Следовательно, $-T\Delta S > 0$, а для спонтанного процесса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ и ΔH должно быть меньше нуля. То есть реакционная система уменьшает свой запас энергии, что проявляется в ее нагревании.

Время, требуемое для формирования первых нанопузырьков, составляет менее 2 мин; съемка показала, что через 4 мин поверхность густо покрывалась пузырьками. Таким образом, при достаточно большом краевом угле Θ на гидрофобизированных минеральных частицах будут появляться и расти нанопузырьки — потенциальные места локального прорыва жидкой прослойки.

Определим форму мениска, образовавшегося на минеральных поверхностях с различными значениями Θ_A . Форма мениска позволит дать оценку толщине прослойки, при которой возможен ее прорыв.

Форму мениска на поверхности твердого тела описывает дифференциальное уравнение Лапласа

$$\frac{d^2 z / dr^2}{[1 + (dz / dr)^2]^{3/2}} + \frac{dz / dr}{r[1 + (dz / dr)^2]^{1/2}} = \frac{g(\rho_L - \rho_g)z}{\sigma_{L-g}}, \quad (2)$$

где $z(r)$ — высота мениска на расстоянии r от оси симметрии; σ_{L-g} — натяжение на границе раздела “газ – жидкость”, Н/м; ρ_L и ρ_g — плотность жидкости и газа, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с².

Граничные условия

$$\frac{dz}{dr} = \text{tg}\Theta_A \quad \text{при } r = r_0, \quad \frac{dz}{dr} = 0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty. \quad (3)$$

Здесь r_0 — радиус шейки мениска; Θ_A — контактный угол. Для решения краевой задачи (2), (3) воспользуемся методом, предложенным в [13]. Введем безразмерные переменные $y = az$, $x = ar$, $a = \sqrt{g(\rho_L - \rho_g) / \sigma_{L-g}}$. Используя угол наклона поверхности мениска ϕ как параметр, перепишем уравнение (2) в виде системы двух дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{dx}{d\phi} = \frac{x \cos \phi}{xy - \sin \phi}, \quad \frac{dy}{d\phi} = \frac{x \sin \phi}{xy - \sin \phi} \quad (4)$$

с граничными условиями

$$x = x_0 \quad \text{при } \phi = \Theta_A, \quad y \rightarrow 0 \quad \text{и } x \rightarrow \infty \quad \text{при } \phi = 0. \quad (5)$$

Для случая, когда угол ϕ_* мал ($dy/dx \ll 1$), в первом приближении решение системы (4) с краевыми условиями $\phi = \phi_*$, $x = x_*$, $y \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$ при $\phi = 0$ находится из решения уравнения Бесселя

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} - y = 0, \quad (6)$$

удовлетворяющего краевым условиям

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \phi_* \quad \text{при } x = x_* \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dx} \rightarrow 0 \quad \text{при } x \rightarrow \infty.$$

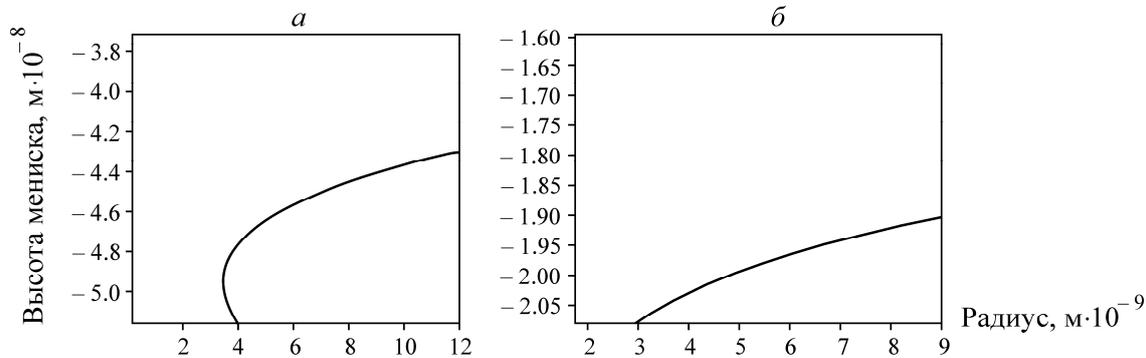
Решение этой задачи выражается в терминах функций Бесселя [13, 14]:

$$y_*(x) = -\frac{K_0(x)}{K_1(x_*)} \operatorname{tg} \phi_*, \tag{7}$$

где $K_0(x)$, $K_1(x)$ — модифицированные функции Бесселя второго рода нулевого и первого порядка.

Краевая задача (4), (5) решается численно с использованием метода Рунге–Кутты четвертого порядка. Интегрирование должно начинаться в точке $\phi = 0$, которая соответствует бесконечному значению x . Вместо краевой задачи (4), (5) будем искать решение системы (4) с начальными условиями $\phi = \phi_*$, $x = x_*$, $y = y_*$, $\phi_* \ll 1$, где y_* вычисляется из (7). Очевидно, что при произвольно выбранных значениях ϕ_* и x_* решение $x(\Theta_A)$ не будет совпадать с x_0 . Численный алгоритм предусматривает выбор пары ϕ_* и x_* так, чтобы выполнялось условие $|x(\Theta_A) - x_0| < \varepsilon$, где ε — достаточно малое число.

Предположим, что флотируется смесь одинаковых по форме и плотности частиц. Состояние поверхности частиц первого сорта будем характеризовать величиной $\Theta_A^1 = 120^\circ$, а частиц второго сорта $\Theta_A^2 = 30^\circ$. Определим высоту z начального мениска, который может образоваться в результате прорыва прослойки жидкости с образованием начального “сухого” пятна r , равным радиусу нанопузырька. Для этого проинтегрируем систему (4) с граничными условиями (5), полученными из (7): $\phi_* = 8.727 \cdot 10^{-3}$, $y_* = -1.226 \cdot 10^{-3}$, $\phi_* = 8.727 \cdot 10^{-3}$, $y_* = -1.047 \cdot 10^{-4}$ для частиц первого и второго сорта. При $\phi = \Theta_A$ радиус “сухого” пятна на минеральной поверхности в первом случае примем равным 40 нм, во втором 30 нм. Форма мениска, образовавшегося на частицах первого и второго сорта, представлена на рисунке.



Форма мениска, образованного: *a* — на гидрофобной минеральной поверхности, радиус посадочной площади нанопузырька 40 Å; *b* — на гидрофильной поверхности, радиус посадочной площади нанопузырька 30 Å

Таким образом, если на гидрофобной поверхности минерала находится нанопузырек, диаметр площади, занимаемой им на минерале, составляет 80 Å, а наступающий статический контактный угол $\Theta_A = 120^\circ$, то после прорыва жидкой прослойки на месте нанопузырька образуется мениск с размером шейки 69.3 Å и высотой 515.57 Å (см. рисунок, *a*). Критическая толщина жидкой прослойки ранее принята нами равной высоте мениска с наступающим краевым углом, т. е. 515.57 Å. Сближение объектов — минеральной частицы и пузырька — до указанного расстояния приведет к локальному прорыву разделяющей их жидкой прослойки.

На гидрофильной поверхности нанопузырьки не образуются, что подтверждается съемкой с применением АСМ. Недостаточно селективное закрепление реагентов приводит к некоторой гидрофобизации минералов вмещающих пород, что не исключает формирования на их поверхности нанопузырьков. Для гидрофильного минерала размер посадочной площади примем равным 60 \AA , наступающий статический контактный угол — 30° . В этом случае высота мениска составит 207.65 \AA (рисунок, б). Расчет показал, что расстояние, на которое должны сблизиться объекты взаимодействия, значительно меньше, локальный прорыв жидкой прослойки, разделяющей их, затруднен.

Отсюда следует, что при одних и тех же гидродинамических условиях флотации в первую очередь будут извлекаться частицы первого сорта.

Практикой флотации и экспериментами установлено, что высокое извлечение и селективность извлечения полезного компонента достигаются при оптимальных условиях флотации, т. е. при увеличенном значении σ_{S-L} и изоэлектрическом или близком к нему состоянии поверхности извлекаемого несульфидного минерала, а для сульфидов — при достижении потенциала образования химической формы сорбции. Высокая гидрофобность тела и соответствующее значение σ_{S-L} способствуют образованию нанопузырьков, размер которых также зависит от состояния минеральной поверхности. Согласно предложенному механизму, прорыв прослойки возможен в результате коалесценции пузырька флотационного размера и нанопузырька, находящегося на минеральной поверхности. Нанопузырек служит посадочным местом мениска при локальном прорыве жидкой прослойки и определяет размер его шейки. Глубина начального мениска, образовавшегося в момент прорыва жидкой прослойки, достигает наибольшего значения при максимальной площади, занимаемой нанопузырьком, и максимальном наступающем контактном угле. Критическая толщина прослойки, равная глубине начального мениска, также максимальна. Каждое сближение частиц извлекаемого минерала с пузырьком газа на расстояние, равное критической толщине прослойки, приводит к формированию флотационного комплекса. Ввиду высокой вероятности сближения объектов на указанное расстояние достигается высокое извлечение в концентрат.

Гидрофильность частиц породы не способствует образованию нанопузырьков. Наступающий контактный угол на их поверхности сравнительно мал, и критическая толщина прорыва прослойки уступает расстоянию, на которое могут сблизиться объекты взаимодействия. Большая разность толщин прорыва прослоек у гидрофобных и гидрофильных минералов обеспечивает высокую селективность извлечения полезного компонента. Повышение селективности извлечения в случае применения депрессантов достигается снижением σ_{S-L} на границе раздела “частицы породы – жидкость”. Глубина мениска, образующегося на поверхности депрессируемых, искусственно понижается. В результате расстояние между частицей и пузырьком в момент их максимального сближения превышает критическую толщину прослойки, и необходимое условие образования флотационного комплекса не реализуется.

Нанопузырьки могут формироваться на химически неоднородной поверхности, но размер гидрофобного фрагмента должен быть не менее нескольких сот нанометров. Во флотации размер гидрофобных областей на извлекаемом минерале, а следовательно, и скорость формирования и плотность расположения нанопузырьков контролируется химически — изменением объемной концентрации реагента. Контактный угол Θ в основном определяется гидрофобной составляющей расклинивающего давления и также контролируется концентрацией реагента. Флотацию полезного компонента желательно выполнять с минимально допустимой объемной концентрацией собирателя с целью формирования гидрофобного фрагмента и нанопузырьков исключительно на требуемом компоненте. Повышение концентрации реагента может привести к появлению нанопузырьков на минералах вмещающих пород и снижению селективности извлечения полезного компонента.

ВЫВОДЫ

В условиях флотации в жидкой прослойке, заключенной между гидрофобной минеральной частицей и пузырьком газа, доминирующей поверхностной силой является гидрофобное притяжение.

Предложена гипотеза, согласно которой критическая толщина прорыва жидкой прослойки зависит от размера площади, занимаемой нанопузырьком. Гипотеза основана на предположении, что при прорыве прослойки основанием исходного мениска является нанопузырек.

На стадии локального прорыва жидкой прослойки качество концентрата определяют:

— селективное образование нанопузырьков на разделяемых минералах и их размер или, другими словами, разность скоростей зарождения и роста нанопузырьков, обусловленная степенью гидрофобности разделяемых минералов;

— разность критических толщин жидких прослоек на поверхностях разделяемых минералов, зависящая от величин наступающих контактных углов;

— объемная концентрация реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Пшеницын В. И., Русанов А. И.** О краевых углах смачивания на свежесформированных поверхностях ионных кристаллов // Коллоид. журн. — 1979. — Т. 41. — № 1.
2. **Грибанова Е. В., Молчанова Л. И., Григоров О. Н., Попова В. Н.** Зависимость краевых углов смачивания на стекле и кварце от pH раствора // Коллоид. журн. — 1976. — Т. 38. — № 3.
3. **Чураев Н. В.** Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок // Коллоид. журн. — 1984. — Т. 46. — № 2.
4. **Чураев Н. В.** О силах гидрофобного притяжения в смачивающих пленках водных растворов // Коллоид. журн. — 1992. — Т. 54. — № 5.
5. **Pan L., Jung S., Yoon R-H.** Effect of hydrophobicity on the stability of the wetting films of water formed on gold surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, Vol. 261.
6. **Pan L., Yoon R-H.** Role of disjoining pressure and curvature pressure in bubble-particle interactions. International mineral processing congress (impc) 2012, proceedings, New Delhi, India, 24–28 September 2012.
7. **Pan L., Jung S., Yoon R-H.** A fundamental study on the role of collector in the kinetics of bubble-particle interactions. *International journal of mineral processing*, 2012, Vol. 106-109.
8. **Stockelhuber K. W., Radoev B., Wenger A., Schulze H. J.** Rupture of wetting films caused by nanobubbles, *Langmuir*, 2004, Vol. 20.
9. **Гудилин Е. А., Елисеев А. А.** Процессы кристаллизации в химическом материаловедении: метод. разработка к курсу лекций “функциональные материалы”. — М.: МГУ, 2006.
10. **Куни Ф. М., Огенько В. М., Ганюк Л. Н., Гречко Л. Г.** Термодинамика распада пересыщенного газом раствора // Коллоид. журн. — 1993. — Т. 55. — № 2.
11. **Brenner M. P., Lohse D.** Dynamic Equilibrium Mechanism for Surface Nanobubble Stabilization, *The American Physical Society, Physical review letters* – 2008, Vol. 101(21).
12. **Zhang X. H., Li G., Maeda N., Hu J.** Removal of induced nanobubbles from water/graphite interfaces by partial degassing, *Langmuir*, 2006, Vol. 22.
13. **Chun Huh, Scriven L. E.** Shapes of axisymmetric fluid interfaces of unbounded extent, *Journal of colloid and interfaces science*, 1969, Vol. 30, No. 3.
14. **Товбин М. В., Чеша И. И., Духин С. С.** Исследование свойств поверхностного слоя жидкостей методом плавающей капли // Коллоид. журн. — 1970. — Т. 32. — № 5.

Поступила в редакцию 26/V 2014