

УДК 541.183.5

## КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФЛОТАЦИИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ

*Дерягин Б. В., Духин С. С., Рүлёв Н. Н.*

Дан обзор современного состояния теории элементарного акта флотации как многостадийного процесса. Выявлены особенности флотации малых частиц как на стадии их сближения с пузырьком, так и на стадии закрепления на поверхности пузырька. Показано, что осаждение малых частиц (в отличие от крупных) на поверхность пузырька протекает безынерционно и не сопровождается существенной деформацией поверхности. Обоснована целесообразность применения ионогенных поверхностно-активных веществ с целью преодоления или изменения знака расклинивающего давления двойных электрических слоев, которое является наиболее общим фактором, затрудняющим флотацию малых частиц. Проанализированы возможные способы интенсификации процесса флотации субмикронных частиц посредством их агрегации.

Библиография — 96 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	29
II. Особенности механизма закрепления малых частиц на поверхности пузырька	93
III. Особенности механизма переноса малых частиц к поверхности пузырька	97
IV. Количественная теория флотации сферических частиц малого и среднего размера	99
V. Количественные экспериментальные исследования флотации малых частиц	105
VI. Отрыв малых частиц при бесконтактной флотации и динамический адсорбционный слой пузырька	106
VII. Неравновесные поверхностные силы во флотации	111
VIII. Эффективность столкновения и кинетика флотации	113
IX. Влияние агрегирования на элементарный акт безынерционной флотации	114
X. Флотация субмикронных частиц	115

## I. ВВЕДЕНИЕ

Теория флотации до недавнего времени ограничивалась термодинамическим рассмотрением прилипания частиц к поверхности пузырька, что позволяло проанализировать наиболее важный для целей обогащения вопрос о селективности флотации крупных частиц (размером  $\sim 100$  мк и более). Флотация малых частиц представляет собой самостоятельную научную проблему, поскольку при переходе от грубого измельчения к тонкому возможны качественные изменения механизма элементарного акта флотации (под последним подразумевается взаимодействие единичной частицы с единичным пузырьком).

В общем случае в элементарном акте флотации следует выделять стадию сближения поверхности частицы и пузырька и стадию закрепления частицы на пузырьке. При более детальном рассмотрении оказывается, что этих стадий больше, и само деление на стадии условно. При переходе от крупных частиц к малым качественно изменяется механизм элементарного акта флотации как на стадии сближения, так и на стадии закрепления. На это впервые было указано почти два десятилетия тому назад [1—10]. В последнее время теория элементарного акта флотации малых частиц получила развитие в работах [11—22].

## II. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ЗАКРЕПЛЕНИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ПУЗЫРЬКА

Вероятность закрепления частицы определяется вероятностями прилипания частицы и сохранения ее на пузырьке, поскольку в общем случае возможен отрыв первоначально прилипшей частицы, который осуществляется либо под действием силы тяжести, либо под влиянием сил инерции. Эти силы пропорциональны объему частиц, т. е. велики для крупных частиц и малы для тонких. Этот тривиальный факт приводит к кардинальным следствиям при анализе роли размера частиц в механизме элементарного акта флотации. Силы отрыва для частицы размером 100 мк в  $10^6$  раз больше, чем для частицы размером 1 мк. Поэтому для крупных частиц возможна лишь одна форма их закрепления — посредством формирования трехфазного периметра смачивания, способного противостоять большим силам отрыва; подобную флотацию мы будем в дальнейшем именовать контактной. Для тонких частиц наряду с контактной возможна и флотация бесконтактная, не сопровождающаяся формированием трехфазного периметра смачивания, поскольку в этом случае малых частиц силы отрыва могут быть уравновешены силами молекулярного притяжения Лондона — Ван-дер-Ваальса.

Шелудко [23] указывает на трудность закрепления малых частиц на поверхности пузырька, связанную с необходимостью преодоления энергетического барьера при формировании трехфазного периметра смачивания. Необходимо отметить, что из-за эффекта Шелудко может оказаться невозможной лишь контактная флотация малых частиц. Для флотации малых частиц образование периметра смачивания необязательно; первостепенное значение имеют дальнедействующие поверхностные силы, в частности молекулярные силы притяжения Лондона — Ван-дер-Ваальса, или, что то же самое, молекулярная составляющая расклинивающего давления разделяющей их жидкой прослойки. Это — первое фундаментальное отличие флотации малых частиц от флотации крупных.

Кроме того, следует учесть, что поверхностные силы — это также и электростатические силы взаимодействия, возникающие при перекрытии двойных электрических слоев (ДС) частицы и пузырька, которые обычно несут заряд одного знака [24, 25]. Ионно-электростатическая компонента расклинивающего давления, обусловленная взаимодействием ДС пузырька и частицы, является важным фактором, способным затруднить прилипание малых частиц к поверхности пузырька. Это — вторая существенная особенность флотации малых частиц. В случае крупных частиц преодоление расклинивающего давления достигается за счет инерционного удара о поверхность пузырька; этот удар для малых частиц не имеет места, сближение происходит безынерционно.

Общие закономерности влияния обеих составляющих расклинивающего давления на закрепление малых частиц могут быть установлены на основе рассмотрения известной зависимости энергии взаимодействия от кратчайшего расстояния между заряженными в общем случае до неодинакового потенциала поверхностями частицы и пузырька [26]. В том случае, когда пузырек и частица заряжены до одинакового потенциала и молекулярная слагающая расклинивающего давления отрицательна, применима общая теория устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидов [27—30].

Ввиду разнородности пузырька и частицы условие равенства их потенциалов достигается крайне редко. Оно может наблюдаться в основном тогда, когда потенциалы обеих частиц настолько велики, что электростатическая составляющая расклинивающего давления достигает предельно большого значения. Этот случай редко реализуется; причем он возможен только при наличии таких поноактивных ПАВ, которые способны сильно зарядить не только частицу, но и пузырек. На рис. 1а изображена свободная энергия полного взаимодействия  $W$  одинаково заряженных частицы и пузырька как функция расстояния  $H$  между ни-

ми. Эта энергия определяется выражением

$$W = a \int_H^{\infty} F(H') dH' \quad (1)$$

где  $F$  — сила взаимодействия, описываемая известной формулой

$$F(H) = 2\pi a \int_H^{\infty} \Pi_e dh \quad (2)$$

( $a$  — радиус частицы,  $h$  — толщина плоскопараллельной прослойки между частицей и воздушной фазой,  $H = h/a$ ,  $\Pi_e$  — электростатическая компонента расклинивающего давления).

Формулы (1) и (2) выведены в предположении, что частицы имеют форму сферы радиуса  $a$ , который намного меньше радиуса пузырька  $R$ . На больших и малых расстояниях основную роль играют силы молекулярного притяжения, на средних расстояниях может преобладать электростатическое отталкивание. Это приводит к формированию энергетического барьера, разделяющего ближнюю и дальнюю потенциальные ямы (рис. 1, а, б).

В действительности пузырек и частицы различаются не только величиной потенциалов поверхностей, но и их поведением, что может качественно изменить возникающее взаимодействие. Так, близок к реальному случай, когда при изменении  $h$  потенциал поверхности частицы и плотность заряда поверхности пузырька остаются постоянными. Как показали Фрумкин [31] и Лангмюр [32], в частном случае, когда заряд пузырька равен нулю, возникает отталкивание, в точности равное отталкиванию двух тождественных частиц при двойной толщине прослойки. В свете теории гетерокоагуляции следовало бы ожидать, что безынерционная флотация невозможна в случае, если пузырек и частицы заряжены одноименно, причем абсолютные значения их поверхностных потенциалов не малы, а концентрации электролита низки (рис. 1а). При этом общая теория гетерокоагуляции позволяет рассчитать, при каких значениях потенциала (или заряда) одного из взаимодействующих объектов электростатическое отталкивание падает настолько, что силовой барьер исчезает.

Хотя силы электростатического отталкивания сохраняются и при нейтрализации заряда пузырька при адсорбции ПАВ, все же и в этом случае могут преобладать силы притяжения Ван-дер-Ваальса и возможна флотация (рис. 1б).

Флотацию можно обеспечить воздействиями двоякого рода. При введении в систему электролитов толщина диффузной части двойного слоя уменьшается, что приводит к убыванию сил электростатического отталкивания. Посредством адсорбции поверхностно-активных катионов можно понизить отрицательный потенциал поверхности, что также может привести к коагуляции.

Впервые возможность интенсификации флотации малых частиц посредством снижения сил электростатического отталкивания была экспериментально доказана Дерягиным и Шукакидзе [33]. Предложенная Дерягиным и Духиным [2] трактовка процесса прилипания при флотации малых частиц на основе теории гетерокоагуляции отражена в ряде обзоров по теории гетерокоагуляции [34—36]. Важность снижения электростатических сил отталкивания для осуществления флотации в последующие годы экспериментально обоснована во многих исследованиях [37—40]. Варьируя электрокинетический потенциал частиц иодистого серебра посредством адсорбции катионоактивного ПАВ, авторы работы [37] обнаружили максимум флотируемости в изоэлектрической точке. В работах [37—39] установлено, что скорость флотации велика в узком интервале значений рН и очень мала вне этого интервала. Этот интервал совпадает с областью очень малых значений  $\zeta$ -потенциала частицы в окре-

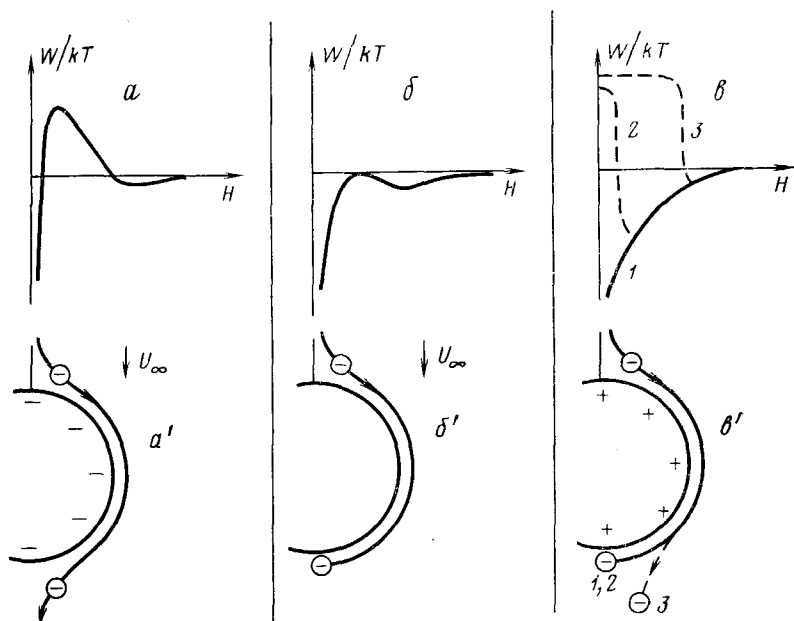


Рис. 1. Результирующие кривые, характеризующие вклад молекулярных сил притяжения и электростатических сил, обусловленных перекрыванием диффузных двойных слоев, в энергию взаимодействия  $W$  пузырька и частицы на различных расстояниях при одноименных зарядах поверхностей ( $a$ ), при нейтрализации заряда пузырька ( $б$ ), при перезарядке пузырька ( $в$ , кривая 1). Пунктирные линии на рис. 1в характеризуют вклад структурной составляющей в энергию взаимодействия на расстояниях меньше (кривая 2) и больше (кривая 3) толщины двойного слоя. Схемы, иллюстрирующие возможность флотации при одноименных достаточно больших зарядах частиц и пузырька ( $1a'$ ) при нейтрализации заряда пузырька ( $б'$ ) или при его перезарядке ( $в'$ , кривая 1). Кривые 2 и 3 на рис. 1в иллюстрируют возможность флотации при радиусе действия неэлектростатических сил отталкивания, меньшем, чем толщина двойного слоя (2), и невозможность ее в противоположном случае (3)

стности ее изоэлектрической точки. Добавка гидроокиси алюминия расширяет интервал значений pH, благоприятствующих флотации.

Авторы цитированных выше работ интерпретировали свои данные как доказательство решающего влияния электростатической составляющей расклинивающего давления на процесс прилипания частиц к пузырьку. Авторы работы [40] наряду с этим допустили возможность иного толкования описанных результатов. Исчезновение барьера электростатических сил отталкивания может обусловить интенсивную коагуляцию частиц в изоэлектрической точке. Возникающие при этом агрегаты могут более интенсивно осаждаться на поверхность пузырька, чем единичные частицы. Чтобы исключить эту возможность, авторы [40] измеряли изменение распределения полистироловых сферических частиц размером 4—20 мк в процессе флотации при различных концентрациях электролита и соответственно различных электрофоретических подвижностях частиц, т. е. при различных значениях электрокинетического потенциала. Для каждой из изучавшихся в отдельности восьми фракций скорость флотации монотонно возрастала при снижении величины  $\zeta$ -потенциала частиц и пузырьков. Поскольку эти эксперименты позволяли проследить за влиянием на флотацию и размера, и заряда частиц в отдельности, то необходимость устранения расклинивающего давления двойных слоев, как непереносимое условие флотации, этими исследователями была доказана однозначно<sup>1</sup>.

Специальное введение электролитов для обеспечения флотируемости, конечно, не технологично. Более экономный способ управления электростатической составляющей расклинивающего давления и, следовательно,

<sup>1</sup> Возможность агрегирования частиц исключалась за счет достаточно высоких значений их  $\zeta$ -потенциалов.

флотируемость состоит в использовании ионогенных ПАВ в определенных концентрациях, которые, адсорбируясь на пузырьке, перезаряжают его. Однако очень малые концентрации ПАВ не обеспечат флотируемости, если она затруднена не только электростатическим барьером, но и неэлектростатическими факторами, препятствующими сближению поверхностей частицы и пузырька. Одним из таких факторов может быть наличие на поверхности частицы полимолекулярного гидратного слоя. Возможность существования на лиофильных поверхностях полимолекулярного гидратного слоя, препятствующего утоньшению смачивающих пленок за счет структурной составляющей расклинивающего давления, установлена рядом исследователей [41—43].

На рис. 1в барьер, обусловленный структурной составляющей расклинивающего давления, схематически представлен для тех случаев, когда его радиус действия меньше (кривая 2) или больше (кривая 3) толщины ДС. Одним из путей обеспечения или улучшения флотируемости при наличии структурной составляющей заключается в применении таких ПАВ, адсорбция которых гидрофобизует поверхность частицы и либо уничтожает структурную составляющую расклинивающего давления, либо изменяет ее знак.

Другой путь преодоления трудности, связанной с обеспечением флотации дисперсий при наличии неэлектростатического фактора устойчивости коллоидов, указан в работе [2]; он состоит в стимулировании электростатического притяжения. Для этого необходимо посредством значительной адсорбции ПАВ создать на поверхности пузырька высокий заряд, противоположный по знаку заряду частицы; при этом взаимодействие двойных слоев обусловит силы притяжения. Если толщина ДС превышает толщину гидратного слоя, то за пределами радиуса действия неэлектростатических сил отталкивания будут действовать силы притяжения между противоположными по знаку зарядами частицы и пузырька. Таким образом, возникнет агрегат пузырек — частица, между поверхностями которых сохранится зазор толщиной порядка протяженности барьера неэлектростатических сил отталкивания. Если увеличить радиус действия сил отталкивания при одной и той же толщине ДС, то потенциальная яма станет более мелкой. Желательно подбирать ПАВ таким образом, чтобы не только усиливалось электростатическое притяжение, но и одновременно ослаблялось отталкивание, обусловленное структурным фактором. Таким образом, если радиус действия электростатических сил притяжения превышает радиус действия неэлектростатических (структурного происхождения) сил отталкивания, то флотируемость возможна (рис. 1в, кривые 2). Если радиусы действия этих сил соизмеримы, то при наличии неэлектростатического барьера флотация оказывается невозможной (рис. 1в, кривые 3).

Итак, третья особенность флотации малых частиц состоит в том, что ею можно управлять с помощью ионогенных ПАВ, причем можно обеспечить флотируемость даже в случае действия неэлектростатических факторов устойчивости. Этот вывод подтверждается имеющимися в литературе экспериментальными данными. Так, в [44] показано, что поверхность не только чистого, но даже и метилированного кварца имеет гидрофильные участки, которые обуславливают устойчивость суспензий и затрудняют флотацию. В работе [45] флотируемость кварца обеспечивалась в интервале концентрации додециламинхлорида, в котором знаки зарядов поверхностей пузырька и частицы были противоположными.

Систематическими исследованиями Шульце [46, 47] показано, что межфазные пленки, разделяющие границы раздела вода — воздух и вода — кварц, под влиянием адсорбции трехвалентных катионов или катионоактивных ПАВ становятся неустойчивыми, если толщина их меньше некоторого критического значения  $h_{кр}$ . Критические толщины при перезарядке поверхности кварца трехвалентными катионами составляют 300—450 Å. Перезарядка поверхности пузырька за счет адсорбции катионных ПАВ приводит к прорыву пленки при толщинах 150 Å, если концентрация электролита высока, при 1500 Å, если она низка, что согла-

суется с электрической природой возникающего притяжения. Шульце также предлагает повышать флотиримость путем осуществления перезарядки поверхности пузырька за счет адсорбции ПАВ при возможно меньшей концентрации электролита, что должно приводить к утолщению ДС и, следовательно, к увеличению  $h_{кр}$ .

Указанные выводы Шульце согласуются с данными Годдарда и сотр. [48], обеспечивавшими флотацию частиц кварца путем адсорбционной перезарядки поверхности пузырька аминами. Резкое повышение флотиримости соответствует резкому увеличению адсорбции аминов. Если обычно управление флотиримостью осуществляют посредством гидрофобизации поверхности частицы, то здесь мы имеем дело с совершенно новым направлением во флотации, когда введением ПАВ модифицируется заряд поверхности пузырька. О незначительных изменениях поверхности кварца свидетельствует то, что в опытах Годдарда  $\zeta$ -потенциал кварца при введении ПАВ изменялся очень мало.

Глубина потенциальной ямы, возникающей за пределами неэлектростатического барьера при перезарядке поверхности пузырька, недостаточна для бесконтактной флотации крупных частиц. Поэтому бесконтактная флотация частиц при наличии неэлектростатической составляющей расклинивающего давления может быть обеспечена посредством перезарядки только в случае достаточно малых частиц.

### III. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА МАЛЫХ ЧАСТИЦ К ПОВЕРХНОСТИ ПУЗЫРЬКА

Процесс сближения частицы с поверхностью пузырька претерпевает качественные изменения при переходе от больших (по сравнению с размером частицы) расстояний между их поверхностями к малым. На больших расстояниях этот процесс определяется действием только двух факторов — инерционных сил и гидродинамического взаимодействия. Достаточно крупная частица под действием инерционных сил движется почти прямолинейно вплоть до столкновения с поверхностью пузырька, которое осуществляется, если  $b < R + a$  (рис. 2). Поток жидкости обтекает поверхность пузырька, линии тока жидкости искривляются, и в той или иной мере в это движение жидкости вовлекается частица. Чем меньше размер частицы и отличие ее плотности от плотности среды, тем меньше действующие на нее силы инерции и в тем большей степени ее траектория совпадает с линией тока жидкости. Таким образом, при одном и том же прицельном расстоянии крупные частицы движутся практически по прямой линии (рис. 2, линия 1), тогда как траектории мелких частиц практически совпадают с соответствующими линиями тока жидкости (линия 2). Траектории частиц промежуточного размера распределяются в области, ограниченной линиями 1 и 2, причем по мере уменьшения размера частиц они смещаются от линии 1 к линии 2 и возможность столкновения уменьшается.

Отклонение траектории малых частиц от прямолинейного пути к поверхности пузырька на расстояниях порядка размера пузырька обусловлено гидродинамическим воздействием, которое естественно называть дальним. Пузырек искривляет линии тока жидкости и тем самым искривляет траектории малых частиц, т. е. действует на них посредством поля скоростей жидкости. В случае крупных частиц инерционные силы значительно превышают силы дальнего гидродинамического взаимодействия (ДГВ), которое поэтому слабо проявляется. В случае же малых частиц инерционные силы малы по сравнению с ДГВ [1]. Таким образом, процесс сближения крупных частиц с пузырьком обеспечивается инерционными силами, а в случае малых частиц этот процесс протекает безынерционно, причем он сильно затруднен дальним гидродинамическим взаимодействием. В этом состоит первое отличие транспорта малых частиц к поверхности пузырька.

Наряду с дальним гидродинамическим взаимодействием, при котором траектория безынерционного движения частицы совпадает с линией

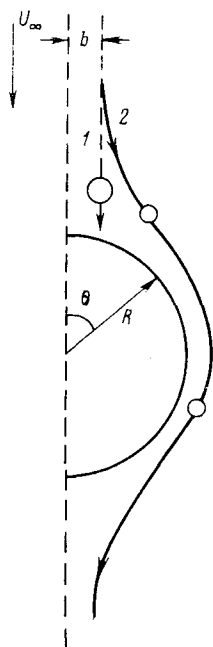


Рис. 2

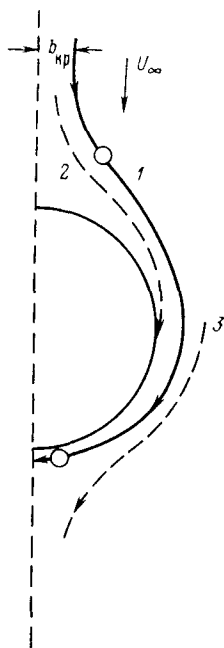


Рис. 3

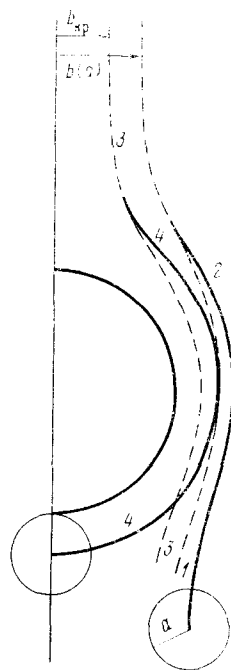


Рис. 4

Рис. 2. Влияние инерции частиц на их траектории в окрестности всплывающего пузырька. Показаны траектории большой (инерционной, линия 1) и малой (безынерционной, линия 2) частиц при одном и том же прицельном расстоянии  $b$

Рис. 3. Иллюстрация, поясняющая понятие предельной траектории частиц (кривая 1). Пунктиром показаны траектории частицы при  $b < b_{кр}$  (2) и  $b > b_{кр}$  (3)

Рис. 4. Влияние размера частиц при безынерционной флотации на их траектории в окрестности всплывающего пузырька. Пунктиром показаны линии тока жидкости, соответствующие прицельным расстояниям  $b(a)$  и  $b_{кр}$ . Сплошные линии характеризуют отклонение траекторий частиц от линий тока жидкости под влиянием БГВ

тока жидкости, существует гидродинамическое взаимодействие на расстояниях порядка радиуса частиц. Последнее приводит к отклонению траекторий частиц от соответствующих линий тока жидкости. Это взаимодействие естественно называть ближним гидродинамическим взаимодействием (БГВ). На основе решения Тейлора гидродинамической задачи о выдавливании жидкости из зазора при приближении сферической частицы к плоской поверхности в работе [2] показано, что БГВ может воспрепятствовать соприкосновению частиц с пузырьком. Согласно Тейлору, при толщине зазора  $h \ll a$  величина гидродинамического сопротивления пленки процессу утоньшения равна

$$\dot{f} = va/h \quad (3)$$

где  $v$  — скорость сближения частиц с некоторым участком поверхности пузырька, который можно условно рассматривать как плоский. Если на частицу действует постоянная прижимная сила  $F$ , то, согласно (3), имеем:

$$v \sim Fh/a \quad (4)$$

Отсюда следует, что для полного удаления жидкости из зазора требуется бесконечно большое время:

$$T = \int_h^0 \frac{dh}{Fh} = \frac{1}{F} \ln h \Big|_h^0 \rightarrow \infty \quad (5)$$

В связи с этим возникает вопрос о природе сил, прижимающих частицу к поверхности пузырька. Этот парадокс снимается, если учесть

действие поверхностных сил притяжения, возрастающих с уменьшением расстояния быстрее, чем вязкое сопротивление пленки. Утоньшение последней при толщинах больше эффективного радиуса действия поверхностных сил осуществляется под действием прижимной гидродинамической силы. Выше экваториальной плоскости линии тока жидкости приближаются к поверхности пузырька. Это означает, что радиальная составляющая скорость жидкости здесь направлена к поверхности пузырька. Так как в зоне БГВ движение частицы к поверхности затруднено, то радиальная составляющая скорости жидкости больше, чем радиальная составляющая скорости частицы, а при малых толщинах зазора и соответственно большом вязком сопротивлении — значительно больше. В результате радиальное течение жидкости около частицы, замедлившей сближение с пузырьком, прижимает ее к пузырьку. В первом приближении эту гидродинамическую силу можно оценить по формуле Стокса, подставив в нее радиус частицы и разность между локальными значениями скоростей жидкости и частицы.

Таким образом, утоньшение межфазной пленки в случае крупных частиц осуществляется за счет инерционного удара, в случае малых частиц — за счет прижимной гидродинамической силы, что является еще одним существенным отличием, характерным для флотации малых частиц.

Процесс утоньшения межфазной пленки в случае крупных частиц осложняется наличием вмятины, возникающей на поверхности пузырька при инерционном ударе частицы. В работе [22] показано, что при безынерционном осаждении малых частиц на поверхность пузырька, деформация последнего под влиянием прижимной гидродинамической силы незначительна. Это третье значительное отличие облегчает построение количественной кинетической теории флотации малых частиц.

#### IV. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ ФЛОТАЦИИ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ МАЛОГО И СРЕДНЕГО РАЗМЕРА

Процесс сближения частиц с поверхностью пузырька можно описать количественно, учитывая как дальнее, так и ближнее гидродинамическое взаимодействие. Для оценки эффективности флотации введем безразмерный параметр  $E$ , равный

$$E = b_{кр}^2/R^2 \quad (6)$$

где  $R$  — радиус пузырька  $b_{кр}$  — максимальный радиус трубки тока набегающего на пузырек потока жидкости, все частицы из которой оседают на поверхность пузырька (рис. 3). Частицы, движущиеся по линии тока с прицельным расстоянием  $b < b_{кр}$ , оседают на поверхность пузырька (рис. 3, кривая 2); в противном случае частица уносится потоком. Из рис. 3 видно, что вычисление сводится к расчету так называемой «предельной траектории» (рис. 3, кривая 1) и соответственно прицельного расстояния  $b_{кр}$ <sup>2</sup>.

Течение жидкости вокруг всплывающего пузырька носит потенциальный характер, если движение его поверхности не заторможено влиянием ПАВ и критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{2RU_{\infty}}{\nu} \quad (7)$$

значительно превышает единицу ( $U_{\infty}$  — скорость всплывания пузырька,  $\nu$  — кинетическая вязкость среды). Если учесть квадратичную зависимость скорости пузырька от его радиуса, то нетрудно видеть, что критерий Рейнольдса очень быстро изменяется с радиусом. Этот критерий равен единице при  $R \sim 80$  мк. Для понимания механизма инерционного осаждения частиц на всплывающий пузырек важное значение имеет понятие длины инерционного пробега частицы  $l$  — расстояния, которое ча-

<sup>2</sup> Аналогичный подход применяется в теории аэрозолей [49].



стица, несмотря на вязкое сопротивление жидкости, способна преодолеть за счет начальной скорости

$$l = \frac{2}{9} \frac{U_{\infty} a^2 \rho'}{\eta} \quad (8)$$

где  $\rho'$  — разность плотностей частицы и среды,  $\eta$  — вязкость среды.

Нормальная составляющая скорости жидкости на поверхности равна нулю; толщина слоя жидкости, в котором эта составляющая убывает с приближением к поверхности, порядка радиуса пузырька. Прохождение частицей этого слоя жидкости осуществляется за счет инерционного пробега. Отсюда ясно, что возможность инерционного осаждения частицы зависит от безразмерного параметра вида:

$$\lambda = l/R \quad (9)$$

При  $\lambda > 1$  осаждение, очевидно, возможно. Однако расчет показал, что оно возможно и при  $\lambda < 1$ , но не слишком малом. Это становится понятным, если учесть, что частица в слое толщиной  $R$  движется к поверхности не только за счет инерции, но и вместе с жидкостью. Инерционное осаждение оказывается невозможным, если  $\lambda$  меньше некоторой критической величины  $\lambda_{кр}$ . В случае потенциального режима обтекания и в пренебрежении размерами частицы расчет дает следующий результат [50]:

$$\lambda_{кр} = 1/24 \quad (10)$$

Используя соотношения (8) и (9), нетрудно получить формулу для критического радиуса частицы, ниже которого силы инерции не обеспечивают сближения частицы с пузырьком:

$$a_{кр} = \frac{9}{\sqrt{48}} \sqrt{\frac{\nu \eta}{9 \rho' g R}} \sim 4 \cdot 10^{-1} R^{-1/2} \quad (11)$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести.

При  $a > a_{кр}$  осуществляется инерционное осаждение частиц на поверхность пузырька, но его интенсивность снижается по мере уменьшения  $a$ . Это находит свое отражение в формуле для эффективности столкновения, полученной первоначально применительно к коагуляции аэрозолей [49] и распространенной затем [2] на случай элементарного акта флотации:

$$E = \frac{\lambda^2}{(\lambda + 0,5)^2} \quad (12)$$

Эта формула недавно была подтверждена [52] в интервале значений  $\lambda = 0,07-3,5$ .

В свете описанных выше исследований удобно ввести деление частиц на крупные, средние и мелкие, «Крупными» можно именовать частицы, для которых величина  $E$ , рассчитанная по формуле (12), близка к единице. «Малыми» естественно именовать частицы с  $a < a_{кр}$ , «средними» — частицы, для которых инерционное осаждение возможно, но эффективность столкновения меньше единицы.

Как видно из дальнейшего, в процессе безынерционного сближения частиц с поверхностью пузырька важную роль играет ее собственный размер. Наибольшее сближение линии тока жидкости с поверхностью пузырька достигается в экваториальной плоскости. На рис. 4 схематически изображена пунктиром линия тока жидкости (кривая 1), расстояние которой от поверхности пузырька в экваториальной плоскости равно радиусу частицы. Некоторые авторы ошибочно считают, что для частиц такого радиуса эта линия тока является предельной. Ошибка состоит в том, что при этом не учитывается БГВ. Под влиянием БГВ частица смещается с этой линии тока жидкости, так что ее траектория (кривая 2) в экваториальной плоскости удалена от поверхности на расстояние, превышающее радиус. Поэтому соприкосновения с поверхностью не про-

исходит, и соответственно величина  $b$  не является критическим прицельным расстоянием. Учитывая, что из-за наличия БГВ расстояние частицы от поверхности в экваториальной плоскости больше, чем расстояние до линии тока, с которой траектория частицы совпадала на больших расстояниях от пузырька, можно заключить, что  $b_{кр} < b(a)$ . Предельная линия тока (кривая 3) характерна тем, что отвечающая ей от нее под влиянием БГВ траектория частицы (кривая 4) проходит в экваториальной плоскости на расстоянии  $a$  от поверхности пузырька.

Таким образом, величина  $b_{кр}$  уменьшается, во-первых, за счет отклонения линий тока жидкости под влиянием ДГВ и, во-вторых, за счет отклонения траектории частицы относительно линии тока под влиянием БГВ. Поэтому эффективность столкновения выражается в виде произведения двух сомножителей,  $E_0$  и  $f$ , каждый из которых меньше единицы; первый выражает влияние ДГВ, второй — влияние БГВ.

В случае потенциального режима течения справедливо выражение [53]

$$E_{0p} = 3a/R_p \quad (13)$$

где индекс  $p$  соответствует потенциальному режиму обтекания пузырька. При  $Re < 1$  течение жидкости приобретает вязкий характер. При этом движение поверхности пузырька обычно полностью заторможено адсорбционным слоем ПАВ, так что распределение скоростей при этом описывается формулой Стокса. Более того, по данным [54] при  $Re < 20$  пузырек всплывает подобно твердой сфере и в отсутствие ПАВ. Аналогичная формула для стоксовского режима, которому будем сопоставлять индекс  $s$ , имеет вид <sup>3</sup>:

$$E_{0s} = \frac{3}{2} \left( \frac{a}{R_s} \right)^2 \quad (14)$$

Задача о прижимной гидродинамической силе, способствующей уменьшению толщины межфазной пленки в процессе БГВ, решалась в работе [56] для стоксовского режима и в работе [19] — для потенциального режима. При этом установлено, что прижимная сила в 2—3 раза превышает значение, вычисленное по формуле Стокса. Прижимная гидродинамическая сила не может обеспечить соприкосновения частицы и пузырька, так как она имеет конечную величину, а сопротивление возрастает неограниченно по мере утоньшения межфазной пленки.

В работе [2] показано, что безынерционная флотация оказывается возможной благодаря действию поверхностных сил. Здесь могут реализоваться два случая. Известно [57, 58], что межфазные пленки при достижении в процессе утоньшения критической толщины  $h_{кр}$  могут утрачивать устойчивость и самопроизвольно разрушаться. Заменяя в верхнем пределе интеграла (5) ноль на  $h_{кр}$ , вместо бесконечности получим в результате интегрирования  $\ln(h_0/h_{кр})$ . Таким образом, безынерционная флотация в присутствии флотореагентов, обеспечивающих выполнение условия  $h_{кр} \neq 0$ , оказывается возможной.

Молекулярная сила взаимодействия сферической частицы с плоской поверхностью при достаточно малом  $h$  выражается формулой [59]

$$F = Aa/6h^2 \quad (15)$$

где  $A$  — константа Гамакера. Так как сила притяжения (15) растет с уменьшением  $h$  быстрее, чем сила сопротивления вязкой прослойки, соприкосновение ведет к прорыву пленки. В работах [11, 12] проведен расчет влияния БГВ на эффективность захвата частицы при  $h_{кр} \neq 0$  в пренебрежении дальнодействием молекулярных сил. Формулы, полученные при использовании стоксовского и потенциального распределений ско-

<sup>3</sup> Формула (14), по-видимому, впервые получена в [1] на основе аналогии с механикой аэрозолей. Формула (14), уточненная за счет учета гравитационной компоненты, выведена в работе [55].

ростей, имеют вид

$$E_s = E_{0s} f_s \quad (16)$$

$$E_p = E_{0p} f_p \quad (17)$$

где  $f_s, f_p$  — функции, отражающие влияние БГВ на элементарный акт флотации. При любых значениях безразмерного параметра  $H_{кр} = h_{кр}/a$  эти функции меньше единицы, убывают при уменьшении  $H_{кр}$  и обращаются в нуль при  $H_{кр} = 0$ , что согласуется с изложенным выше представлением о механизме влияния БГВ на процесс осаждения частицы. При уменьшении  $H_{кр}$  от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  функция  $f_s$  убывает от 0,5 до 0,15, т. е. зависимость значения  $E_s$  от абсолютной величины  $h_{кр}$  является очень слабой. Таким образом, учет БГВ важен не только при рассмотрении вопроса о возможности флотации; этот эффект снижает число актов соприкосновения частиц с пузырьком в несколько раз.

В работе [13] теория БГВ развита без использования феноменологического параметра  $h_{кр}$  на основе прямого учета зависимости молекулярных сил от  $h$ . При этом получены следующие выражения:

$$E_s = E_{0s} f_s(\omega_s); \quad \omega_s = \frac{2AR_s^2}{27U_s \pi \eta a^4}; \quad (18)$$

$$E_p = E_{0p} f_p(\omega_p); \quad \omega_p = \frac{4AR_p}{27U_p \pi \eta a^3}, \quad (19)$$

где  $U_s$  и  $U_p$  — скорости всплывания пузырька в стоковом и потенциальном режимах. Численный анализ универсальных функций  $f_s$  и  $f_p$  позволил следующим образом аппроксимировать формулы (18) и (19) (в системе CGS):

$$E_s \simeq 0,11 \frac{a^{1,4}}{R_s^2} A^{1/6} \quad (20)$$

$$E_p \simeq 1,1 \frac{a^{0,8}}{R_p} A^{1/4} \quad (21)$$

Хотя абсолютная величина  $E$  очень слабо зависит от константы Гамакера, значение которой лежит в пределах от  $10^{-14}$  до  $10^{-12}$  эрг, все же флотация невозможна при  $A < 0$ , т. е. в случае, если дисперсионная сила направлена в сторону от поверхности пузырька. Таким образом, молекулярные силы действуют почти по принципу «да — нет», в зависимости от знака  $A$ .

Прижимная гидродинамическая сила может превысить силовой барьер расклинивающего давления и тем самым обеспечить возможность безреагентной флотации. Этот вопрос можно исследовать при рассмотрении движения частицы вдоль оси симметрии пузырька со стороны набегающего потока жидкости [60]. Так как при этом условии прижимная сила максимальна, удастся получить необходимое и достаточное условие осаждения частиц на поверхность всплывающего пузырька.

На оси пузырька тангенциальная скорость течения жидкости равна нулю, так что процесс осаждения может протекать сколь угодно долго. Но это значит, что вязкое сопротивление межфазной пленки может быть сколь угодно малым, и им можно пренебречь в балансе действующих сил [60]:

$$F(h, a) = F_v + F_E + F_H + F_G \quad (22)$$

Здесь  $F_v$  — прижимная гидродинамическая сила,  $F_H$  — молекулярная сила притяжения,  $F_E$  — электростатическая сила,  $F_G$  — гравитационная сила.

Условие (22) означает, что на частицу при любых значениях  $h$  должна действовать сила, направленная к поверхности (к верхнему полюсу) пузырька, так как в противном случае осаждение невозможно. Условие

(22) накладывает ограничение на значения фигурирующих в формулах для четырех сил параметров, при которых расклинивающее давление преодолимо. Это ограничение представлено графически на рис. 5 и 6 в виде кривых, характеризующих зависимость радиуса частицы от концентрации электролита и охватывающих область вблизи начала координат, в которой флотация невозможна. Области флотируемости за счет прижимной гидродинамической силы рассчитаны для стоксовского (рис. 5) и потенциального (рис. 6) режимов всплывания пузырька. Как

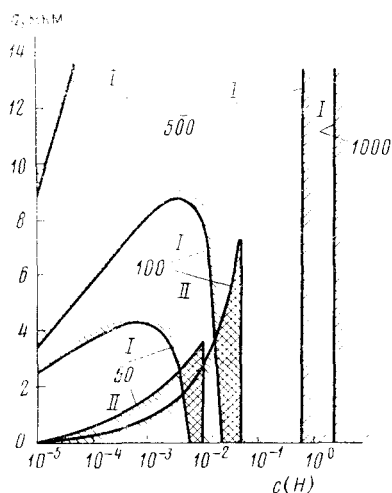


Рис. 5

Рис. 5.  $(a, c)$ -Области флотируемости в стоксовском режиме (заштрихованы); I — нижняя граница флотации в первичном минимуме; II — верхняя граница флотации во вторичном минимуме; 50, 100, 500 и 1000 — численные значения произведения  $\Psi_a \Psi_R$  в мВ<sup>2</sup>. В единицах CGS:  $A=5 \cdot 10^{-14}$ ,  $\epsilon=80$ ,  $g=10^3$ ,  $\rho_{частица} = \rho_{воды} = 1$  [60]

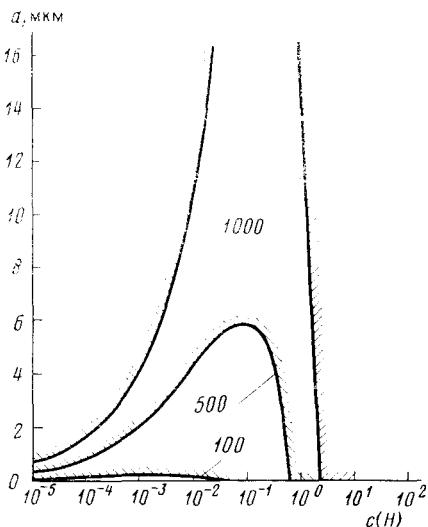


Рис. 6

Рис. 6.  $(a, c)$ -Области флотируемости в потенциальном режиме (заштрихованы); 100, 500 и 1000 — численные значения произведения  $\Psi_a \Psi_R$  в мВ<sup>2</sup>. В единицах CGS:  $A=5 \cdot 10^{-14}$ ,  $\epsilon=80$ ,  $R=2,5$ ,  $\eta=10^{-2}$ ,  $U_p=15$  [60]

и следовало ожидать, флотация возможна и значительно ниже порога гетерокоагуляции при не слишком малом размере частицы. В потенциальном режиме прижимная гидродинамическая сила много больше, чем в стоксовском, вследствие чего флотация оказывается возможной при больших электростатических силах отталкивания или меньших размерах частицы.

Флотация без преодоления барьера затруднена из-за отрыва частиц у нижнего полюса пузырька. Нормальная к поверхности пузырька составляющая скорости течения жидкости у верхнего полюса обуславливает силу, прижимающую частицу к поверхности, у нижнего полюса — силу отрыва. Следовательно, сила отрыва отличается от прижимной силы только знаком. Поэтому возможность фиксации частиц во вторичном энергетическом минимуме [30] может быть проанализирована также с помощью условия (22). Так как сила отрыва уменьшается с размером частиц, то флотация за счет фиксации частиц во вторичном минимуме оказывается возможной для достаточно малых частиц. Поэтому кривая II на рис. 5 ограничивает размеры флотируемых частиц сверху. При потенциальном режиме ввиду возрастания отрывной силы фиксация во вторичном минимуме возможна лишь для очень малых частиц, для которых эффект осложняется тепловым движением.

Таким образом, количественное описание безынерционной флотации в настоящее время дано лишь в двух предельных случаях — достаточно малых и достаточно больших значений произведения штерновских потенциалов частицы  $\Psi_a$  и пузырька  $\Psi_R$ . В первом случае электростатиче-

ское взаимодействие не осложняет флотацию и можно пользоваться формулами (20), (21); во втором случае флотация невозможна<sup>4</sup>.

Так как с повышением концентрации электролита двойной электрический слой сжимается и параметр  $\Psi_a \Psi_R$  убывает, то в свете данных, представленных на рис. 6, следует ожидать возможности безреагентной флотации малых частиц ниже порога гетерокоагуляции, но при достаточно высокой концентрации электролита (если, конечно, отсутствуют неэлектростатические факторы устойчивости). Существенные различия при стоксовском и потенциальном режимах как в ДГВ, так и в рассмотренном процессе преодоления расклинивающего давления указывают на важность адекватного описания гидродинамического поля, окружающего пузырек, в элементарном акте флотации. Представляется целесообразным использование гидродинамического поля, рассчитанного в работе [62, 63] при промежуточных значениях  $Re$ . В работе [61] получена формула для  $E$  (аналогичная формуле (14)) для условий, когда примерно гидродинамическое поле, описанное в работе [62, 63], и поверхность пузырька неподвижна.

В рамках общего рассмотрения уравнения для траектории частиц показано [1], что седиментация частиц очень слабо влияет на их захват пузырьком, если вероятность его достаточно велика, так что выполняется условие (7). По этой причине в работе [2] не учитывался седиментационный член в уравнении траектории частиц. Авторы работы [64] силу тяжести считают важнейшим фактором, влияющим на захват малых частиц пузырьками любого размера, и возражают против игнорирования седиментации, как сделано в работах [2] и [5]. Согласно [64] величина  $E_0$  пропорциональна разности плотностей частицы и среды  $\rho'$ , точнее, безразмерному параметру  $G = 2\rho'a^2g/9\eta U_\infty$ . Но это значит, что при равенстве плотностей частицы и среды, т. е. при  $\rho' = 0$ , безынерционная флотация невозможна. Это, в частности, находится в противоречии с формулой Сазерленда (13), в которую разность  $\rho'$  вообще не входит. Это противоречие возникло в результате того, что авторы работы [64] не учли важнейшего фактора безынерционной флотации малых частиц — их конечного размера.

В работе [61] не учитывался конечный размер частиц, в работе [53] не учитывалась сила тяжести. Нетрудно учесть эти факторы одновременно и на этой основе сравнить их влияние. Функции, характеризующие траектории частиц, в работах [53] и [61] отличаются только тем, что в [61] учтено влияние седиментаций. Поэтому воспользуемся более общей функцией (формула (6) в работе [61]), описывающей семейство траекторий частиц:

$$\Psi_p^* = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left[ r^2 \left( 1 + G - \frac{1}{r^3} \right) \right]$$

Предельную траекторию авторы [61] выделяют из всего семейства траекторий посредством учета следующего условия:  $r=1$  при  $\theta=\pi/2$ . Если уточнить это условие за счет учета конечного радиуса частицы ( $r=1+a/R$  при  $\theta=\pi/2$ ), то получится более общая и точная формула:

$$E_0 = \frac{(1+G) E_p + G}{1+G} \quad (23)$$

Если пренебречь силой тяжести (при этом  $G=0$ ), то из (23) получится формула Сазерленда. Если пренебречь конечным размером частицы, т. е. положить  $E_p = 3a/R = 0$ , из (23) получится формула работы [64].

В гидродинамической теории флотации в настоящее время не учитывается влияние частицы на гидродинамическое поле пузырька, т. е. отношение  $a/R$  выступает в роли малого параметра. Поэтому фактор  $G$ , пропорциональный  $(a/R)^2$ , является малой величиной второго порядка,

<sup>4</sup> В процессе подготовки данного обзора к печати появилась работа Рулева и соавт. [97], в которой кинетическая теория флотации малых частиц обобщена на случай произвольных значений  $\Psi_a$  и  $\Psi_R$ , и дана количественная интерпретация экспериментальных данных, полученных в [15].

тогда как фактор  $E_p$ , пропорциональный  $(a/R)$  (13), является малой величиной первого порядка. Поэтому в формуле (23) величиной  $G$  можно пренебречь и формула (23) превращается в формулу Сазерленда как и при пренебрежении силой тяжести. Таким образом, при потенциальном течении сила тяжести не влияет на кинетику безынерционной флотации, и выводы работы [64] некорректны.

Одновременно следует уточнить, что с уменьшением размера пузырька и в особенности с ростом торможения движения его поверхности влияние седиментации частиц на кинетику флотации возрастает. Например, проведенный в работе [55] учет влияния силы тяжести на кинетику флотации пузырьками, всплывающими в стоксовском режиме, вполне уместен. Это соответствует тому, что в этом случае  $E_{ss}$ , как это видно из формулы (14), и  $G$  являются величинами сопоставимого порядка.

## V. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛОТАЦИИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ

В последние годы достигнуты большие успехи в экспериментальном исследовании влияния размера пузырька и сферических частиц на эффективность столкновения в стоксовском режиме [40, 65]. Изучена также флотация [15] нефтяной эмульсии пузырьками, размер которых обеспечивает близость к потенциальному режиму. При этом в удовлетворительном согласии с формулой (21) установлено, что  $E_p \sim a$ . Проведенные исследования [9, 10] подтвердили сильное влияние ДГВ в случае безынерционной флотации. Важнейшими его проявлениями, обнаруживающимися в эксперименте, являются быстрое снижение  $E$  с убыванием размера частиц и увеличением размера пузырька, а также резкое изменение характера зависимости  $E$  от  $R$  и  $a$  при переходе от вязкого к потенциальному режиму течения. Следует подчеркнуть, что формула (20) находится в количественном согласии с данными работ [40, 65] в отношении зависимости как от радиуса частицы, так и от радиуса пузырька. То, что согласно экспериментальным данным  $E \sim a^{1.5}$ , означает лучшее согласие с формулой (20), чем с формулой (14). Это можно рассматривать как экспериментальное подтверждение влияния БГВ на элементарный акт флотации. Следует, однако, признать, что систематические экспериментальные исследования БГВ в настоящее время отсутствуют.

Исследования эффективности захвата единичными пузырьками диаметром 0,5—1,1 мм нескольких фракций гидрофобизированного (метилированного) кварца, проведенные в работе [61], подтвердили формулу, учитывающую только дальней гидродинамическое взаимодействие. Поэтому авторы работы [61] пришли к выводу, что расклинивающее давление двойных слоев не осложняет флотационного акта, по крайней мере, в условиях их эксперимента. Аналогичный вывод можно было бы сформулировать и относительно БГВ.

Эти выводы, однако, нельзя считать твердо обоснованными, так как можно предложить другую интерпретацию этих интересных экспериментальных данных. Эта другая возможность связана с тем, что теория БГВ и влияния двойного слоя на флотацию развита для сферических частиц, в то время как объектом исследования в [61] были несферические частицы — дробленый бразильский кварц. Поэтому следует допустить существование ребер, разделяющих грани на поверхности таких частиц. Преодоление сопротивления при утоньшении межфазной пленки может резко облегчиться, если углы между гранями (или между ребрами) достаточно малы, так что возможен «прокол» межфазной пленки заостренным участком поверхности частицы. Подобные геометрические условия элементарного акта флотации резко облегчают и преодоление расклинивающего давления. Микрорельеф поверхности не может сильно повлиять на ДГВ, так что формулы (13) и (14) и формула работы [61] выведенные применительно к сферическим частицам, сохраняют свое значение как приближенные и для несферических частиц.

В свете изложенного выше и результатов работы [61] в постановку проблемы теории флотации малых частиц вносится существенное уточнение: закономерности влияния БГВ и поверхностных сил на элементарный акт флотации могут резко отличаться применительно к сферическим и несферическим частицам и поэтому должны изучаться в отдельности. Отклонение формы частиц от сферической может не только снижать, но и очень сильно увеличивать роль БГВ и двойного слоя во флотации. Утоньшение плоскопараллельной межфазной пленки между пузырьком и пластинчатой частицей протекает еще медленнее, чем в случае сферической частицы, так что роль БГВ в этом случае резко возрастает. Этого следует ожидать для тонкой пластинчатой частицы. Если же частица не является тонкой, то можно ожидать, что ее перемещение вдоль поверхности пузырька сопровождается качением. При качении реализуются такие ориентации частицы относительно поверхности пузырька, при которых преодоление вязкого сопротивления межфазной пленки и расклинивающего давления двойного слоя протекает столь быстро, что БГВ слабо влияет на величину  $E^5$ .

## VI. ОТРЫВ МАЛЫХ ЧАСТИЦ ПРИ БЕСКОНТАКТНОЙ ФЛОТАЦИИ И ДИНАМИЧЕСКИЙ АДСОРБЦИОННЫЙ СЛОЙ ПУЗЫРЬКА

Если флотация не осложнена наличием энергетических барьеров и  $h_{\text{кр}} \neq 0$ , то сближение частиц завершается прорывом пленки и формированием краевого угла, так что возможность отрыва здесь исключена.

Если двойной слой не осложняет флотацию, но имеется барьер неэлектростатической природы толщиной  $h_0$ , то возможность отрыва можно оценить, как это сделано в работе [60], где рассмотрена возможность коагуляции во вторичном минимуме при флотации (рис. 5). Для этого достаточно рассмотреть условие равенства суммы гидродинамической и гравитационной сил отрыва молекулярной силе притяжения при  $h = h_0$  у нижнего полюса пузырька. Это приводит к следующей оценке для радиуса частицы  $a_{\text{max}}$ , ниже которого, в стоксовском режиме, возможна бесконтактная флотация (в системе CGS):

$$a_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{A}}{h_0} \quad (23')$$

Если считать, что величина  $A$  изменяется в пределах  $10^{-14}—10^{-13}$  эрг, а величина  $h_0$  — в пределах  $10—100$  Å, то значение  $a_{\text{max}}$  будет находиться в пределах  $3—100$  мк. Таким образом, затруднения для бесконтактной флотации возникают в том случае, если мала константа Гамакера  $A$  или велика протяженность барьера  $h_0$ . В этой ситуации для обеспечения бесконтактной флотации необходимо реализовать противоположные заряды частицы и пузырька путем введения поногенного ПАВ. Эта реализация возможна при тем большей толщине барьера, чем ниже концентрация электролита.

Преодоление расклинивающего давления двойного слоя за счет прижимной гидродинамической силы (рис. 5, 6) гарантирует невозможность последующего отрыва частицы, переместившейся к нижнему полюсу пузырька, только в том случае, если глубина первичного (ближнего) потенциального энергетического минимума достаточно велика. В работах [65, 67, 68] показано, что после коагуляции возможно в дальнейшем разрушение возникшего агрегата, так как глубина первичного минимума может быть мала. Коагуляция в первичном минимуме не имеет места или обратима при повышении концентрации в пределах, характерных для коагуляции лиофобных коллоидов, если штерновский потенциал достаточно велик, а глубина ямы мала. Вопрос о глубине первичного ми-

<sup>5</sup> В процессе подготовки этой статьи к печати нам стала известна работа Алфрунса и Китчера [98], в которой получено экспериментальное подтверждение приведенных выше соображений.

нимума очень сложен. В случае флотации он еще более осложняется в связи с отсутствием информации о величине заряда пузырька.

Поскольку поднятый в связи с работами [65—68] вопрос далек от решения, то ограничимся одним общим замечанием. Глубина первичной потенциальной ямы падает с ростом заряда взаимодействующих поверхностей. Поэтому чем меньше величина произведения  $\Psi_a \Psi_p$ , фигурирующего в теории гетерокоагуляции (рис. 5, 6), тем менее вероятен отрыв частиц, ранее преодолевших расклинивающее давление двойного слоя за счет прижимной гидродинамической силы. Чем выше величина этого произведения, тем меньше глубина первой потенциальной ямы и вероятнее отрыв частиц (в особенности, если мала константа Гамакера). Иными словами, условие преодоления расклинивающего давления за счет прижимной гидродинамической силы при достаточно малых значениях произведения  $\Psi_a \Psi_p$  является необходимым и достаточным для флотации. При больших значениях этого произведения указанное условие является только необходимым.

Возможность отрыва возрастает с увеличением размера и скорости всплывания пузырька. При этом механизм процесса отрыва может быть осложнен деформацией двойного слоя на подвижной поверхности пузырька, которая может привести к росту заряда поверхности и соответственно сил электростатического отталкивания у нижнего полюса пузырька. При не слишком малом размере пузырька поверхность его подвижна. Верхняя его часть при всплывании растягивается, нижняя сжимается [3, 4]. Возникшие новые участки поверхности заполняются адсорбирующимся веществом, при сокращении поверхности вещество десорбируется. На верхней половине всплывающего пузырька величина адсорбции ниже, чем при неподвижной поверхности ( $\Gamma_0$ ), что и обеспечивает непрерывный подвод ПАВ (или адсорбирующихся неорганических ионов) из объема к растягивающейся поверхности. На нижней половине всплывающего пузырька значение адсорбции выше, чем  $\Gamma_0$ , что обуславливает десорбцию ПАВ. Таким образом, адсорбция  $\Gamma(\theta)$  возрастает вдоль направления перемещения поверхности пузырька, т. е. от верхнего полюса ( $\theta=0$ ) к нижнему ( $\theta=\pi$ ).

Подвод ПАВ к верхней половине пузырька и отвод в объем десорбирующегося ПАВ с нижней половины осуществляются за счет существования вблизи поверхности так называемого диффузионного пограничного слоя. Его толщина много меньше радиуса пузырька  $R$  и определяется формулой

$$\delta = R / \text{Pe}^{1/2} \quad (24)$$

где  $\text{Pe}$  — критерий Пекле, определяемый выражением

$$\text{Pe} = \frac{RU}{D} = \text{Re} \frac{v}{D} \quad (25)$$

Так как коэффициент диффузии  $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $v/D \sim 10^3$ , то в интересующем нас интервале значений числа Рейнольдса величина  $\text{Pe}$  очень велика ( $\sim 10^4$ — $10^6$ ); значение концентрации ПАВ в диффузионном пограничном слое на верхней половине пузырька меньше, чем в объеме, и возрастает от верхнего полюса к нижнему, как в динамическом адсорбционном слое. При любом заданном значении угла  $\theta$ , который отсчитывается от верхнего полюса, сохраняется равновесие между значениями адсорбции  $\Gamma(\theta)$  и объемной концентрацией в глубине диффузионного слоя непосредственно у поверхности  $c(R, \theta)$ :

$$\frac{\Gamma(\theta)}{c(R, \theta)} = \frac{\Gamma_0}{c_0} \quad (26)$$

где  $\Gamma_0$  — равновесное значение адсорбции на поверхности неподвижного пузырька при концентрации ПАВ в объеме раствора, равной  $c_0$ .

Не только движение поверхности пузырька влияет на формирование динамического адсорбционного слоя; имеет место и обратное влияние



динамического адсорбционного слоя на движение поверхности. В направлении движения жидкости адсорбция растет, а поверхностное натяжение  $\sigma$  падает. Это приводит к возникновению сил, направленных навстречу потоку жидкости и тормозящих движение поверхности. Таким образом, теория динамического слоя должна базироваться на совместном решении уравнения диффузии, осложненного учетом влияния движения поверхности на процессы адсорбции — десорбции, и уравнений гидродинамики, осложненных влиянием адсорбционного слоя на движение границ раздела жидких фаз [68—71].

Совместный учет влияния гидродинамического поля на распределение адсорбции и объемной концентрации и влияния динамической адсорбции на поле скоростей при  $Re \gg 1$  осуществлен в предельных случаях слабой ( $Re \gg 1$ ) и сильной заторможенности поверхности ( $Re \ll 1$ ).

При слабой заторможенности основной части поверхности и при умеренной поверхностной активности, т. е. при

$$\Gamma_0/c_0 \ll \delta \quad (27)$$

изменение адсорбции незначительно  $\Gamma_0 - \Gamma|_{\theta=0} \ll \Gamma_0$ . Полученная в работе [3] угловая зависимость  $\Gamma(\theta)$  лишь на верхней половине пузырька может быть грубо аппроксимирована косинусом, как это допускал Фрумкин [69]. Почти равномерное и слабое торможение поверхности можно охарактеризовать коэффициентом торможения

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \Gamma_0 Re^{-1/2} D^{-1} \quad (28)$$

причем  $\gamma \ll \eta$ .

При слабой заторможенности и высокой поверхностной активности, т. е. при

$$\Gamma_0/c_0 \gg \delta \quad (29)$$

значение адсорбции на основной части поверхности пузырька много меньше равновесного и лишь при  $\theta \rightarrow \pi$  должен наблюдаться очень быстрый рост адсорбции и сильное торможение поверхности [4].

В связи с рассмотренным выше влиянием движения поверхности на адсорбционный слой возникает вопрос об изменении строения двойного электрического слоя вдоль подвижной поверхности пузырька. Особенность строения равновесного ДС на границе раздела воздух — вода состоит в том, что он обусловлен не положительной, а отрицательной адсорбцией ионов. Многочисленными экспериментальными исследованиями, обзор которых дан в работах [73, 74], установлено, что поверхностное натяжение в растворах неорганических электролитов повышается. Согласно формуле Гиббса это свидетельствует об отрицательной адсорбции. Величину эффекта часто характеризуют толщиной слоя, свободного от ионов ( $h$ ). Эта толщина оказывается порядка размеров молекул воды. Выталкивание ионов из поверхностного слоя обусловлено электростатическим взаимодействием иона с границей раздела фаз, которое можно охарактеризовать как силы электростатического изображения.

Чтобы проверить выполнимость условия (27), можно воспользоваться следующей оценкой:

$$(\Gamma_0/c_0) \sim h \sim 10^{-7} \text{ см} \ll \delta \quad (30)$$

Таким образом, условие (27) справедливо. Это значит, что при отрицательной адсорбции двойной слой почти не деформируется на подвижной поверхности пузырька.

При переходе от стоковского поля пузырька к потенциальному отрывная гидродинамическая сила возрастает в  $R/a$  раз, так как во столько же раз возрастает радиальная скорость течения жидкости на расстоянии наибольшего сближения центра частицы с поверхностью пузырька, равном  $a$ . Это различие между стоковским и потенциальным режимами при рассмотрении возможности отрыва частиц несколько уменьшается,

если учесть торможение поверхности пузырька. На полностью заторможенном участке поверхности пузырька радиальная составляющая скорости жидкости на расстоянии  $y$  от поверхности пузырька при  $y \ll R$  изменяется по квадратичному закону, как в стоксовском режиме. На частично заторможенном участке изменение происходит по линейному закону, но с коэффициентом, величина которого сравнима с отношением локального значения коэффициента торможения к вязкости воды. Чем выше степень заторможенности поверхности пузырька, тем меньше возможность отрыва частиц при бесконтактной флотации. По этой причине вопрос о степени заторможенности поверхности представляет большой интерес.

Представленные на рис. 7 данные работ [54, 75] показывают, что при  $Re > 40$  скорость пузырька тем выше, чем ниже концентрация вводимого ПАВ, а при  $Re < 40$  пузырьки всплывают как твердые шарики даже при весьма тщательной очистке воды от примесей. Совпадение скорости всплывания пузырька с величиной, рассчитанной для твердой сферы, многие исследователи рассматривают как критерий заторможенности всей поверхности пузырька. В свете теоретических работ по торможению движения поверхности пузырька это условие следует считать необходимым, но не достаточным. При заторможенности значительной части поверхности пузырька некоторая ее часть вблизи верхнего полюса может сохранить подвижность [70]. Возможно также равномерное, сильное, но не полное торможение почти всей поверхности [71, 72]. В обоих случаях скорость всплывания пузырька в пределах ошибок измерений может быть такой же, как в случае твердой сферы. Однако адсорбция ПАВ у верхнего полюса может при этом быть значительно ниже  $\Gamma_0$  [71, 72].

Гидродинамическое сопротивление, определяющее скорость всплывания пузырька, складывается из сопротивления формы, зависящего от положения линии отрыва, и вязкого сопротивления, зависящего от степени заторможенности всей поверхности. Ввиду того что вклад вязкого сопротивления не мал, следует считать, что при  $Re < 40$  вся нижняя половина пузырька заторможена, поскольку в противном случае за счет вклада вязкого сопротивления скорость пузырька сильно отличалась бы от скорости твердой сферы. Отсюда следует важный вывод, что при  $Re < 40$  отрывная сила незначительно возрастает по сравнению со стоксовским режимом.

Переходной режим ( $1 < Re < 40$ ) может быть наилучшим для безреагентной флотации. Преимущество его перед стоксовским режимом состоит в том, что в условиях его реализации возрастает возможность закрепления в первичном энергетическом минимуме. Необходимым условием безреагентной флотации является достаточная глубина первичного энергетического минимума. Если это условие не выполняется, то с целью предотвращения отрыва частиц необходимо введение ионогенных ПАВ.

Согласие экспериментальных данных по скоростям всплывания пузырьков с расчетными [54], полученными в предположении о незаторможенности поверхности, означает, что при  $Re > 40$  значительная часть нижней половины пузырька подвижна, чему сопутствует резкое возрастание нормальной составляющей скорости, ответственной за отрыв частиц. Поэтому при переходе к режиму  $Re > 40$  бесконтактная флотация становится затрудненной. В связи с этим введение ионогенного ПАВ необходимо даже в том случае, когда прижимная гидродинамическая сила обеспечивает преодоление расклинивающего давления, исключая случай, когда глубина первичной ямы велика или же реализуется контактная флотация.

Введение катионного ПАВ (при отрицательном заряде частиц) приводит к трем эффектам, обеспечивающим флотацию, а именно: исключается трудность, связанная с преодолением расклинивающего давления при осаждении частицы на пузырек; обеспечиваются силы притяжения, более мощные при определенных условиях, чем силы Ван-дер-Ваальса, препятствующие отрыву; в результате торможения движения нижней

половины поверхности пузырька уменьшается отрывная гидродинамическая сила.

Расход ионогенного ПАВ должен обеспечить нейтрализацию заряда пузырька, который можно грубо оценить, задавшись величиной поверхностного потенциала  $\Psi$ , как сделано в работе [76]. Из теории Гуи — Чапмена следует:

$$\sigma = F\Gamma' = Fc_e\kappa^{-1}sh(\Psi/2) \quad (31)$$

где  $\Gamma'$  — величина адсорбции катионоактивного ПАВ, необходимая для нейтрализации заряда пузырька при концентрации электролита  $c_e$ ,  $\kappa^{-1}$  —

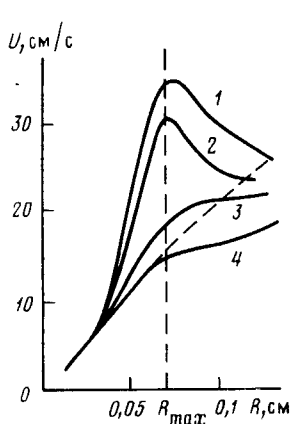


Рис. 7

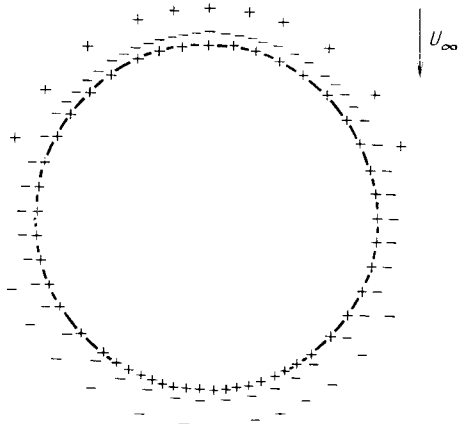


Рис. 8

Рис. 7. Скорость всплытия пузырьков в водных растворах додецилсульфата натрия: 1 — дистиллированная вода, 2 —  $10^{-6}$  моль/л, 3 —  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 4 —  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  моль/л. Пунктирная кривая соответствует пузырькам с полностью заторможенной поверхностью в дистиллированной воде или миллимолярном растворе [54]

Рис. 8. Распределение знаков зарядов в первичном и вторичном двойных слоях в случае вещества с умеренной поверхностной активностью [5]

толщина диффузной части ДС. Расход ПАВ должен обеспечить достаточно большое значение адсорбции, т. е. должно выполняться соотношение

$$\Gamma > \Gamma' \sim c_e \kappa^{-1} \quad (32)$$

В наиболее важном случае, когда

$$\kappa^{-1} \ll \delta \quad (33)$$

условие (32) можно обеспечить как при низкой, так и при высокой поверхностной активности. Использование ПАВ с очень высокой поверхностной активностью, отвечающей условию (29), нецелесообразно, так как при этом адсорбционный слой сносится к нижнему полюсу пузырька. Введение такого ПАВ не облегчает осаждения частиц на верхней половине пузырька и не предотвращает их срыва на нижней половине, поскольку ПАВ концентрируется в малой окрестности нижнего полюса пузырька, а отрыв частиц может произойти с любого участка поверхности, близ которого нормальная составляющая скорости направлена в глубь жидкости. Увеличивая концентрацию  $c_0$ , можно расширить заторможенную зону. Этот вопрос рассмотрен в работах [71, 72], которые, однако, не позволяют заключить, возможно ли торможение всей нижней половины пузырька при достаточно большом значении  $c_0$ .

Использование ПАВ с очень низкой поверхностной активностью невыгодно, так как связано с излишним расходом реагента. Одно и то же необходимое значение адсорбции  $\Gamma'$  можно обеспечить при тем меньшей концентрации  $c_0$ , чем выше отношение  $\Gamma_0/c_0$  в пределах выполнимости условия (27). С ростом  $\Gamma_0/c_0$  растет и коэффициент торможения (см.

(28)) даже при эквивалентном уменьшении  $c_0$ , что также важно для предотвращения отрыва. Можно поэтому заключить, что целесообразно использовать ПАВ с такой поверхностной активностью, что  $\Gamma_0/c_0 \sim \delta$ . При этом для обеспечения условия (32) необходима концентрация ПАВ, равная:

$$c_0 = \frac{c_e \kappa^{-1}}{\delta} \quad (34)$$

При этой концентрации торможения  $\gamma$  может быть соизмерим с коэффициентом вязкости, что свидетельствует о заторможенности некоторой части поверхности пузырька, поскольку справедливо соотношение:

$$\frac{\gamma}{\eta} = \frac{2}{3} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \Gamma_0 \text{Re}^{-1/2} D^{-1} \eta^{-1} \sim \frac{RT}{\eta U} \kappa^{-1} c_e \quad (35)$$

## VII. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ ВО ФЛОТАЦИИ

Характерной особенностью механизма деформации тонкого двойного слоя под влиянием различного рода внешних воздействий является то, что для каждого участка поверхности приближенно сохраняются равновесные условия, в частности, условие электронейтральности [3, 77]. Вдоль подвижной поверхности пузырька изменяются величины адсорбции (поверхностного заряда) и концентрации в диффузионном слое. Таким образом, толщина двойного слоя изменяется вдоль поверхности пузырька соответственно изменению поверхностного заряда и концентрации электролита, но на каждом участке поверхности его пространственное строение ДС описывается равновесной теорией. Это и дает основание рассматривать элементарный акт флотации на основе теории гетерокоагуляции.

Однако при деформации ДС возникают и качественно новые эффекты. Как известно, диффузия в электролите обычно сопряжена с возникновением электрического поля. Векторные линии электрического поля  $E_D$  совпадают с векторными линиями градиента концентрации  $\text{grad } c$ . В растворе бинарного электролита напряженность электрического поля выражается через локальные значения градиента концентрации известной формулой [3, 78]:

$$E_D = \frac{D^+ - D^-}{z^+ D^+ + z^- D^-} \frac{RT}{F} \frac{\text{grad } c}{c} \quad (36)$$

где  $D^\pm$ ,  $z^\pm$  — коэффициенты диффузии и валентности анионов и катионов,  $F$  — число Фарадея. Поэтому в пределах диффузионного пограничного слоя, сопряженного с динамическим адсорбционным слоем ионогенного ПАВ, должно возникнуть электрическое поле. Причиной его возникновения является слабое отклонение от условия электронейтральности. Векторные линии  $E_D$ , подобно векторным линиям  $\text{grad } c$ , начинаются у внешней границы квазиравновесного ДС ориентированы примерно по нормали к поверхности и оканчиваются в какой-либо точке внутри диффузионного слоя. Но, как известно, источниками линий напряженности электрического поля являются положительные заряды, стоками — отрицательные. Отсюда следует, что в пределах квазиравновесного двойного слоя и в диффузионном слое (рис. 8) локализованы заряды противоположного знака, примерно компенсирующие друг друга. Эти два слоя зарядов представляют собой единую систему в том смысле, что изменение в распределении зарядов одного слоя обязательно сопровождается перераспределением зарядов другого слоя.

Эту систему зарядов, возникающую при деформации равновесного ДС естественно называть вторичным двойным слоем [78—80]. Поскольку толщина вторичного двойного слоя превышает толщину равновесного на несколько порядков (исключая случай низких концентраций электролита), то осаждение частиц на поверхности пузырька в определенных условиях может контролироваться прежде всего стадией прохожде-

ния частиц через диффузионный слой [81]. Рассмотрение этого вопроса упрощается, если размер частицы меньше  $\delta$ , так что при прохождении диффузионного слоя частицу можно рассматривать как находящуюся под воздействием однородных электрических и диффузионных полей. Следовательно, частица, пересекая диффузионный слой, подвергается действию электрофореза и диффузиофореза [82, 83].

При исследовании осаждения под действием силы тяжести частиц галенита различной крупности на подвижную поверхность закрепленного пузырька из вертикального потока жидкости обнаружено [9], что частицы размером менее некоторой критической величины  $a_{кр}$  не достигают поверхности пузырька. На основе измеренных значений  $\xi$  было установлено, что при  $a < a_{кр}$  совместное действие электрофореза и диффузиофореза обуславливает силу отталкивания частиц от пузырька, превышающую силу тяжести. С ростом концентрации электролита эта сила отталкивания ослабевает, экспериментальным проявлением чего является снижение  $a_{кр}$ .

Толщина диффузионного слоя свободно всплывающего пузырька ввиду его большой скорости много меньше, чем в описанных опытах. Поэтому этот эффект может проявиться лишь для частиц столь малого размера, что существенным оказывается их тепловое движение. Электро- и диффузиофорез следует учитывать при описании броуновской диффузии субмикронных частиц к подвижной поверхности пузырька и при условии достаточно низкой концентрации электролита. В работе [84] показано, что перепад концентрации в диффузионном слое  $\delta c$  очень мал при полной неподвижности поверхности пузырька:

$$\frac{\delta c}{c} \sim \frac{Pe^{2/3}}{(ka)^2} \quad (37)$$

Механизм действия неравновесных поверхностных сил при размере частиц, превышающем  $\delta c$ , можно достаточно просто установить только в том случае, когда одно и то же ионогенное ПАВ сорбировано на поверхностях пузырька и частицы. Этот механизм связан с процессами десорбции реагента с поверхности частицы, диффузии через пленку и адсорбции на поверхности пузырька. Возникновение диффузионной перегонки адсорбата обусловлено понижением концентрации реагента в диффузионном слое пузырька, которое распространяется на верхнюю половину пузырька, а при выполнении условия (29) — и на значительную часть нижней. Участок поверхности пузырька, на котором протекает адсорбция, приобретает избыточный заряд, знак которого совпадает со знаком быстро диффундирующего иона. Равный заряд противоположного знака возникает на том участке поверхности частицы, с которого десорбируется реагент. Оценка показывает, что при этом возникает электрическое поле с напряженностью  $\sim 10^3$  В/см. Избыточные заряды пузырька притягиваются к избыточным зарядам частицы, так что межфазная пленка оказывается зажатой как бы между пластинами конденсатора, в результате чего она утоньшается. Неравновесные поверхностные силы убывают в присутствии индифферентного электролита, если его концентрация много больше концентрации ионов, находящихся в адсорбционном слое. Для количественной оценки этого важного фактора, снижающего значение неравновесных поверхностных сил, необходимо обобщение теории [8], развитой применительно к бинарному электролиту, на случай трех сортов ионов.

Высокие концентрации электролита слабо влияют на неравновесные поверхностные силы, обусловленные динамическим адсорбционным слоем неионогенного ПАВ [85, 86]. При перемещении вдоль подвижной поверхности пузырька в диффузионном пограничном слое в окрестности частицы концентрация ПАВ непрерывно возрастает. Поэтому в центре межфазной пленки концентрация ПАВ и адсорбция ниже, чем на периферии пленки, где концентрация непрерывно возрастает в результате перемещения частицы вдоль диффузионного слоя. Поскольку адсорбция

в центре межфазной пленки меньше, чем на ее периферии, то поверхностное натяжение в центре пленки выше. Возрастание поверхностного натяжения к центру пленки от ее периферии должно сопровождаться поверхностным течением от периферии к центру, в которое вовлекается вся жидкость пленки. Втекание жидкости в зазор между частицей и пузырьком препятствует утоньшению пленки и исключает возможность флотации. Этот аналог эффекта Марангони — Гиббса не возникает, если поверхность пузырька неподвижна и вдоль нее нет изменения адсорбции.

Расчет снижения эффективности столкновения за счет этого эффекта проведен (см. [99]) для случаев сферической и дискообразной частиц при слабом торможении поверхности и умеренной адсорбируемости ПАВ, удовлетворяющей условию (27). В случае дискообразной частицы эффективность столкновения может уменьшиться на несколько порядков. В случае сферической частицы диффузионный обмен в межфазной пленке между ее центром и периферией интенсивнее, что приводит к снижению перепада адсорбции, поверхностного натяжения, к ослаблению эффекта. Но и при сферической форме частицы осаждение оказывается возможным лишь в малой окрестности верхнего полюса пузырька.

Рассмотренный эффект стабилизации межфазной пленки может ослабевать, если ПАВ адсорбируется не только пузырьком, но и частицей. При этом возникает возможность диффузионной перегонки ПАВ с поверхности частицы на поверхность пузырька, что должно приводить к снижению поверхностного натяжения в центре межфазной пленки, компенсирующему в какой-то степени его повышение в результате тангенциального движения частицы.

Неравновесные поверхностные силы диффузионной природы наблюдались в опытах, описанных в работах [87, 88]. На небольшой участок наклонной поверхности твердого тела предварительно наносился тонкий слой растворимого ионогенного ПАВ. При стекании пленки воды в стационарном режиме по этой наклонной поверхности толщина ее всюду, за исключением участка, покрытого ПАВ, оставалась постоянной. Над покрытым ПАВ участком пленка заметно утоньшалась под влиянием ПАВ. Так как поверхность пленки в месте утоньшения существенно искривлялась, то авторы работ [87, 88] сделали совершенно правильный вывод о том, что по нормали к поверхности вода — воздух действуют значительные силы, которые должны скомпенсировать капиллярное давление, обусловленное искривлением поверхности пленки. В работе [89] предложена теория этого эффекта. В ней учтены электрокапиллярные эффекты, которые оказываются существенными как в экспериментах авторов работ [87, 88], так и при применении ионогенных ПАВ во флотации малых частиц.

Введением ионогенных ПАВ можно исключить затруднение флотации малых частиц, связанное с действием равновесных поверхностных сил (нейтрализация заряда пузырька и снижение электростатической компоненты расклинивающего давления), но при этом может оказаться значительным эффект стабилизации межфазной пленки, в результате чего флотация ухудшается. В связи с этим представляется более надежным введение ионогенных ПАВ при флотации малыми пузырьками, так как в стоксовском режиме можно ожидать полной заторможенности поверхности пузырька и резкого ослабления неравновесных поверхностных сил. Этого же можно достигнуть в переходном режиме, если увеличивать расход реагента и обеспечивать тем самым торможение поверхности.

### **VIII. ЭФФЕКТИВНОСТЬ СТОЛКНОВЕНИЯ И КИНЕТИКА ФЛОТАЦИИ**

Обычно флотация проводится при больших объемных долях пузырьков, что приводит к значительному отклонению распределения скоростей жидкости в окрестности пузырьков по сравнению с рассмотренным выше случаем единичного пузырька. В результате учета распределения скоростей, создаваемого системой пузырьков [17], получена формула для эффективности захвата. Эта эффективность зависит не только от разме-

ра пузырька, но и от доли диспергированного газа [18]. Рассмотрение флотации монодисперсных частиц системой пузырьков привело к формуле

$$n(t) = n_0 e^{-kt} \quad (38)$$

полученной ранее в работе [90]. Здесь  $n(t)$  и  $n_0$  — концентрация частиц к моменту времени  $t$  и начальная концентрация. При этом для  $k$  было получено следующее выражение (для случая монодисперсных систем):

$$k = \frac{3qE}{4R} \quad (39)$$

где  $q$  — скорость барботажа, равная объему газа, продуваемого в единицу времени через единицу поперечного сечения флотационной камеры. Эту формулу удалось [17] обобщить на случай полидисперсных систем. Оказалось, что в случае распределения частиц и пузырьков, близких к нормальному, можно пользоваться формулой (39), в которой в качестве размеров частиц и пузырьков взяты их среднестатистические значения.

Таким образом, изложенная выше кинетическая теория флотации мелких частиц позволяет связать наиболее важный технологический параметр  $k$  с измеряемыми характеристиками флотационной системы. Связать  $k$  с  $E$  можно и в том случае, когда после осаждения возможен отрыв частиц размером более  $a_{\max}$ . Проводя суммирование по фракциям осажденных частиц (интегрируя  $E(a)$ ) достаточно учесть в качестве верхнего предела интегрирования  $a_{\max}$ .

#### IX. ВЛИЯНИЕ АГРЕГИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ БЕЗЫНЕРЦИОННОЙ ФЛОТАЦИИ

Введение ПАВ с целью снижения электрокинетического потенциала может одновременно приводить и к снижению электрокинетического потенциала частиц и, соответственно, к их агрегированию. В работе [20] рассмотрено влияние агрегирования на элементарный акт флотации в рамках допущения о жесткости, сферической форме агрегата и малости его радиуса  $a^*$  по сравнению с  $R$ . При этих упрощающих предположениях эффективность столкновения агрегата с пузырьком  $E^*$  можно описывать формулами (13) и (14), заменив в них радиус частицы  $a$  радиусом агрегата  $a^*$ . Тогда на основе формул (13) и (14) получим следующие оценки для интенсивности процесса осаждения частиц на пузырек в результате агрегирования применительно к стоксовскому и потенциальному режимам:

$$E_s^*/E_s \sim (A/a)^2; (E_p^*/E_p) \approx a^*/a \quad (40)$$

Поскольку при ближнем гидродинамическом взаимодействии возможно истечение жидкости из разделяющей пузырек и агрегат пленки в поры агрегата, то процесс утоньшения пленки протекает быстрее и отношение  $E^*/E$  может оказаться выше, чем полученное по формулам (40).

Увеличение размера агрегата играет положительную роль для флотации только на стадии образования системы агрегат — пузырек, поскольку одновременно растет вероятность отрыва агрегата от пузырька. Действительно, чем больше размер агрегата или частицы, тем больше радиальная составляющая скорости в месте нахождения центра агрегата, которая на нижней половине поверхности пузырька ориентирована в сторону внешней нормали. В работе [20] получены формулы для отрывной гидродинамической силы и максимального радиуса пузырька, способного флотировать без отрыва агрегаты данного радиуса. Вывод формул основан на решении [91, 92] гидродинамической задачи о двух сферах, всплывающих вдоль общей оси в стоксовском режиме.

При данном размере пузырька существует оптимальный размер агрегата, обеспечивающий наиболее интенсивную флотацию, поскольку

агрегаты большего размера отрываются от поверхности пузырька, а агрегаты меньшего размера осаждаются на поверхность пузырька с меньшей частотой. Значительно увеличивать размеры пузырька невыгодно, так как при одновременном уменьшении размеров агрегата это будет приводить к резкому уменьшению отношения объемов флотируемых агрегатов и барботируемого газа. Значительное уменьшение размеров пузырька также невыгодно, поскольку резко уменьшается скорость транспортировки агрегатов пузырьками. Это означает, что существует оптимальный размер пузырька для флотации агрегатов данного размера. К сожалению, надежно оценить этот оптимум трудно. Во-первых, трудно оценить число контактирующих с пузырьком частиц агрегата, пропорционально которому растет сила, противостоящая отрывной силе. Это число зависит от деформации агрегата под действием прижимной гидродинамической силы и под влиянием тангенциального потока жидкости. Во-вторых, отрыв агрегата возможен за счет разрыва коагуляционной связи между частицей, прилипшей к пузырьку, и соседними частицами агрегата.

#### Х. ФЛОТАЦИЯ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ

По мере уменьшения радиуса безынерционных частиц и перехода их в область субмикронных размеров эти частицы приобретают способность к интенсивной броуновской диффузии. В этом случае электростатический барьер, непроницаемый для сравнительно крупных, но безынерционных частиц, может быть преодолен мелкими «броуновскими» частицами за счет энергии их теплового движения.

Эффективность захвата броуновских частиц пузырьком может быть определена на основании решения уравнения для конвективной диффузии частиц к сферическому препятствию в поле сил взаимодействия частиц с пузырьком. При этом могут быть выделены два предельных случая. Если сила взаимодействия способствует быстрому прилипанию частиц к поверхности пузырька, то скорость осаждения, а следовательно, и эффективность захвата будут лимитироваться скоростью диффузии частиц к поверхности пузырька. В этом случае, как следует из работ [93, 94], эффективность захвата частиц пузырьком, всплывающим при малых числах Рейнольдса с полностью заторможенной поверхностью, выражается формулой

$$E_s = \frac{3}{2\Gamma(4/3)} \left( \frac{D_a^2 \pi^2}{3R_s^2 U_s^2} \right)^{1/3} \quad (41)$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция  $D_a$  — коэффициент диффузии частиц. Если же пузырек всплывает в потенциальном режиме ( $Re \gg 1$ ), а его поверхность полностью подвижна, то, как показано в работе [95], эффективность захвата определяется выражением:

$$E_p = \left( \frac{32D_a}{\pi U_p R_p} \right)^{1/2} \quad (42)$$

Если осаждение частиц на поверхность пузырька затруднено их взаимодействием (например, электростатическим), то эффективность захвата будет лимитирована лишь скоростью диффузии в поле поверхности сил. В этом случае

$$E = \frac{4K}{U} \quad (43)$$

где  $K$  — константа скорости осаждения, определяемая энергией взаимодействия частицы с пузырьком. Если эту энергию обозначить через  $\varphi$ , то, как следует из работы [93], справедливо выражение

$$K = \frac{1}{D} \int_0^\infty \left\{ \exp \frac{[\varphi(h)/kT]}{f(h/a)} - 1 \right\} dh, \quad (44)$$



$$f(H) = \begin{cases} \frac{H}{1+H} & \text{при } H = \frac{h}{a} \leq 1 \\ \frac{H^{-1/3}}{H+1} & \text{при } H \rightarrow \infty \end{cases} \quad (45)$$

Из формул (41) и (42) видно, что в первом случае, в противоположность второму, эффективность захвата определяется исключительно коэффициентом диффузии, который обратно пропорционален радиусу частиц. Отсюда следует:

$$E_s \sim a^{-2/3}, E_p \sim a^{-1/2} \quad (46)$$

т. е. эффективность захвата растет с уменьшением радиуса частиц в субмикронной области, что и наблюдается в эксперименте [55].

Таким образом, по мере уменьшения радиуса частиц и переходе от безынерционного режима осаждения к диффузионному наблюдается минимум эффективности захвата в области значений  $a \sim 0,1$  мкм. Интенсификация флотации частиц этого размера особенно важна и может быть достигнута посредством их агрегирования.

Если исключить из рассмотрения эффекты, осложняющие элементарный акт флотации при достаточно низкой концентрации электролита и достаточно большом размере пузырька, то развитая теория, основные положения которой уже подтверждены экспериментально, указывает пути оптимизации флотационной водоочистки. В отсутствие неэлектростатических факторов устойчивости и при концентрации электролита выше пороговой следует проверять возможность безреагентной флотации. Если же уровень концентрации электролита в подлежащей очистке воде низок или же для частиц характерно наличие неэлектростатического фактора устойчивости, то их закрепление у поверхности пузырька следует обеспечивать введением ионогенных ПАВ.

Интенсивность извлечения при флотационной водоочистке и возможность увеличения производительности флотационных водоочистных установок без увеличения их габаритов можно обеспечить, используя пузырьки оптимальных размеров и в оптимальной концентрации. В этой связи следует отметить, что опыт флотационной водоочистки, хотя она до сих пор развивалась только на эмпирической основе, находится в согласии с изложенной гидродинамической теорией. Действительно, для обеспечения приемлемой скорости флотационного извлечения дисперсных загрязнений переходят к использованию пузырьков малых размеров, что соответствует росту эффективности захвата частиц пузырьком при уменьшении его размера. Вместо флотации крупными пузырьками, образующимися при механическом диспергировании воздуха, в водоочистке используются электрофлотация, микрофлотация, флотация пузырьками, выделяющимися из перенасыщенных растворов воздуха в воде, т. е. методы, обеспечивающие малый размер пузырьков. Наблюдаемая интенсификация флотации при переходе к малым размерам пузырьков (электрофлотация, микрофлотация) может быть связана с ослаблением сил отрыва частиц от пузырька. Однако для обеспечения максимальных скоростей извлечения дисперсных загрязнений необходимо использовать пузырьки не просто малого, а оптимального размера.

Управление процессом флотации малых частиц в полной мере возможно лишь при изучении всего комплекса проблем, связанного с гидродинамикой и устойчивостью тонких пленок, равновесными и неравновесными поверхностными силами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Духин С. С. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топл., 1959, № 1, с. 82.
2. Derjaguin B. V., Dukhin S. S. Trans. Inst. Mine and Metal., 1960, v. 70, part 5, p. 221.
3. Дерягин Б. В., Духин С. С., Лисиченко В. А. Ж. физ. химии, 1959, с. 33, с. 2280.
4. Дерягин Б. В., Духин С. С., Лисиченко В. А. Там же, 1960, т. 34, с. 524.

5. Духин С. С. Там же, 1960, т. 34, с. 1053.
6. Дерягин Б. В., Духин С. С. Там же, 1961, т. 35, с. 1247.
7. Дерягин Б. В., Духин С. С. Там же, 1961, т. 35, с. 1453.
8. Духин С. С. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 1298.
9. Дерягин Б. В., Самыгин В. Д. Сб. трудов Гинцветмета, М.: Metallurgizdat, 1962, № 9, с. 240.
10. Derjaguin B. V., Dukhin S. S. III Intern. Congr. für grenzflächenaktiv Stoffe im Köln, Bd. 2, Sect. B, S. 324, Mainz, 1960.
11. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, с. 251.
12. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н., Семенов В. П. Там же, 1976, т. 38, с. 258.
13. Рулев Н. Н. Там же, 1978, т. 40, с. 898.
14. Рулев Н. Н. Там же, 1978, т. 40, с. 1202.
15. Рулев Н. Н., Ососков В. К., Скрылев Л. Д. Там же, 1977, т. 39, с. 580.
16. Рулев Н. Н., Ососков В. К., Пурич А. Н., Скрылев Л. Д. Там же, 1978, т. 40, с. 1132.
17. Рулев Н. Н. Там же, 1977, т. 39, с. 80.
18. Рулев Н. Н., Дерягин Б. В., Духин С. С. Там же, 1977, т. 39, с. 314.
19. Духин С. С., Рулев Н. Н. Там же, 1977, т. 39, с. 270.
20. Духин С. С., Рулев Н. Н., Семенов В. П. Там же, 1969, т. 41, с. 263.
21. Dukhin S. S. Abh. Wiss. DDR, 1976, № 1, S. 561.
22. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, с. 1051.
23. Sheludko A., Tochev B. V., Bojadjiev D. T. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 2845.
24. Huddleston R. W., Smith A. L. Intern. Conf. by Organized the Society of Chemical Industry, Brunai University Preprint, 1975, p. 147.
25. Derjaguin B. V. Kolloid Z., 1934, v. 69, p. 155.
26. Дерягин Б. В. Коллоидн. ж., 1954, т. 16, с. 425.
27. Дерягин Б. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1153.
28. Дерягин Б. В., Кусаков Н. И. Там же, 1937, с. 1119.
29. Дерягин Б. В., Ландау Л. Д. Ж. эксп. теор. физики, 1945, т. 15, с. 663.
30. Verwey E. L., Overbeek J. Th. G. In: Theory of Stability of Lyophobic Colloid. Amsterdam, 1948.
31. Frumkin A. N., Gorodetskaji A. V. Acta Phys.-Chem., URSS, 1938, v. 9, p. 327.
32. Langmuir I. Science, 1938, v. 88, p. 430.
33. Дерягин Б. В., Шукаидзе Н. Д. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, с. 376.
34. Joy A. S., Robinson A. I. Recent Progress in Surface Science, 1964, v. 2, p. 169.
35. Usui S. Progress in Surface and Membrane Science, 1972, v. 5, p. 233.
36. Rao S. R. Minerals Sci. Engng, 1974, v. 6, p. 45.
37. Jaycock M. J., Ottewill R. N. Trans. Inst. Mining and Metal., 1963, v. 72, p. 497.
38. Rubin A. J., Lackey S. C. J. Amer. Water Works Assoc., 1968, v. 10, p. 1156.
39. Devico D. G., Kargen B. L. Sep. Sci., 1970, v. 5, p. 145.
40. Collins C. L., Jameson G. L. Chem. Eng. Sci., 1977, v. 32, p. 239.
41. Derjaguin B. V., Churaev N. V. Croat. Chem. Acta, 1977, v. 50, p. 187.
42. Derjaguin B. V., Churaev N. V. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 49, p. 2.
43. Derjaguin B. V. Chem. Scripta, 1976, v. 9, p. 97.
44. Laskowski J., Kitchener J. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 29, p. 670.
45. Dibbs N. F., Sireis L. L., Bredin R. Research Rep., Department of Energy, Mine and Resources, Ottawa, 1972, R. 248, p. 145.
46. Schulze H. J., Cichos C. Z. phys. Chem., 1972, v. 251, p. 252.
47. Schulze H. J., Cichos C. Mitteilung aus Forschungsinstitut für Aufbereitung, Freiberg, 1972, S. 7.
48. Bleir A., Coddard E. D., Kulkarni R. D. J. Colloid Interface Sci., 1977, v. 599, p. 490.
49. Langmuir J., Blodgett K. Investigation of Water Droplet Trajectories. Gen. El. Comp. Rep., July, 1945.
50. Левин Л. И. Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 267.
51. Herne H. In Aerodynamic Capture of Particles, Ed. E. I. Richardson. London: Pergamon Press, 1960, p. 26.
52. Самыгин В. Д., Чертилин Б. С., Небера В. П. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, с. 1101.
53. Sutherland K. L. J. Phys. Chem., 1948, v. 58, p. 394.
54. Okazaki S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 144.
55. Reay D., Ratcliff G. A. Canad. J. Chem. Eng., 1973, v. 51, p. 176.
56. Goren S. L., O'Neill M. E. Chem. Eng. Sci., 1971, v. 25, p. 325.
57. Дерягин Б. В., Зорин Э. М. Ж. физ. химии, 1955, т. 29, с. 1755.
58. Чураев И. В. В сб.: Исследования в области поверхностных сил и тонких пленок. Ред. Дерягин Б. В. М.: Наука, 1974, с. 81.
59. Mahanty J., Ninham B. V. Dispersion Forces. London — New York — San-Francisco: Acad. Press, 1976.
60. Дерягин Б. В., Рулев Н. Н., Духин С. С. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, с. 680.
61. Afruns J. P., Kitchener J. A. A. M. Gaudin Memorial Volume 2. Ed. Furstenau M. G. New York: Amer. Inst. Chem. Engng, 1976.
62. Hamielec A. E., Jonson A. I. Canad. J. Chem. Eng., 1962, v. 40, p. 41.
63. Hamielec A. E., Storey S. H., Whitenead J. M. Ibid. 1963, v. 41, p. 246.
64. Flint L. R., Howarth V. T. Chem. Eng. Sci., 1971, v. 26, p. 1155.
65. Reay D., Ratcliff G. A. Canad. J. Chem. Engng., 1975, v. 53, p. 481.
66. Дерягин Б. В., Кудряцева Н. М. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 61.
67. Overbeek J. Th. G. J. Colloid Interface Sci., 1977, v. 58, p. 408.

68. Маркович Г. А., Муллер В. М. В сод.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Ред. Дерягин Б. В. М.: Наука, 1972, с. 7.
69. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. Ж. физ. химии, 1947, т. 21, с. 1183.
70. Griffith R. M. Chem. Eng. Sci., 1962, v. 17, p. 1057.
71. Духин С. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Ин-т физической химии АН СССР, 1965.
72. Духин С. С., Буйков М. В. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 913.
73. Randles J. E. B. Phys. Chem. Liquids, v. 2, № 1—2, p. 107.
74. Lofis J. In: Modern Aspects of Electrochemistry, v. 6. Ed. O'Mbockris J., Conway B. E. New York: Plenum Press, 1971, p. 91.
75. Okazaki S. Kolloid Z.—Z. Polymere, 1962, v. 185, p. 154.
76. Эксерова Д., Захариева М. В сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Ред. Дерягин Б. В. М.: Наука, 1972, с. 234.
77. Духин С. С. В сб.: Исследования в области поверхностных сил. Ред. Дерягин Б. В. М.: Наука, 1964, с. 47.
78. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. М.: Наука, 1976.
79. Духин С. С., Дерягин Б. В. Коллоидн. ж., 1958, т. 20, с. 705.
80. Духин С. С. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 1053.
81. Духин С. С. Сб.: Исследования в области поверхностных сил. Ред. Дерягин Б. В. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 738.
82. Дерягин Б. В., Духин С. С., Ульберг З. Р., Кузнецова Т. В. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, с. 464.
83. Дерягин Б. В., Духин С. С., Короткова А. А. Там же, 1961, т. 23, с. 409.
84. Духин С. С., Буйков М. В. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 3011.
85. Духин С. С. Материалы II Всесоюзн. конф. по поверхностным явлениям в жидкости. Л., 1978, с. 56.
86. Духин С. С. Тр. VII Междунар. конгр. по ПАВ. М., 1978, вып. 2, с. 1144.
87. Ewans L. E., Ewers W. E. In: Recent Developments in Mineral Dressing. London: Inst. Mine and Metal., 1953, p. 457.
88. Evans L. F. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, p. 420.
89. Духин С. С. Коллоидн. ж., 1961, т. 33, с. 408.
90. Белоглазов К. Ф. Основные закономерности флотационного процесса. Зап. Ленинградск. горного ин-та. М.: Metallurgizdat, 1956.
91. Brenner H. Chem. Eng. Sci., 1961, v. 16, p. 242.
92. Stimson M., Jeffery G. B. Proc. Roy. Soc., 1926, v. A 110, p. 1117.
93. Ruckenstein E., Prieve D. C. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 69, p. 1522.
94. Spielman L. A., Fridlander S. K. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 46, p. 22.
95. Рулев Н. Н. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, с. 527.
96. Дерягин Б. В., Павлихина М. А., Смирнов Л. П. Там же, 1972, т. 34, с. 782.
97. Рулев Н. Н., Лещов Е. С., Назаров В. Д. Химия и технология воды, 1980, т. 2, с. 395.
98. Anfruns J. P., Kitchener J. A. Trans. Inst. Mining Metal., 1977, v. 86, № 3, p. 9.
99. Духин С. С. В кн.: Современная теория капиллярности. Ред. Русанов А. И. Л.: Химия, 1980.

Институт физической химии АН СССР,  
Москва

Институт коллоидной химии и  
химии воды АН УССР, Киев