

ЛЕКЦИОННИ БЕЛЕЖКИ

по дисциплината

"ФИЗИКОХИМИЧНИ ОСНОВИ НА ФЛОТАЦИОННИЯ ПРОЦЕС"

ЗА СТУДЕНТИТЕ ОТ СПЕЦИАЛНОСТ

"УПРАВЛЕНИЕ НА ДОБИВА И ПРЕРАБОТКАТА НА КОМПЛЕКСНИ РУДИ"

ОКС "МАГИСТЪР"

ПРОФЕСИОНАЛНО НАПРАВЛЕНИЕ 5.8 "ПРОУЧВАНЕ, ДОБИВ И ОБРАБОТКА НА
ПОЛЕЗНИ ИЗКОПАЕМИ"

Разработил: проф. д-р М. Панайотова

София

2019

Анотация

Учебната дисциплина "Физикохимични основи на флотационния процес" е съобразена със спецификата на дейността на бъдещите магистри по "Управление на добива и преработката на комплексни руди". Изучава се през първата учебна година и е с код 292112. Методите за преподаване включват лекции и лабораторни упражнения.

Целта на курса на обучение по дисциплината „Физикохимични основи на флотационния процес“ е да задълбочи познанията на бъдещите магистри по "Управление на добива и преработката на комплексни руди" в областта на физикохимията и колоидната химия – като теоретична основа на обогатяването на полезните изкопаеми.

Разглеждат се особеностите в строежа на фазите, участващи във флотацията и връзката им с ефективността на флотационния процес. Дискутират се принципите на химичната термодинамика, както и основните физикохимични функции и тяхното приложение при обогатяването на полезните изкопаеми. Дават се знания за равновесието в хомогенни и хетерогенни системи и приложението на равновесните процеси при извличането на метали. Дава се информация за химичната кинетика в хомогенни и хетерогенни системи, за факторите, които влияят върху скоростта на химичните реакции и зависимостите, описващи скоростта на реакциите, кинетиката на флотация. Разглеждат се разтворите на електролити и неелектролити. Представят се основни понятия и принципи от електрохимията: механизми на възникване и строежа на двойния електричен слой, видове потенциал, видове електрохимични системи. Обръща се внимание на флотационните реагенти-електролити и неелектролити, както и на приложението на електрохимично въздействие за интензифициране на флотационния процес. Разглеждат се явленията на границата между две фази и характеризиращите ги зависимости. Обръща се внимание на проявата им при флотационни процеси. Предоставя се информация за колоидно-дисперсните и грубо-дисперсните системи - формиране, свойства, описващи ги зависимости.

Предложеният в курса теоретичен материал, илюстриран с лабораторните упражнения, лежи в основата на научното обяснение на процесите и явленията, наблюдавани и свързани с обогатяването на полезните изкопаеми и с оползотворяването на бедни суровини и техногенни отпадъци. Предоставените знания могат да служат като база за научно-обосновано въздействие върху тези процеси и явления с цел достигането на предварително прогнозиран резултат.

Рецензент на програмата и лекционните бележки от катедра "Химия" - доц. д-р Иван Каназирски, рецензент на лекционните бележки от катедра "Обогатяване и рециклиране на суровини" - проф. д-р Иван Нишков.

Програмата за учебната дисциплина и лекционните бележки са приети на заседание на КС на катедра "Химия" (протокол № 51/06.03.2019 г.) и заседание на КС на катедра ОРС (протокол № 64/25.03.2019 г.).

МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. ИВАН РИЛСКИ“

ISBN 978-954-353-402-9

Лекционни теми

Тема 1. Фази, участващи във флотацията – твърда, течна и газообразна – особености в строежа и свойствата, свързани с флотацията. Влияние на химичните и физико-химични параметри на водата, използвана във флотационния процес върху ефективността на процеса.

Тема 2. Термодинамични критерии за протичане на флотационните процеси и за въздействие върху процесите.

Тема 3. Равновесие в хомогенни и хетерогенни системи. Приложение при извличане на метали от суровини.

Тема 4. Кинетика на реакции в хомогенни и хетерогенни системи, кинетика на флотация.

Тема 5. Разтвори на електролити: характеризиращи ги параметри, разтваряне, показател на киселинност, хидролиза, произведение на разтворимост, електропроводност. Флотационни реагенти - електролити.

Тема 6. Течни неелектролити – флотационни реагенти. Коефициент на разпределение, екстракция. Приложение на екстракцията при извличане на метали.

Тема 7. Двоен електричен слой – механизъм на възникване, строеж, видове потенциал, изчисляване и определяне на потенциал, видове електроди, видове електрохимични системи. Окислително-редукционен потенциал, диаграми на Пурбе – същност, приложение при флотационни процеси. Окислително-редукционни процеси при извличане на метали от разтвор, при флотация и електрохимично въздействие при флотация.

Тема 8. Явления на границата между две фази - повърхностно напрежение, адхезия, кохезия, капилярност, омокряне на твърда повърхност, прилепване на твърда частица към газово мехурче.

Тема 9. Адсорбция. Кинетика и термодинамика на адсорбционен процес върху твърд адсорбент. Повърхностна активност. Адсорбция върху течна повърхност. Особенности при адсорбция на границата минерал – вода. Флотационни реагенти – ПАВ.

Тема 10. Колоидни разтвори. Видове колоиди. Строеж на колоидите. Агрегатна устойчивост. Коагулация и флокулация. Молекулно-кинетични, електрокинетични и оптични свойства на колоидите. Мицелообразуване. Използване на коагуланти и флокуланти във флотационните предприятия.

Тема 11. Грубодисперсни системи – суспензии, емулсии, пени, аерозоли - същност, свойства, стабилност и стабилизация. Разклинящо налягане. Флотационни реагенти – пенообразуватели, стабилност на пяната при флотация.

Тема 12. Химични и физикохимични методи за третиране на отпадъчни води и суспензии от флотация.

ТЕМА 1. ФАЗИ, УЧАСТВАЩИ ВЪВ ФЛОТАЦИЯТА – ТВЪРДА, ТЕЧНА И ГАЗООБРАЗНА – ОСОБЕНОСТИ В СТРОЕЖА И СВОЙСТВАТА, СВЪРЗАНИ С ФЛОТАЦИЯТА. ВЛИЯНИЕ НА ХИМИЧНИТЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧНИ ПАРАМЕТРИ НА ВОДАТА, ИЗПОЛЗВАНА ВЪВ ФЛОТАЦИОННИЯ ПРОЦЕС ВЪРХУ ЕФЕКТИВНОСТТА НА ПРОЦЕСА

Видове химична връзка

Флотационната среда (пулпът) се характеризират с наличието на три фази: твърда (полезно изкопаемо), течна (вода) и газообразна (въздух). Фазите представляват хомогенни части на хетерогенна система. Всяка една от фазите във флотационния пулп има своя специфичност, с която влияе на протичащите процеси. Частиците в различните фази са свързани с различни видове връзки и при взаимодействието между различните фази могат да се създадат различни видове връзки:

Йонната връзка се характеризира с електростатичното взаимодействие между йоните, които са заредени положително и отрицателно. Катионът се образува в резултат на йонизирането на атома, като йонизационният потенциал определя здравината на задържане на електрона от атома. В зависимост от това, колко електрона е отдал даден атом, се различават първи, втори и т. н. йонизационен потенциал. Анионът се образува след присъединяването на електрон от съответния атом. Способността на атома за такова присъединяване се нарича сродство към електрона.

Съществена особеност на йонната връзка е, че при нея не се наблюдават наситеност и пространствена насоченост. Йонния характер на връзката в тези случаи нараства с достигане на максимум при изградена правилна решетка на кристала. Тогава най-добре се проявява Кулоновото взаимодействие (т.е. привличане между разноименно заредени йони). Два различни йона се привличат със сила, право пропорционална на зарядите им и обратно пропорционална на квадрата на разстоянието между тях:

$$F = \kappa \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (1.1)$$

където F е Кулоновата сила на взаимодействие, q_1 и q_2 са точкови разноименни заряди, κ – константа, зависеща от диелектричната проницаемост на средата, r – разстояние между зарядите.

Законът на Кулон е валиден, когато размерът на зарядите (q) е пренебрежимо малък, спрямо разстоянието (r) между тях.

Ковалентната връзка се образува при движението на двойка от електрони (по един от всеки атом) в полето на две атомни ядра, т.е. тези електрони заемат една и съща молекулна орбитала. Ковалентната връзка се образува както между еднакви атоми (напр. два водородни атома), така и между различни атоми (напр. водородни и хлорни). При свързването на два еднакви атома, електронният облак е напълно симетричен спрямо двете атомни ядра. Диполният момент (произведението на заряда и разстоянието между зарядите) в такива случаи е равен на нула. Такава връзка се нарича неполярна (аполярна). Когато молекулата се образува от различни атоми, електронният облак е несиметричен спрямо атомните ядра. Диполният момент на тази връзка е постоянен и тя се нарича полярна връзка.

Водородната връзка се образува при взаимодействие на водородния атом с два съседни електроотрицателни атома. Тази връзка има значение при оформяне структурата на водата, както и при взаимоотношенията на водата с химико – технологични реагенти. Водородната връзка има значително по-малка енергия от йонната и ковалентната връзка, но по-голяма от енергията на Вандерваалсовите връзки.

Вандерваалсовата връзка характеризира взаимодействия между молекулите и атомите. В основата на Вандерваалсовите връзки стоят три ефекта:

- Ориентационен ефект на Кезом – основава се на взаимодействието между постоянните диполи;
- Индукционен ефект на Дебай – отчита диполните моменти, възникващи при поляризиране на молекулите, в резултат на въздействие на електрическото поле на съседни молекули;
- Дисперсионен ефект на Лондон - обяснява се с квантово-механичната представа за възникващите диполи в атомите, в резултат на движението на електроните. Тези диполи създават електрично поле и действат върху поляризирането на друга молекула, като пораждат в нея насочени диполи.

Между различните видове връзки винаги има съответни преходи. В много случаи те могат да имат и временен характер.

В природата ценните минерали и съставки не се срещат самостоятелно, а в съчетание със скални примеси и други полезни компоненти. Флотационният метод се базира на извличането на минералите въз основа на разликата във

физикохимичното поведение на различните минерали. Свойствата на минералите могат да варират в зависимост от техния химичен състав (наличие на примеси), текстурни и структурни свойства. Една от основните причини за наличието на примеси в минералите са изоморфните процеси при минералообразуването. Изоморфността се дължи на близостта в размерите на взаимозаместващите се йони.

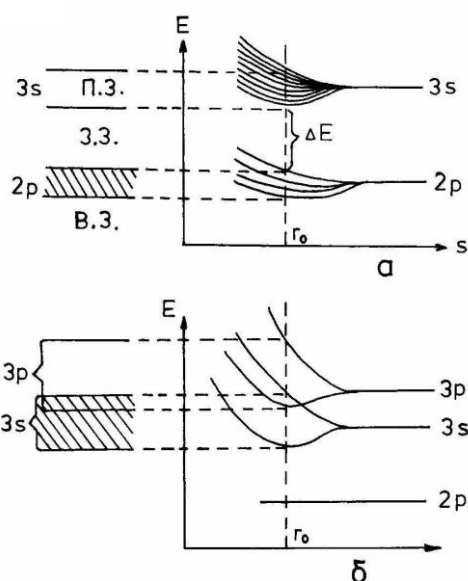
Почти всички минерали са кристални тела, с определен строеж. В зависимост от частиците, изградили кристала, се различават: молекулни, йонни, атомни и метални кристални решетки. Свойствата на кристалната решетка се обуславят от вида и енергията на връзките. Съществува пряка зависимост на силата на взаимодействие между йоните от решетката и разтворимостта на минерала – колкото тази сила е по-голяма, толкова разтворимостта е по-малка.

Твърда фаза

Теоретичните представи за кристалните вещества са свързани с идеално изградените кристални тела. Реалната кристална решетка се различава от идеалната, поради наличие на дефекти на кристалната решетка. Могат да се посочат следните принципни дефекти: А) линейни – недовършени кристални равнини, краища на дислокации, винтови дефекти; Б) точкови: (1) празен възел, (2) собствен атом между възлите, (3) чужд атом между възлите, (4) чужд атом във възела, (5) йон с аномален заряд. Точковите дефекти могат да служат за основа на образуването на донорни и акцепторни участъци, в зависимост от това дали преобладават метални или неметални примеси.

Повърхностните свойства на минералите се обуславят от полупроводниковите свойства на голяма част от минералите, които се изясняват с помощта на зонната теория на твърдото тяло.

Зонната теория на твърдото тяло всъщност е квантово-механична теория на валентните електрони, движещи се в твърдото тяло. Когато всеки един от N атома на твърдото тяло допринася с една атомна орбитала при формирането на молекулната орбитала, получените N молекулни орбитали са много близки по енергия и формират почти непрекъсната зона от енергийни нива. Според тази теория, при приближаване на атомите един до друг и тяхното взаимодействие, разрешените за електрони енергийни нива в изолирания атом се разширяват до разрешени енергийни зони в твърдото тяло (изградено от съвкупност от атоми) – фиг.1. Енергията на получените молекулни орбитали е функция на междоатомните разстояния r . Съществува едно разстояние r_0 , при което новополучената система е най-стабилна от енергийна гледна точка. Ширината на получените енергийни зони се определя от това разстояние. Най-често атомните орбитали, допринасящи за формирането на зоните са s - и p -, съответно се получават s - и p - зони. Когато изходните s - и p - атомни орбитали се различават съществено по енергия, между получените зони се образува енергийна област, в която няма орбитали – фиг. 1.1.а. В случаите, когато изходните s - и p - атомни орбитали са близки по енергия, получените зони се припокриват – фиг. 1.1.б. Електроните могат да притежават енергия **само** в рамките на разрешените зони. Стойностите на енергията вън от тези зони са забранени (това отговаря на енергийните разлики между разрешените енергийни нива в изолираните атоми.) Съществена, за



свойствата на твърдото тяло, е степента на запълване на енергийните зони (изградени от голям брой близки по енергия и подредени по възходящ ред на енергията енергийни нива) с електрони. При запълването с електрони на всяко енергийно ниво могат да се разположат *най-много* два електрона (съгласно принципа на Паули). Най-високото (по енергия) енергийно ниво, заето от електрони при $T=0$ K се нарича *ниво на Ферми*. Енергия на Ферми (E_F) е енергията на нивото, при което, при $T \neq 0$ K са заети половината от квантовите състояния в многоелектронна система.

Фиг. 1.1. Разширение на енергийните нива (в изолираните атоми) до енергийни зони (в твърдото тяло): а) обобщена диграма - при голяма разлика в енергиите на изходните атомни орбитали; б) при малка разлика в енергиите на изходните атомни орбитали

Най-важно влияние върху свойствата оказват най-високата по енергия частично или напълно запълнена с електрони зона (наречена *валентна зона* – $BZ = E_V$), следващата (по енергия) празна и разрешена за електрони зона (наречена *зона на проводимост* – $ЗП = E_C$) и намиращата се между тях *забранена* за електрони зона – 3З. При проводниците (металите) нивото на Ферми се намира във ВЗ. При

полупроводниците нивото на Ферми е разположено в ЗЗ. При собствен полупроводник (ПП) нивото на Ферми е разположено почти по средата на ЗЗ.

Проводници са тези твърди тела, при които валентната зона е частично заета с електрони или се припокрива със зоната на проводимост. Високата им проводимост се дължи на това, че при приемане (отвън) дори на много малки количества енергия електроните могат лесно да преминат на близките по енергия енергийни нива (във ВЗ или в смесената след припокриването зона) и така да участват в преноса на ток. При повишаване на температурата нараства вибрацията на металните йони, това затруднява движението на електроните и води до намаляване на електропроводимостта.

Изолатори са тези твърди тела, при които ВЗ е напълно заета с електрони и ЗЗ е много широка (>3 eV) - т. е. следващата разрешена за електрони ЗП е много високо. Затова енергията, която обикновено се приема (отвън) от твърдото тяло, е недостатъчна, за да предизвика преминаване на електрони от ВЗ в ЗП и да доведе до проводимост.

Полупроводниците (ПП) се характеризират с напълно заета с електрони ВЗ, но със сравнително тясна ЗЗ (0.1- 3 eV). При приемане (отвън) на достатъчно количество енергия част от електроните на ВЗ могат да преминат в ЗП. При това се постигат два ефекта: от една страна в ЗП се появяват свободни електрони, можещи да участват в електро- (и топло)-преноса, като тези електрони определят т. нар. *електронна (n) проводимост* на ПП, от друга страна, на мястото на "прескочилите" в ЗП електрони остават свободни енергийни нива, наречени *дупки* (h^+ или p^+). На тези нива (разположени във ВЗ) "прескачат" електрони от по-ниско разположено енергийно ниво, при което се получава нова дупка и т. н. Получава се илюзията, че "дупките се движат" и се говори за *дупчеста проводимост (p)*.

ПП, при които в резултат на външно въздействие се създава еднакъв брой свободни електрони и дупки, се нарича *собствен ПП*. При ПП, както и при металите, подвижността на токоносителите намалява с повишаване на температурата, но едновременно с това и то по-бързо нараства броят на токоносителите. Следователно, температурният коефициент на електропроводимостта е положителен. Броят и видът на токоносителите в ПП зависят от количеството и вида на примесите в кристала на ПП. ПП съдържащ примеси, се нарича *примесен*, а проводимостта му - *примесна*. Примеси, доставящи на ПП свободни електрони се наричат *донори*, а ПП - донорен или *n-тип*. Примеси, които захващат електрони от валентната зона се наричат *акцептори*, а ПП - акцепторен или *p-тип*. Примесните атоми създават примесни енергийни нива, разположени в ЗЗ. Нивата на донорните примеси са разположени близо до дъното на ЗП. Нивата на акцепторните примеси са разположени близо до тавана на ВЗ. В един ПП донорни примеси са атоми на елементи с по-висока валентност от тази на основното вещество (напр. Pb, As за Ge), а акцепторни примеси - атоми на елементи с по-ниска валентност (напр. Al, Tl за Si, Ge).

Полупроводниците са много разпространена група вещества и съединения в природата – например всички метални оксиди, сулфидите, селенидите, телуридите, а също и много от техните модификации, като графит, телур, бор, фосфор, арсен, силиций, германий и др. Реалните минерали – полупроводници са почти винаги със смесен тип проводимост. Адсорбционните свойства на минералите се определят от съотношението n_e / n_p (n_e е концентрация на електроните, а n_p – концентрация на дупките). Посоката на електронните преходи зависи от енергията на нивото на Ферми (химичният потенциал на електроните) и окислително – редукиционните свойства на течната фаза.

Теоретичната основа на изследванията при флотацията на полупроводниковите минерали се базира на разглеждането на електронните преходи между граничните области на твърдата и течната фаза. Интензивността и посоката на преходите се определя от електрохимичния потенциал на електроните в твърдата фаза и компонентите на течната фаза, дефинирани с нивото на Ферми. Необходимо условие за образуването на трайна адсорбционна връзка се явява преходът на електрони между течната фаза и кристалната решетка на минерала. Нивото на Ферми е основен параметър при описанието на флотационната способност на минерала.

Нивото на Ферми представлява средната стойност на енергията на всички възбудени електрони и дупки в кристала. За чистите вещества – собствени полупроводници, нивото на Ферми се намира в средата на забранената зона. Нивото на Ферми се изменя от наличието на примеси. При наличие на донорни примеси (n-тип ПП), нивото на Ферми се намира в средата между нивото на донорния примес и дъното на проводимата зона. При наличие на акцепторни примеси (p-тип ПП) нивото на Ферми е в средата между примесното ниво и горния край на валентната зона.

Количествена оценка за енергетичната промяна на твърдата фаза в процеса на флотацията може да се направи по изменението на нивото на Ферми. Степента на неговото преместване в забранената зона е показател за посоката и интензивността на електронния обмен между течната и твърдата фаза. Математичен вид на количествената оценка за флотируемостта на минералите – полупроводници се дава с коефициента на флотируемост K_f :

$$K_f = \frac{E_{F_1} - E_{F_2}}{E_i} \quad (1.2)$$

където K_f е коефициент на флотируемост; E_i е средата на забранената зона, над и под която варива нивото на Ферми; E_{F_1} и E_{F_2} – енергия на нивото на Ферми, съответно преди и след флотацията.

С коефициента на флотируемост се оценява ефективността на флотационния процес, степента на необходимото енергетично въздействие преди флотацията, както и флотационният процес след енергетично въздействие.

Освен енергетичната страна на нееднородността на минералната повърхност, е необходимо да се разглежда и нееднородността на микрорелефа на повърхността. Реалната минерална повърхност, след трошене, смилане и класификация е съчетание от вдлъбнати и изпъкнали части, които достигат стотици атомни слоеве. Съществуват и микро пукнатини и включения, както и емулсионна впръснатост, което усложнява допълнително разглеждания релеф на минерала. Тези фактори определят поведението на минералните зърна при взаимодействието им със съответните вещества, а следователно и крайния ефект при други равни условия на флотация. Изучаването на свойствата на реалните минерали обуславя оптимизирането, контролирането и управлението на флотационния процес.

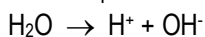
Течна фаза

Флотационният процес се осъществява във вода. Свойствата на водата оказват влияние на общото поведение на флотационната система. Водата има висока температура на кипене и изпарение, голям коефициент на топлопроводимост и голямо повърхностно напрежение, в сравнение със съединения с подобна молекулна маса. Тези особености на водата се дължат на водородните връзки между молекулите ѝ. Кислородният атом в най-външния си електронен слой има 2 електронни двойки и два единични електрона. Обединява своите единични електрони с електроните на водородния атом в електронни двойки. Кислородният атом е силно електроотрицателен и привлича електроните на водородния атом. Това води до факта, че водородните атоми в молекулата на водата има частичен положителен заряд, а кислородният – частичен отрицателен. Затова водната молекула представлява електрически дипол. Диполният момент се характеризира със степента на разделяне на положителния и отрицателния заряд в полярните молекули. Той определя способността на молекулата да се ориентира в електрическото поле.

Между частичния отрицателен заряд на кислородния атом на водната молекула и частичния положителен заряд на водородния атом на съседната водна молекула съществува силно електростатично привличане, което води до формирането на т.нар. водородна връзка.

Орбиталите на кислородния атом, които участват в образуването на водата са в sp^3 хибридикация и са насочени към върховете на правилен тетраедър. Поради наличието на двете неподелени електронни двойки на кислородния атом, обаче ъгълът в молекулата на водата е 104.45° . Енергията на водородните връзки в течната вода е около 21-23 kJ/mol, а енергията на ковалентната връзка H – O е 482 kJ/mol. Това обяснява малката трайност на водородната връзка. Водородната връзка се характеризира и с определена дължина, която е различна, в зависимост от състоянието на водата (течна или лед). При топенето на леда (0°C) се разкъсват около 15 % от водородните връзки. При 100°C още съществува достатъчно силно взаимодействие между водните молекули. Установено е, че водородните връзки се разрушават почти напълно, при нагряване на водните пари до около 600°C . Скоростта на образуване и разпадане на водородните връзки във водните системи е доста по-висока от скоростта на образуването и разкъсването на ковалентните връзки.

Ионизацията на водата се описва със следното химично уравнение:



Реално във водата, водородните йони не съществуват като самостоятелни протони, а свързани с молекула вода, т.е. като хидроксониеви йони H_3O^+ .

За целите на флотацията се използват дестилирана и природна вода. Дестилираната вода се характеризира с минимално количество примеси. Количеството на разтворените соли в дестилираната или природната вода могат да се определят, като се измерва електропроводимостта ѝ. Дестилираната вода има проводимост до 10-15 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Природните води са четири типа: атмосферна, повърхностна, подземна и морска. Общото съдържание на соли в атмосферната (която е най-чиста от четирите) е до около 50 mg/l. Останалите видове природни води са поминерализирани (съдържат йони, недисоциирани молекули и колоидни съединения). Химичният състав на езерните и речните води се променя от сезоните и от дейността на микроорганизмите във водата. 50 – 80 % от минерализацията на тези води се дължи на разтворени соли: хидрогенкарбонати, както и на наличието на хлориди и сулфати на натрия, калция и магнезия.

От значение за целите на флотацията е класификацията на водата по твърдост. Твърдостта на водата характеризира свойството ѝ да утаява осапунени мастни киселини. Характеризира се със сумата на дву- и поливалентните катиони във водата. Измерва се в mol/m^3 . Съществуват и други скали за измерване на твърдостта на водата – немски, френски, английски градуси, или като CaCO_3 . Коефициентите за прехвърляне могат да се намерят в литература за химия на водата.

Водата във флотационния процес се отличава значително от природната вода, понеже в нея преминават много йони от твърдата фаза, поради разтварянето на кристалната решетка на минералите. Химичният състав на течната фаза при флотацията трябва стриктно да се следи, тъй като от него зависят крайните показатели на процеса.

Два примера:

Наличието на хлориди във флотационния пулп влияе върху структурата на водата, заобикаляща минералните частици, върху повърхностните свойства на минералните частици и върху свойствата на газовите мехурчета - всичко това влияе върху ефективността на флотацията. Изследвано е влиянието на хлориди (NaCl , KCl , CaCl_2 и MgCl_2) при $\text{pH} = 10$ върху флотацията на халкопирит. Установено е, че NaCl и KCl подобряват извличането на халкопирит, вероятно поради по-ниска енергийна бариера и подобрена стабилност на хидратния слой върху повърхността на халкопирита чрез компресиране на правилно подредената част на двойния електричен слой (виж тема 7). За разлика от тях, добавянето на двувалентни соли CaCl_2 и MgCl_2 показва съответно само слабо полезен ефект и отрицателен ефект. Ефектът на CaCl_2 се свързва с намаление на електростатичното отблъскване между твърдите минерални повърхности при $\text{pH} 10$. Депресията, причинена от MgCl_2 при високи концентрации, се дължи главно на адсорбцията на формираната утайка от $\text{Mg}(\text{OH})_2$ върху повърхността на халкопирита, намалявайки по този начин хидрофобността на повърхността на халкопирита.

Някои автори установяват е, че подходящо количество Ca^{2+} и Mg^{2+} в пулпа може да се подобри флотируемостта на апатит, но има незначителен ефект върху флотационното извличане на доломит, докато Al^{3+} , Fe^{3+} и прекомерните количества Ca^{2+} намаляват извличането на апатит чрез анионна флотация. Влошаването на флотацията на апатита, причинено от Al^{3+} и Fe^{3+} , се обяснява с преференциалното утаяване на $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ върху повърхността на минерала и по този начин нарастване на неговата хидрофилност. Други изследвания установяват влошаване на флотируемостта на апатит в присъствие на Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- и PO_4^{3-} . Установено е, че всички споменати йони значително допринасят за спад в извличането на апатита. Счита се, че Ca^{2+} и Mg^{2+} реагират с използвания събирател, докато F^- реагира с наличния калций във флуоропатита и по този начин затруднява работата на колектора. Следователно е необходимо да се сведе до минимум концентрацията на тези йони в използваната вода.

Нарастват изискванията към предприятията за използване на относително замърсени първични водни запаси и висок дял на оборотна вода - от хвостохранилища, съгъстители, филтър-преси и т.н. Обработените битови отпадъчни води са с относително високи концентрации на общ органичен въглерод (ТОС). Оборотните води от самите обогатителни предприятия въвеждат в процеса допълнителни разтворени минерали (напр. пиротин, сидерит, метални хидроксида, сулфати и карбонати). Използването на оборотни и непитейни води може да доведе до съществуването на редица неразпознати и неконтролирани, но важни за флотационния процес фактори. Някои от факторите, произтичащи от качеството на водата, които могат да допринесат за непостоянство на резултатите, загуби в извличането и селективността са изброени по-долу:

➤ Промяна в пропорциите на различните използвани водни потоци - при комбинирането на различни водни потоци по време на обработката (ежедневното или почасово) или промяна в сезонния воден баланс, или при промяна на първични водните запаси. Този фактор може да има основно въздействие върху стойностите на pH , Eh на пулпа и колоидното утаяване. При използване във флотацията на вода от хвостохранилищата изпаряването от тях може значително да промени концентрациите на разтворените и колоидни съединения в рециклираната вода в различни периоди от годината.

Променливостта на pH на почасова база при комбиниране на вода от различни вторични източници може да бъде неочаквано голяма. Съществуват примери, където при вариране на различни пропорции на оборотни води от хвостохранилища, от преливник на съгъстител или вода от филтруване или след смилане/ досмилане циклон в едно и също предприятие, в различни части от флотационния кръг, pH може да се промени в диапазона $3 \div 9$. Съответно, вариациите в Eh могат да бъдат в интервала $+350 \text{ mV} \div -150 \text{ mV}$.

Променящите се концентрации, pH и Eh водят до утаяването на колоидните частици като кристали и/или гелове. Тези формирования могат да останат диспергирани в течната фаза или да се прикачат към повърхността на минералните частици като хидрофилен повърхностен слой. Материалите от тази категория включват железен (III) хидроксид, оловен хидроксид, сулфат, карбонат (и техни комбинации), калциев хидроксид и сулфат, магнезиев хидроксид и карбонат, алуминиев хидроксид, хидратиран силициев диоксид и алумосиликати – всички тези

съединения са установени опитно на повърхността на минерални частици при използване на оборотни води. В някои случаи (например, калциев сулфат, алуминиев хидроксид) съединенията се намират като относително еднакви гелоподобни адсорбирани повърхностни слоеве, а не - като малки кристали, върху повърхността на сулфидни минерали и тежки минерални пясъци.

- Протичащи реакции и разтварянето по време на първичното смилане и досмилането - водят до големи вариации в концентрациите на разтворените съединения. Последниците са промени в pH, Eh на пулпа и възможните утайтелни процеси, което, от своя страна, изисква промяна в кондиционирането на пулпа и в скоростта на добавяне на реагенти. Експериментално са установени големи вариации в степента на разтваряне на различни минерали при смилане или обтриване. Проблемът би могъл да се преодолее чрез различни стратегии за складирането и смесване на рудата.

- Концентриране на реагентите и реакционните продукти в рециклираната вода. Това може да има директни отрицателни последствия върху добива и селективността. Напр., установено е, че е стабилността на флотационната пяна зависи от наличието на остатъчни реагенти, като по висока стабилност се наблюдава при наличие на многовалентни метални йони, в концентрации, вариращи между 15 и 40 mg / l. Установено е, че $AlCl_3$ има най-голям ефект върху стабилността на пяната, последван от $CaCl_2$ и $NaCl$.

- В някои случаи – комбиниране на реагенти и / или реакционните им продукти, което може да доведе до допълнително утаяване и промяна на повърхностните слоеве върху минералните частици (например вар / сулфат; вар / Calgon (фосфат); магнезиев карбонат).

- Реакции в хвостохранилищата в резултат на окислителни и неокислителни процеси – водят до промени в pH, Eh, концентрация на разтворен кислород (DO) и концентрация на разтворени вещества, които от своя страна водят до възможности за утаяване във флотационния цикъл, за промяна на свойствата на повърхността на минералните частици.

- Наличие на остатъчните нива на флокуланти и дисперсанти – може да индуцират допълнително утаяване (например хексаметафосфат или Calgon), или конкурентна адсорбция с други реагенти (например, карбоксиметилцелулоза - СМС).

- Микробиологична дейност - установено е, че в някои предприятия за флотация на сулфидни руди по конвенционални технологии съществуват много високи концентрации, както на анаеробни, така и на аеробни микроорганизми. Микробиологичната активност може да предизвика големи промени в pH (от 9.5 до <3), Eh (от + 400 mV до < -200 mV) в сравнително кратки периоди време.

Трябва да се отбележи, че съществуват редица случаи, при които използването на престояла оборотна вода с цел лабораторна симулация на процеса е доказано неефективно и неточно, което се дължи както на микробиологична дейност, така и на продължаващите, кинетично контролирани, реакции между разтворените съединения. В други случаи (по-рядко) съхранението на вода, използвана във флотацията само за няколко часа е било достатъчно да предизвика такива промени в pH и Eh, че се обезсилват лабораторните резултати.

Като последици за флотационния процес, в резултат на действието на гореописаните фактори могат да бъдат посочени:

- Намаляване на добива, поради: наличие на покрития върху повърхността на ценните минерали; конкурентна адсорбция на активатори и реагенти с други (нецелеви) твърди фази, вкл. и утаени в резултат на промени в качеството на използваната вода; загуба на реагенти, поради утаяване или необратими реакции с компоненти на водата; задържане на по-големи количества реагенти (от традиционните) на повърхността на минералите, поради промяна на свойствата на минералната повърхност в резултат на взаимодействие с компонентите на използваната вода.

- Влошаване качеството на концентрата, което се дължи на: неселективни покрития върху ценните минерали и скалните примеси; неефективно отделяне на скални примеси; неефективна активация.

- Загуба на ефективността на сепарация в последваща обработка след смилане или обтриване, например при електростатично разделяне, излужване.

- Замърсяване на продуктите.

➤ Формиране на хидрофобни покрития от микробиологичен материал върху повърхността на не-ценни минерали, причиняващи нежеланата им флотация.

➤ Създаване на възможност дисперсанти и флокуланти да засегнат процесите по начин, различен от целта на използването им.

Пътищата, по които могат да се избегнат нежеланите ефекти от използването на оборотни води могат да се систематизират по следния начин:

➤ Замяна на реагентите, напр. заместването на варта с калцинирана сода (натриев карбонат) при флотацията на галенит е увеличило процента на извличане, което се дължи на намаляване на присъствието на утайка от калциев сулфат на повърхността на сулфидните минерали.

➤ Избор на подходящо комбиниране на водните потоци, след проучването, им с цел оценка на качествата водата.

➤ Отстраняване на органичното замърсяване, измерено като намаление на ТОС.

➤ Регулиране на pH. В някои случаи относително малки промени в pH може да доведат до разтваряне на утаените видове, които пречат на извличането и селективността. Например, установено е наличието на много висока степен на покритие на повърхността на сулфидни минерали, поради утаяване на цинков хидроксид (с малко меден (II) хидроксид) при $pH > 8$. Промяната на pH до под 6,5 разтваря тези повърхностни слоеве и подобрява разделянето на сфалерит от галенит, както и кинетиката на извличане на сфалерит.

➤ Отстраняването на утаените и колоидни слоеве от повърхности минерални частици. Могат да се използват различни методи – химически диспергатори (например полифосфати, натриев карбонат, полимерни диспергатори), промяна на pH и физическа дисперсия (например третиране в хидроциклон с висока интензивност, с ултразвук, обтриване с кварц). Тези методи могат да бъдат особено ефективни за отстраняване на метални (особено железни) хидроксида и окислени форми на сярата, съществуващи на повърхността на минералните частици като адсорбирани слоеве или утаените колоидни частици.

➤ Флокулация и агрегация – често основна причина за извличането на нерудни полезни изкопаеми в концентрата е наличието на противоположен заряд на повърхността на сулфидните минерали и на нерудните минерали. При промяна на pH, така, че да се достигне до стойности, при които повърхностите са с еднакъв заряд (например 8.5 до 7.0) може да се постигне по-добра селекция. Това става чрез добавянето на специфични депресори, предназначени да променят заряда на повърхността на скалните примеси. Такива са алуминиевите соли и полифосфатите.

➤ Контрол на окислително-редукционните условия. Напр. отстраняването на железните хидроксида от повърхността на минералните частици може да бъде постигнато чрез редукция с химични реагенти, като дитионит или хидразин. Където се изисква селективно окисление на повърхности (например пирит, пиротин, арсенопирит), за да се контролира скоростта на разтваряне чрез повърхностни слоеве, ограничаващи дифузията или да се контролира флотационното извличане може да се използва контрол на окислението с пероксид, в някои случаи - с железни йони.

Газова фаза

Газовата фаза служи основно като минералоносител. Това става чрез вкарване и диспергиране на въздушни мехури (съдържащи кислород, азот, въглероден диоксид и други съставки на въздуха). За флотацията голямо значение има разтворимостта на въздуха във водата. Според закона на Хенри, при постоянна температура разтворимостта на даден газ, който не си взаимодейства химически с течността, е пропорционална на парциалното налягане на газа над течността.

$$q = k \cdot P \quad (1.3)$$

където: q - тегловна концентрация на газа в разтвора; k - коефициент на Хенри, различен за различните газове;
 P - парциално налягане на газа в сместа.

Този закон е стриктно в сила за идеалните разтвори и газове.

Разтворимостта се променя в зависимост от налягането и температурата (намалява с повишаване на температурата и нараства с увеличаване на налягането). Така например, ако при атмосферно налягане в един литър вода при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ се разтварят 0.04889 кислород и 1.713 азот, то при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ разтворимостта съответно представлява 0.0313 и 0.878, а при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.01946 и 0.359 (в литри газ приведени към нормални условия).

Газовата фаза във флотационния процес играе двойка роля. От една страна, газовите мехурчета (обикновено въздушни), превеждат в пенния слой частиците на флотиращия минерал. В тази основна флотация газовете,

образуващи въздуха, като химически агенти нямат голямо значение. От друга страна, такива газове като кислород и въглероден диоксид, малко количество от който винаги присъства във въздуха, взаимодействайки с минералите и разтваряйки се във водата, могат да участват като флотационни реагенти, играещи в много случаи много важна самостоятелна роля. Заедно с това в пулпа могат да се въвеждат и такива газове като серен диоксид, азот или сяроводород. Тези газове се въвеждат във флотационната среда с цел влияние върху окислително-редукционния потенциал на средата. Трябва да се отбележи, че в отделни случаи важно значение има използването на газове в момента на тяхното образуване. Това представлява особен интерес по отношение на водорода и кислорода. Доказано е, че прясно получени (най-често в насцентно – атомно състояние) водород и кислород се държат особено активно в процеса на флотация.

Прецизно погледнато, в обема на въздушните мехурчета освен въздух се намират още и водни пари, които вследствие на тяхното газообразно състояние трябва да се отнесат към един от компонентите на газовата фаза в процеса на флотация.

Разтворимостта на газовете, които не взаимодействат химически с водата (напр. кислород) е много незначителна, докато газове активно взаимодействащи с водата (въглероден диоксид, сяроводород, хлороводород, амоняк и др.) се разтварят в значителни количества.

Ако в разтвора има и други вещества разтварянето на газа съответно намалява. Газовата фаза във флотацията съществува под формата на въздушни мехури, поради което закономерностите, на които се подчиняват тези мехури са много важни при изучаване на технологията и теорията на флотацията. Налягането на газа във въздушните мехури е малко по-голямо от това на околната среда. Това допълнително налягане се дължи на молекулните сили от повърхностния слой на течността. Разликата в налягането може да се определи по следната формула:

$$P_2 - P_1 = 2\sigma / R \quad (1.4)$$

където: P_2 - налягане в сферичния мехур; P_1 - налягане в течната среда; σ - повърхностно напрежение, dyn/cm; R - радиус на сферичния мехур, cm.

В местата, при които има намаляване на налягането във флотационните машини, активно се отделят въздушни мехури от разтвора. Използването на такива мехури е основно при ежекторните пневматични флотационни машини. Методите на вакуум флотацията (основани на отделяне на разтворения въздух във вид на микромехурчета), са перспективни, особено при флотацията на фините шламове. Първоначално закрепени на повърхността на минералните частици микромехурчета, отделяйки се от разтвора, активират прилепването към тези частици на едри мехурчета и в крайна сметка се интензифицира процесът на флотация като цяло.

В заключение може да се каже, че газовата фаза се състои от неутрални молекули. Нейното основно предназначение е да се създава голяма повърхност под формата на газови мехури в пулпа; но такива газове като кислород, въглероден диоксид, оказват и химическо въздействие върху повърхността на минерала и разтворените в пулпа вещества.

Кислородът (съставна част от въздуха, намиращ се във флотационния пулп) е най-активният химичен елемент на въздуха и оказва голямо влияние на повърхността на минералите и на йонния състав на пулпа. Установена е важната роля на кислорода при флотацията на окисни минерали. Особено значение има въздействието на кислорода при флотацията на сулфидните минерали.

Характерна особеност на повърхността на сулфидните минерали е тази, че те притежават естествени хидрофобни свойства. Кристалната решетка на сулфидните минерали притежава специфични свойства, като най-важните такива са склонността на серните йони да се поляризират извънредно силно и да се стремят във връзка с това да образуват с катионите на тежките метали ковалентни връзки. Сулфидните минерали представляват сложни химични системи, които са в неравновесно състояние в присъствието на окислителни. От практиката на флотационното обогатяване е известно, че без минимално окисление е невъзможно флотирането на сулфидния минерал. Този факт се свързва с липса на адсорбция на събирател – ксантогенат, когато повърхността не е окислена. При взаимодействието на анионните събиратели от групата на ксантогенатите с повърхността на сулфидните минерали трябва да се вземе под внимание, че върху поведението на флотационната система ще окажат влияние примесите. Към тези примеси могат да се отнесат йоните и молекулите.

Наличието на свободни електрони на повърхността на сулфидните минерали пречи на образуването на адсорбционна връзка между минерала и аниона на събирателя. Обратно, наличието на свободни дупки в кристалната решетка на сулфидните минерали ще съдейства за интензифицирането на закрепването на ксантогената.

Кислородът е силен акцептор на електрони и неговата адсорбция върху повърхността на сулфидните минерали води до свързване на свободни и слабо свързани електрони от повърхностният слой на минералите. По такъв начин се създават условия за свързване на аниона на ксантогената с повърхността на катионния възел на минерала.

От редица изследвания се доказва, че кислородът не само захваща свободни електрони, но и откъсва такива от решетката на сулфидите, като с това съдейства за промяна на естествената проводимост на повърхността на минералите в т. нар. „инверсионен слой” от n-тип проводимост на p-тип проводимост. Предполага се, че в този слой е най-вероятно взаимодействие на ксантогената с минералната повърхност на сулфидните минерали. Подобни изменения в повърхностните свойства на тези минерали могат да се предизвикат не само от кислорода, но и от други окислителни. В резултат на окислително-редукционни преходи се изменя стойността на химичния потенциал на повърхностния слой на сулфидните минерали и така се създават условия за най-добро взаимодействие с флотационните реагенти – събиратели.

Молекулата на кислорода се закрепва на повърхността на минералите чрез адсорбция, като формираните връзки не са особено стабилни. Впоследствие те се разпадат, създават се нови връзки като процесът е с непрекъснат характер, в резултата на което могат да се образуват редица междинни съединения, като крайните такива представляват съответните сулфати.

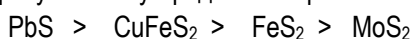
В началния момент на разкриването на сулфидните минерални зърна повърхността им притежава отрицателен заряд и е хидрофилна. Хидрофобните свойства на сулфидните минерални частици зависят от концентрацията на носителите на електрически заряд - намаляването на този заряд води до повишаване на хидрофобните свойства на частиците. Началното въздействие на кислорода при флотация е полезно - окислителните процеси изменят постепенно заряда на повърхността, като същия може да стане положителен. Под въздействието на адсорбирания кислород и окислението на йоните на сярата се променя потенциала на сулфидните частици, като се осъществява преход през изоелектричното състояние на повърхността (нулево значение на потенциала, водещо до хидрофобизацията на минералната повърхност), когато частиците могат да прилепват към въздушните мехури; способността към образуване на трифазен периметър увеличава благоприятните условия за адсорбция на органичните молекули във вид на ориентиран слой. Непълното окисление в повърхностния монослой на йоните на сярата до SO_4^{2-} увеличава способността на повърхността на сулфида да участва в обменна адсорбция с йоните на събирателя, което води към повишаване на флотируемостта.

В практиката на флотационното обогатяване окислението на частиците на сулфидните минерали започва още в смилането и продължава във флотационните машини. В двата случая то се извършва за сметка на разтворения във водата кислород. При наличието на богати руди може да се окаже, че количеството на разтвореният кислород е недостатъчно. Тогава трябва да се извърши допълнително подаване на кислород в пулпа. Окислителните процеси могат да се наблюдават още в самите находища - степента на окислението на минералите в находищата може понякога да бъде извънредно висока, поради което в рудничните води преминават катиони на цветните метали. Такъв процес е характерен за находища с кисели води, в който немалка роля играе и бактериалното излужване на минералите.

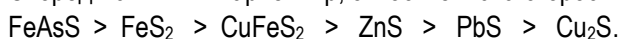
За флотацията на сулфидните минерали има значение повърхностното окисление, докато за хидрометалургията е от голямо значение обемното такова. Скоростта на окисление на повърхността на минералите е твърде различна и тя се обяснява с енергията на кристалната решетка на минералите. Една от възможните класификации на минералите, в зависимост от скоростта на тяхната хидрофилизация вследствие на въздействието на кислорода, подрежда сулфидите в следния ред:



По каталитичното действие на окисляване на натриевият сулфид, свързано със скоростта на окисление на свежо образувания сулфид на повърхността на минералите, тези минерали могат да се разположат в следния порядък:



Според Вайнинг и Карпентър, относителната скорост на окисление на сулфидите е следната:



Ако се вземе в предвид „възрастта” на сулфидите, може да се каже, че по-старите минерали се окисляват по-бавно. Затова образувателите се между повърхността на окисните минерали ципи от съответните метални сулфиди (след въздействието на натриев сулфид) се окисляват значително по-бързо от самите сулфиди.

Въздействието на кислорода при флотацията не се ограничава само върху сулфидните минерали, то има много по-широко значение – особено това се отнася до минералите, съдържащи в кристалната си решетка примеси от

катиони с променлива валентност. Тези катиони играят значителна роля за окислителните процеси не само на повърхността на минералите, но и в обема на пулпа.

При по-продължително действие на кислорода, както това става на практика, флотируемостта на сулфидите зависи не само от скоростта на окисление, но и от продуктите на окисление и техните свойства в различни среди. Например, върху повърхността на галенита се образува трудно разтворим оловен сулфат, защитаващ галенита от дълбоко окисление. Оловният сулфат лесно реагира със събирателя, в резултат на което флотируемостта на галенита почти не се променя. При халкопирита в продуктите на окисление остава йонът Cu^{2+} (който адсорбира аниона на събирателя) и йона на желязото (който понижава в алкална среда адсорбцията на събирателя). Флотируемостта на халкопирита намалява в алкална среда, но не се променя в кисела. На повърхността на арсенопирита в резултат на окисление се образуват съединения, които не са способни да сорбират ксантогенатите и аерофлотите, нито в алкална, нито в слабо кисела среда.

Началната скорост на окисление на сулфидите, която има значение за флотацията е неизвестна. Косвено за нея може да се съди по каталитичното окисление на йоните HS^- и S^{2-} на повърхността на сулфидите. Различията в началната скорост на окисление на сулфидите, може да се използва за селективна флотация, като се добавя натриев сулфид в цикъла на смилането. Натриевият сулфид предпазва сулфидите от окисление и превръща продуктите на окисление на повърхността на по-рано окислените частици в сулфиди. По-нататък, при въздействието на кислорода, се възвръща флотируемостта на тези сулфиди, чиято първоначална скорост на окисление е по-висока, като галенит и др. В резултат на окисление на неустойчиви минерали, като пиротин, в пулпа се натрупват значително количество редуктори (Fe^{2+} , HS^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.), които взаимодействат с кислорода и се проявяват като депресори за ред сулфиди. Вредното действие на тези редуктори се отстранява чрез аерация на пулпа с цел тяхното окисление.

Серният диоксид в резултат на взаимодействието с водата образува киселина. Последната, реагира с разтворените във водата основи, формирайки съответните сулфити и бисулфити. Серистата киселина, както и нейните соли, депресират сулфидите на цинка и за това се използват в качеството си на реагенти - регулатори с депресиращо действие при флотацията на полиметални руди.

Въглеродният диоксид при разтварянето си във вода образува въглена киселина, която влияе на рН на средата. Значително влияние въглената киселина оказва на много реагенти при флотацията, встъпвайки с тях във взаимодействие и променяйки тяхната флотационна активност, например част от добавения към флотационния пулп калциев хидроксид преминава в калциев карбонат. Понижаването на рН в резултат на разтваряне на CO_2 води до снижаване активността на добавения натриев сулфид.

Сероводородът се разтваря във вода с образуване на слабодисоциираща се киселина. Сероводородът се явява активен сулфидизатор на много труднофлотируеми минерали на цветните метали. Широкото използване на сероводорода при флотацията се възпрепятства от неговата токсичност и неприятен мирис. Обаче, съвременната техника може да преодолее тези недостатъци.

Азот се добавя в реакционната среда за намаляване на стойността на окислително-редукционния потенциал (т.е. за създаване на редукционни условия) на системата.

ТЕМА 2. ТЕРМОДИНАМИЧНИ КРИТЕРИИ ЗА ПРОТИЧАНЕ НА ФЛОТАЦИОННИТЕ ПРОЦЕСИ И ЗА ВЪЗДЕЙСТВИЕ ВЪРХУ ПРОЦЕСИТЕ

Енергията може да се дефинира като способност да се извърши работа или да се произведе топлина. Пълната енергия на системата може да се представи като сума от потенциалната енергия (E_p), кинетичната енергия (E_k) и вътрешната ѝ енергия (U). E_p характеризира взаимодействието на системата, като цяло, с външни силови полета. E_k характеризира движението на системата, като цяло, спрямо външна координатна система. *Вътрешната енергия* на една система най-просто може да се дефинира като сума от кинетичните и потенциални енергии на всички изграждащи системата частици. Измерва се в J. Не включва кинетичната и потенциалната енергия на системата, като цяло, нито ядрената енергия на изграждащите я частици.

Установено е, че вътрешната енергия на една система е функция на състоянието на системата, тъй като при преминаването на системата от едно – начално в друго – крайно състояние U зависи само от тези състояния, но не и от начина, по който се извършва преходът.

Термодинамиката се основава на основни емпирични закони, наречени *принципи на термодинамиката*.

Нулевият принцип на термодинамиката, който подсказва пътя за конструирането на термометъра, може да се изкаже по следния начин: „Ако две системи са в топлинно равновесие, то техните температури са еднакви и обратно – ако системите не са в топлинно равновесие, те имат различни температури”.

Първият принцип на термодинамиката всъщност представлява законът за съхранение на енергията, приложен към явления и процеси, в които участва и топлина, т. е. към термодинамични процеси, протичащи в *затворени* системи, т.е. в системи, които не обменят маса с обкръжаващата ги среда. Той може да се формулира по следния начин: *“Изменението на вътрешната енергия на една система (ΔU) е равно на сумата от внесената в системата топлина (q) и извършената върху системата работа (W), т. е. :*

$$\Delta U = q + W. \quad (2.1)$$

Термодинамичните величини се характеризират чрез стойността и знака си. Знакът е показател за посоката на енергийния поток. Прието е при внасяне на енергия в системата знакът да е “+” (т. е. $\Delta E > 0$, $\Delta U > 0$, $q > 0$, $W > 0$). В този случай в системата се внася топлина и върху системата се върши работа. При изнасяне на енергия от системата знакът е “-”. В светлината на казаното по-горе, първият принцип на термодинамиката може да се запише с друга, много често употребявана, формулировка: *“Изменението на вътрешната енергия на системата е равно на внесената в системата топлина, намалена с извършената от системата работа:*

$$\Delta U = q - W. \quad (2.2)$$

Работата, извършвана от системата, може да бъде от различно естество. Често срещан тип работа при химичните процеси е обемната работа, т. е. работа, извършена от системата при нейното разширяване или върху системата при компресирането ѝ. Извършената от системата обемна работа може да се представи с израза:

$$W = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V \quad (2.3)$$

където: p е налягането на системата, V_1 и V_2 – началният и крайният обем на системата, ΔV – изменението на обема ѝ. При заместване на израза за обемната работа в израза за първия принцип на термодинамиката се получава:

$$\Delta U = q - p \cdot \Delta V \quad (2.4)$$

откъдето при постоянно налягане (поставеният като долен индекс символ на даден параметър показва, че той се запазва постоянен при извършването на даден процес) се получава:

$$q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V \text{ или } q_p = \Delta (U + p \cdot V) = \Delta H \quad (2.5)$$

Изразът в скобите представлява термодинамичната величина *енталпия*, която се дефинира с:

$$H = U + p \cdot V \quad (2.6)$$

Тъй като U , p и V са функции на състоянието, енталпията също е функция на състоянието. Измерва се в J. Като се има предвид връзката между q и ΔH , може да се каже, че при постоянно налягане (в случай, че се извършва само обемна работа) промяната на енталпията на системата е равна на преноса на енергията във вид на топлина. Затова термините топлина (топлинен ефект) на реакцията и промяната на енталпията на реакцията се използват като взаимно заменяеми за реакции, които се изучават при постоянно налягане.

Промяната на H за дадена химична реакция се дава с разликата между енталпиите на продуктите и на изходните вещества:

$$\Delta H = H_{\text{прод.}} - H_{\text{изх. в-ва}} \quad (2.7)$$

При $H_{\text{прод.}} > H_{\text{изх. в-ва}}$, ΔH ще бъде положителна величина, т. е. системата ще приема топлина от околната среда и реакцията ще бъде *ендотермична*. Ако $H_{\text{прод.}} < H_{\text{изх. в-ва}}$, ΔH ще бъде отрицателна величина и реакцията е *екзотермична*.

Топлината, свързана с протичането на дадена реакция, може да се определи опитно с помощта на специални прибори, наречени *калориметри*. Те се основават на свойството на телата да променят температурата си при поглъщане или отдаване на енергия под формата на топлина. Това свойство се нарича *топлинен капацитет (C)* и се дефинира като отношение между количеството погълната топлина и повишението на температурата. Необходимото количество енергия зависи от масата на веществото. Затова се въвежда понятието *специфичен (моларен) топлинен капацитет* – той представлява количеството топлина, необходимо да се повиши с един градус температурата на 1 g (1 mol) от дадено вещество. Измерва се в J/(deg.kg) или в J/(deg.mol).

Промяната на енталпията на системата при протичането на дадена химична реакция (ΔH°) може да се пресметне като разлика между сумите от енталпиите на образуване на продуктите ($\Delta H^\circ_{\text{обр. прод.}}$) и енталпиите на образуване на изходните вещества ($\Delta H^\circ_{\text{обр. изх. в-ва}}$):

$$\Delta H^\circ = \sum_i n_{i, \text{ прод.}} \cdot h^\circ_{i, \text{обр. прод.}} - \sum_j n_{j, \text{ изх. в-ва}} \cdot h^\circ_{j, \text{обр. изх. в-ва}} \quad (2.7')$$

където $n_{\text{прод}}$ и $n_{\text{изх. в-ва}}$ – брой молове на продуктите и на изходните вещества в изравненото стехиометрично уравнение на реакцията. Горният индекс $^\circ$ обозначава протичане на процеса при стандартни условия. Под *стандартна енталпия (топлина) на образуване $h^\circ_{\text{обр}}$* на дадено съединение се разбира топлината на реакцията, при която се образува 1 mol от съединението от изграждащите го прости вещества, взети в агрегатното състояние, в което те са стабилни при стандартни условия. Стандартните енталпии на образуване на веществата се дават в термохимични таблици.

При пресмятането на топлинния ефект на реакциите трябва да се има предвид *конвенцията за стандартно състояние* на съединение и елемент:

- За съединение:

- Стандартното състояние на газообразно вещество е налягане равно на 101,3 kPa (1 atm).
- Стандартното състояние на разтворено вещество е концентрация точно равна на 1 M.
- За чисто вещество в кондензирана фаза (течна или твърда) стандартното състояние е чиста течност или чисто твърдо вещество.

- За елемент:

Стандартното състояние на един химичен елемент е формата, под която елементът съществува при стандартни условия (298 K и 101,3 kPa). $h^\circ_{\text{обр}}$ на елемент в неговото стандартно състояние е 0. Следователно елементите, в тяхното стандартно състояние, не се включват при изчисляването на ΔH за дадена реакция.

В зависимост от причината, водеща до протичането на термодинамичните процеси, те се разделят на *самоволни* и *несамоволни*. Причината за протичането на *самоволните процеси* в дадена система се съдържа в самата система. *Несамоволни процеси* в системата протичат под действието на външни причини. Процесите, които протичат в природата са предимно самоволни. Напр., преминаването на топлина от по-топло към по-студено тяло е самоволен процес. В естествени условия, без външно въздействие този процес протича необратимо - топлината не може да се върне от по-студеното към по-топлото тяло без действието на някаква външна сила. Но ако се осъществи връщане на топлината в по-студеното тяло, това неминуемо води до някакви промени в машината, която е подпомогнала връщането или в околната среда. Следователно, може да се каже, че самоволните процеси са необратими. *Необратими* са тези процеси, след протичането на които системата, в която се извършват и околната среда, не могат да бъдат върнати едновременно в изходното си състояние. *Обратими* са процесите, след протичането на които и системата и околната среда могат да се върнат в изходното си състояние, без при това да остане в тях някаква промяна. Обратимите процеси са двупосочни – те протичат самоволно и в права и в обратна посока (т.е. надясно и наляво при обичайното записване на протичащата реакция с химично уравнение). Теоретично всички процеси могат да се разгледат като обратими, но на практика не винаги е възможно да се реализират условията, осигуряващи протичането на реакцията в обратната посока. При обратимите процеси е възможно установяването на химично равновесие. То е частен случай на *динамичното равновесие*, при което правата и обратната реакция протичат с еднаква скорост. Така на практика не се наблюдават промени в системата с течение на времето.

Важен е въпросът в каква посока, при определени условия, ще протече процес в дадена система и до кога – до достигане на някакво равновесие или до край. Според Бертоле процесите протичат самоволно в посока на намаление на енергията на системата. Това означава, че при постоянно налягане процесите протичат самоволно, ако $\Delta H < 0$, а

при постоянен обем, ако $\Delta U < 0$. В действителност съществуват много изключения от това правило. Напр., изпарението на водата е спонтанен процес, въпреки, че е ендотермичен ($\Delta H^\circ = 44 \text{ kJ/mol}$). Във всички подобни примери общото е това, че системата преминава от състояние с по-правилно подредени градивни частици към състояние, при което степента на подреденост намалява. Спонтанното изпарение на водата може да се очаква, като се вземе предвид, че в газообразното състояние практически не съществува подреждане на частиците. Следователно, като условие за спонтанното протичане на даден процес, освен намаляването на енергията на системата, трябва да се има предвид и нарастването на безпорядъка в нея. Едновременното съобразяване с двата фактора е задължително. Процесът може да протече самovolно, ако е налице единият фактор, но дали това ще стане зависи от действието на другия фактор. Напр., и при изпарението на водата и при стапянето на леда, безпорядъкът в системата нараства. Но изпарението е самovolен процес, докато стапянето не е (в случая пречи силно ендотермичният ефект на процеса).

В термодинамиката се предлага една функция на състоянието, която може да се разгледа като мярка за безпорядъка в системата. Тя се нарича *ентропия*, бележи се с S и се измерва в J/K . *Ентропията* е термодинамична функция на състоянието, която описва броя на подрежданията (положения и/или енергийни нива), които са налични за система, съществуваща в дадено състояние. Основната концепция е, че колкото повече начини има за достигането на дадено състояние, толкова по-голяма е вероятността за реализацията му. С други думи процесите в природата протичат към състояния, за които вероятността за съществуване е по-голяма. Статистически ентропията може да се пресметне по уравнението на Болцман:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (2.8)$$

където: k – константа на Болцман ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), W – вероятността за реализиране на дадено състояние (т. е. общият брой на начините, по които молекулите на една система могат да се подредят, така че да се достигне една и съща стойност на енергията на системата).

Термодинамично S може да се дефинира с изказа:

$$dS = dQ_{\text{обр}} / T \quad (2.9)$$

където $dQ_{\text{обр}}$ е безкрайно малко количество енергия, внесено под формата на топлина обратимо в системата при температура T . Двете дефиниции на S са еквивалентни, ако се разгледа S при $T=0 \text{ K}$.

Исторически представата за ентропия е въведена като средство за количествено изразяване на *втория принцип на термодинамиката*. Вторият принцип на термодинамиката е свързан с различаването на самovolните и несамovolни процеси и се изразява в аналитичен вид на основата на термодинамичното третиране на работата и топлината. Съществуват две формулировки на втория принцип на термодинамиката, изведени на основата на директно наблюдаеми процеси. Формулировка на Келвин: *“Не е възможно протичането на процес, чийто единствен резултат е поглъщането на топлина от един резервоар и цялостното превръщане на тази топлина в работа, извършена от резервоара върху обкръжаващата среда”*. Съгласно тази формулировка на втория принцип на термодинамиката, не е възможно да се конструира циклично работеща машина, която да произвежда работа за сметка на топлината от единствен резервоар. В термодинамиката под топлинен резервоар се разбира модел на обкръжаващата среда, в която термодинамичните параметри остават постоянни, независимо от промените, които се осъществяват в система, контактуваща с резервоара (обкръжаващата среда). Формулировка на Клаузиус: *“Не е възможен процес, чийто единствен резултат е преносът на енергия от по-студено към по-топло тяло”*. Съгласно тази формулировка, не е възможно конструиране на термична машина, чието единствено действие е да произвежда работа за сметка на пренос на топлина от по-студен към по-топъл резервоар. С понятието ентропия вторият закон на термодинамиката се формулира по следния начин: *“Ентропията на Вселената нараства в хода на спонтанни (естествени) промени”*. Наистина преходът на енергия под формата на топлина към дадена система води до нарастване на безпорядъка на системата, поради увеличеното термично движение на частиците ѝ. Ентропията може да се определи експериментално. В термодинамичните таблици се представят данни за стандартните моларни ентропии (S на 1 mol , определена при стандартни условия) на веществата (s° , J/(mol.K)). Когато се дискутират стандартните моларни ентропии на йоните в разтвор, по конвенция се приема, че за водородните йони във воден разтвор $s^\circ = 0$.

Различното подреждане на частиците в твърдото, течното и газообразното състояние води до различие в стойностите на ентропията. Най-общо: $S_{\text{газ}} >> S_{\text{течно}} > S_{\text{твърдо}}$. При твърдите тела ентропията нараства при прехода от кристално към аморфно състояние.

Стандартната ентропия на една химична реакция се представя с изказа:

$$\Delta S^\circ = \sum_i n_{i,\text{прод.}} \cdot s^\circ_{i,\text{прод.}} - \sum_j n_{j,\text{изх.в-ва}} \cdot s^\circ_{j,\text{изх.в-ва}} \quad (2.10)$$

където с n е означен броят на моловете на реагиращите вещества и на продуктите на реакцията, S° - тяхната моларна ентропия на образуване, в тяхното стандартно състояние.

Наблюдаваната в природата тенденция за спонтанно протичане на процесите в посока на нарастване на ентропията се представя с неравенството: $\Delta S > 0$. В *адиабатно изолирана* (съответно и в изолирана) система спонтанно ще протичат процеси, при които $\Delta S > 0$. В затворена система е възможно обратимо протичане на процеси при $\Delta S < 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta S > 0$. Нарастването на S в системата се нарича ентропиен фактор. Той се проявява толкова по-силно, колкото по-висока е температурата. Количествено този фактор се оценява с произведението $T \cdot \Delta S$, където T е температурата в К. Условието за понижението на енергията в системата се нарича енергиен или енталпиен фактор.

Енталпийният и ентропийният фактори отчитат две противоположни тенденции. Първата тенденция е към свързване и подреждане на частиците. Тя води до намаляване на енергията на системата чрез отделяне на топлина. Втората тенденция е насочена към повишаване на свободата на движение на частиците и откъсването им една от друга. Общият ефект на тези две противоположни тенденции в процеси, протичащи при постоянно налягане и температура се отчита чрез промяната на друга термодинамична функция, наречена *енергия на Гибс* – G :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.11)$$

където T - абсолютната температура, H - енталпия, S – ентропия, G - *енергия на Гибс* или *свободна енергия* (термин, все по-често използван в съвременната литература и *изместващ* наименованието енергия на Гибс). Очевидно:

$$G = H - T \cdot S \quad (2.12)$$

Енергията на Гибс е термодинамична функция на състоянието. Измерва се в J. Като се имат предвид знакът на ΔH и ΔS при спонтанно протичане на процесите и изразът за G следва, **че условието за спонтанно протичане на даден процес при постоянно налягане е $\Delta G < 0$** ¹. При $\Delta G > 0$ процесът не може да протече самovolно при дадените условия. Процесът ще спре, когато $\Delta G = 0$. Тогава действието на двете противоположни тенденции се уравнисява, т.е. $\Delta H = T \cdot \Delta S$. Намаляването на енергията на Гибс на системата е **условието** за протичане на всеки **самопроизволен** процес в една затворена система (т.е. система, в която не се осъществява пренос на маса). Това условие на практика се прилага и при пренос на маса между отделните части на една система, **включително флотационна**.

Например, ако протича разтваряне на веществото А в течност В, то до момента, до който разтворът остава ненаситен, разтварянето се съпровожда с намаляване на енергията на Гибс на системата и протича самопроизволно; разтварянето завършва (разтворът става наситен), когато промяната на енергията на Гибс при прехода на веществото А в разтвора става равна на нула.

Условието $\Delta G < 0$ не предявява никакви изисквания по отношение на знака и стойностите на ΔH и ΔS . По принцип са възможни четири случая, обобщени в табл. 1.1.

Случаи А и Б се реализират при практически необратими процеси, при които е невъзможно да се създадат условия за протичането на обратните процеси. Случаи В и Г се отнасят за обратимите реакции – процесите протичат до достигане на химичното равновесие. Температурата е фактор, позволяващ изместването на равновесието в една или друга посока.

Таблица 1.1. Различни възможни комбинации на ΔH и ΔS за даден процес и произтичащата от тях зависимост на спонтанното протичане на процеса от температурата

Тип	Случай	Резултат
А	$\Delta S > 0$; $\Delta H < 0$	Процесът е спонтанен при всякаква температура
Б	$\Delta S < 0$; $\Delta H > 0$	Процесът не е спонтанен при никаква температура (обратният процес е спонтанен при всякаква температура)
В	$\Delta S > 0$; $\Delta H > 0$	Процесът е спонтанен при високи температури (където ендотермичността на процеса не е от съществено значение)
Г	$\Delta S < 0$; $\Delta H < 0$	Процесът е спонтанен при ниски температури (където е доминираща ролята на екзотермичността на процеса).

Повишаването на температурата измества равновесието в посока на реакцията, при която се поглъща топлина.

¹ По конвенция химичните процеси се разглеждат като преобразуване на веществата, записани отляво в химичното уравнение във вещества, записани отдясно, т.е. при самovolно протичане на процесите те протичат отляво надясно (в права посока).

Стандартната промяна на енергията на Гибс за дадена реакция ΔG° се представя с израза:

$$\Delta G^\circ = \sum_i n_{i,\text{прод.}} \cdot g^\circ_{i,\text{обр.прод.}} - \sum_j n_{j,\text{изх.в-ва}} \cdot g^\circ_{j,\text{обр.изх.в-ва}} \quad (2.13)$$

където с n е означен броят на моловете на реагиращите вещества и на продуктите на реакцията, взети в тяхното стандартно състояние, а с $g^\circ_{\text{обр}}$ - стандартната енергия на Гибс на образуване на дадено вещество, като $g^\circ_{\text{обр}}$ се дефинира като промяната на енергията на Гибс, която придружава формирането на 1 mol сложно вещество от изграждащите го прости вещества, стабилни при стандартни условия. Подобно на случая за $h^\circ_{\text{обр}}$, $g^\circ_{\text{обр}}$ за даден химичен елемент в неговото стандартно състояние е 0. Стойностите на $g^\circ_{\text{обр}}$ се дават в термодинамични таблици. По конвенция $g^\circ_{\text{обр}}$ за протон във воден разтвор е 0.

Може да се докаже, че енергията на Гибс (G) зависи от налягането (p):

$$G = G^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln p \quad (2.14)$$

където G° – енергията на Гибс при стандартни условия, n – брой молове, R – универсалната газова константа, T – температурата, K.

Общият ефект на енергийния и ентропийния фактори в процеси, протичащи при постоянен обем и температура се отчита с термодинамична функция, наречена *енергия на Хелмхолц* – F . Тази термодинамична функция на състоянието се дефинира с израза:

$$F = U - T \cdot S \quad (2.15)$$

където U е вътрешната енергия, T – температурата и S – ентропията на системата. Подобно на случая с ΔG , промяната на енергията на Хелмхолц (ΔF) също може да служи като критерий за самоволното протичане на процесите при дадените условия. Лесно може да се докаже, че при а) $\Delta F < 0$ процесът протича самоволно (надясно), б) при $\Delta F = 0$ системата е в равновесие, в) при $\Delta F > 0$ процесът не протича самоволно (протича спонтанно в обратна посока - наляво). Влиянието на температурата върху стойността и знака на ΔF , а оттам и върху спонтанното протичане на процеса е подобно на случая с ΔG (виж табл. 1.1.). Промяната на енергията на Хелмхолц при протичането на дадена реакция ΔF° се изчислява подобно на ΔG° .

Промяната на енергията на Гибс и на енергията на Хелмхолц може да служи като критерий за наличието на вероятност (термодинамична възможност) самоволно да протекат процеси в затворени (съответно адиабатно изолирани и изолирани) системи.

Може да се докаже, че промяната на енергията на Гибс е равна на максималната полезна работа, която може да се получи при протичането на даден процес при постоянен налягане и температура:

$$-W_{\text{max}} = \Delta G \quad (2.16)$$

Промяната на енергията на Хелмхолц е равна на максималната необемна работа, която може да се получи при даден процес, протичащ при постоянен обем и температура:

$$-W'_{\text{max}} = \Delta F \quad (2.17)$$

При неспонтанни процеси ΔG и ΔF характеризират максималното количество работа, което трябва да се изразходва, за да се реализира процесът съответно при постоянни налягане и температура и обем и температура. Трябва да се отбележи, че получаването на максималната възможна работа от даден процес е възможно само при хипотетични процеси. Работата, която се получава при всеки реален процес е по-малко от W_{max} , поради неизбежната загуба на част от енергията под формата на топлина.

Термодинамичните функции (U , H , F , G) могат да бъдат изчислявани до една неопределена интеграционна константа, чийто физичен смисъл е вътрешната енергия (съответно енталпия) на системата при абсолютната температура (0 K). Термодинамичните уравнения, свързани с първия и втория принцип на термодинамиката дават в диференциалната си форма само измененията на термодинамичните величини и термодинамичните функции при различните процеси. За да се изчислят стойностите на самите функции и величини, те трябва да бъдат интегрирани, което води до появата на неопределени интеграционни константи. На базата на опита са формулирани закономерности, които се отнасят за кондензирани системи при температури, близки до 0 K. Те са обобщени в т.нар. *топлинна теорема на Нернст* (често наричана трети принцип на термодинамиката). Като обобщение на опита са направени следните формулировки на теоремата на Нернст: „Температурният коефициент на енергията на Гибс и температурният коефициент на топлинния ефект при температури, клонящи към абсолютната 0, имат обща граница. При абсолютната 0 всички процеси, в това число и химичните реакции, протичат без промяна на ентропията”. По-късно Планк разширява обхвата на теоремата, като постулира, че при 0 K ентропията има стойност 0. Посредством определянето на ентропията става възможно точното определяне и на останалите термодинамични функции.

При многокомпонентни системи G (а и другите термодинамични функции – U , H , F) зависят и от състава на системата.

За характеризирането на многокомпонентни системи се въвежда термодинамичната функция **химичен потенциал** – μ . Под **химичен потенциал** се разбира изменението на дадена термодинамична функция на състоянието, предизвикано от безкрайно малко изменение на i -тия компонент, при постоянство на състава (т.е. на другите компоненти) и на останалите параметри (температура, налягане), характерни за дадената функция. В практиката най-често се работи с μ , изразен като:

$$\mu_i = (dG / dn_i)_{T,P,n_j}, \quad (2.18)$$

Химичният потенциал може да се разгледа и като промяната в свободната енергия (ΔG), дължаща се на получаване или разпадане на 1 мол (n_i) от веществото i в хода на химичната реакция.

Като се има предвид определението за μ_i , много малката промяна на енергията на Гибс (dG) при (практически) постоянни температура и налягане за системата може да се представи като

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_n dn_n = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

където с dn_i е отбелязана много малка промяна на броя молекули на съответния i -ти компонент.

Енергията на Гибс може да се представи съответно като:

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_n \mu_n = \sum_i \mu_i n_i. \quad (2.20)$$

Като се имат предвид условията за самоволно протичане на процесите ($\Delta G < 0$) и за равновесие ($\Delta G = 0$) и връзката между dG и μ_i , за процеси, протичащи при постоянно налягане и температура, може да се запише:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i < 0 \text{ - за самоволно протичащи процеси} \quad (2.21)$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \text{ - при равновесие.} \quad (2.21')$$

Нека разгледаме еднoкомпонентна двуфазна система, в която се осъществява пренос на вещество от фаза α във фаза β . Такава система има отнасяния на отворена система. Количеството вещество, което напуска фаза α е dn^α , същото количество вещество отива във фаза β . Следователно количеството вещество dn^β , което влиза във фаза β е равно по абсолютна стойност и противоположно по знак на dn^α , т.е. $dn^\alpha = -dn^\beta$. При този преход промяната на енергията на Гибс за всяка от фазите е съответно:

$$dG^\alpha = \mu^\alpha dn^\alpha; \quad dG^\beta = \mu^\beta dn^\beta \quad (2.22)$$

Общото изменение на енергията на Гибс за двете фази е:

$$dG = -\mu^\alpha dn^\alpha + \mu^\beta dn^\beta \quad (2.23)$$

Съгласно казаното по-горе, за да протича процес трябва да е изпълнено условието:

$$dG = -\mu^\alpha dn^\alpha + \mu^\beta dn^\beta < 0 \quad (2.24)$$

а за да настъпи равновесие е необходимо:

$$dG = -\mu^\alpha dn^\alpha + \mu^\beta dn^\beta = 0 \quad (2.25)$$

Като вземем предвид, че едно и също количество вещество напуска едната фаза и влиза в другата фаза, достигаме до съотношенията:

$$\mu^\alpha > \mu^\beta \text{ - при спонтанен пренос на вещество от фаза } \alpha \text{ във фаза } \beta \quad (2.26)$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \text{ - при равновесие} \quad (2.27).$$

Следователно спонтанните процеси във всякакъв вид системи протичат в посока на намаление на химичните потенциали на веществата, т. е. при $\Delta\mu < 0$. Системите са в равновесие, когато химичният потенциал на съответния компонент във всички фази е един и същ, т. е. при $\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots$. От гореканзаното се стига до извода, че химичните потенциали имат смисъл на **движеща сила** при процеси, свързани с пренос на маса. Най-коректно като **критерий за самоволното протичане на процесите с пренос на маса** е да се използва промяната на химичния потенциал. Пренос на маса протича спонтанно от фаза, където μ_i има по-голяма стойност към фаза, където μ_i има по-малка стойност. Процесът продължава до изравняване на стойностите на μ_i в двете фази.

За да може да се използва промяната на химичния потенциал като критерий за посоката на протичането на процесите трябва да се има предвид:

1) Химичните потенциали на чистите вещества съвпадат със стандартните моларни енергии на Гибс.

2) Химичните потенциали зависят природата на компонента, температурата и от състава на системата. За газовете химичният потенциал зависи от фугитивността на газа, а за разтвори - зависи от активността, т. е.:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \phi \quad \text{– за газове} \quad (2.28)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln a \quad \text{– за течности} \quad (2.29)$$

където: μ_i° – химичният потенциал при стандартни условия, R – универсалната газова константа, T – абсолютната температура, ϕ – *фугитивност* ($\phi = K_f \cdot p$), a – *активност* ($a = f \cdot C$), C – концентрация, f – коефициент на активност – показва доколко реалният разтвор се отличава от идеалния, p – налягане, K_f – коефициент на фугитивност – показва доколко реалният газ се отличава от идеалния. *Фугитивността* е величина, която се използва при реални газове вместо налягането. При силно разреждени газове $K_f \rightarrow 1$ и следователно $f \rightarrow p$. Активността е величина, която се използва вместо концентрация в зависимости, изведени за идеални разтвори, за да могат тези зависимости да се приложат за реални разтвори. Коефициентът на активност f се използва като корекционен коефициент и показва доколко реалните разтвори се отклоняват от идеалните. При много разреждени реални разтвори $f \rightarrow 1$ и тогава вместо a може да се използва C . Следователно физическият смисъл на a е ефективна концентрация, т.е. концентрацията на частици, която отчита и взаимодействията между тях. В химичната термодинамика активността е безразмерна величина. Коефициентът на активност се определя опитно или се изчислява на базата на емпирично или теоретично изведени зависимости.

ТЕМА 3. РАВНОВЕСИЕ В ХОМОГЕННИ И ХЕТЕРОГЕННИ СИСТЕМИ. ПРИЛОЖЕНИЕ ПРИ ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕТАЛИ ОТ СУРОВИНИ

Равновесие в хомогенни и хетерогенни системи

Химичното равновесие е състояние, което се установява при обратимите процеси. От термодинамична гледна точка, това е състоянието, при което ентропията на (изолирана) система достига максималната си стойност, а енергията на Гибс или енергията на Хелмхолц достигат до минимална стойност. От кинетична гледна точка равновесие в една система се достига при изравняване на скоростите на правата и обратна реакции, протичащи в системата при дадена температура. Тогава в системата не се наблюдават повече видими промени.

Системата се намира в състояние, наречено химично равновесие. То зависи от природата и количеството на реагиращите вещества, температурата и (за някои газови реакции) от налягането. Следните основни свойства характеризират химичното равновесие: Независимо дали се осъществява правата или обратната реакция, при постоянни външни условия, се достига до едно и също равновесно състояние. В състояние на равновесие системата има постоянен състав, като постоянството на състава е необходимо, но не - достатъчно условие за наличие на равновесие. Промяната, макар и в малка степен, на някой от параметрите, от които зависи равновесието, води до установяване на ново равновесно състояние. При връщане на този параметър към първоначалната му стойност, системата също се връща в изходното състояние. Независимо, че системата е в равновесно състояние, непрекъснато протичат правата и обратната реакция, като сумарният им ефект е взаимното компенсиране. Равновесното състояние се различава от стационарното състояние, при което също не се наблюдават видими промени и редица параметри на системата запазват стойностите си непроменени много дълго време. Но една много малка промяна на едно от външните условия причинява рязко изменение на свойствата на системата, която е била в стационарно състояние, при което възстановяването на първоначалната стойност на това условие не води до връщане на системата в първоначалното ѝ състояние. Най-сигурен белег за химичното равновесие е, че то не зависи от посоката на протичане на процесите – достига се от двете възможни посоки на реакцията.

При равновесие концентрациите (или наляганията) на всички, участващи в системата вещества се запазват постоянни във времето. Постоянството на концентрациите (наляганията) при дадена температура води до постоянно съотношение между тях, наречено *равновесна константа*. При извеждането на израза за равновесната константа може да се използва термодинамичният или кинетичният подход. Тъй като и двата подхода водят до един и същи израз, ще разгледаме само кинетичния извод. Той използва закона за действие на масите и приравнява скоростите на правата и обратната реакция – виж темата за скорост на реакциите.

За реакция от вида: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ за правата и обратната реакции може да се приложи законът за действие на масите:

$$v^{\rightarrow} = k^{\rightarrow} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (3.1)$$

$$v^{\leftarrow} = k^{\leftarrow} \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad (3.2)$$

където $v^{\rightarrow}$ и $v^{\leftarrow}$ - скорости, $k^{\rightarrow}$ и $k^{\leftarrow}$ - скоростни константи съответно на правата и обратната реакция, C – концентрации на реагиращите вещества. При равновесие скоростите на двете реакции се изравняват или записано като съотношение на концентрации:

$$K_c = k^{\rightarrow} / k^{\leftarrow} = (C_C^c \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b) \quad (3.3)$$

където C^* е отбелязана равновесната концентрация (mol/dm^3), K_c – равновесната константа, изразена чрез концентрации.

При записване на изразите за K_c концентрациите на кондензираните фази се приемат за равни на единица. Дименсията на K_c се определя от степенните показатели на концентрационните членове на израза. Следователно, дименсията на K_c зависи от разглежданата реакция. При дадени външни условия ($T=\text{const}$, $P=\text{const}$), K_c има една и съща стойност, зависеща от природата на веществата, участващи в реакцията.

Трябва да се отбележи, че равновесните концентрации на веществата от системата може да не са винаги едни и същи, въпреки, че съотношението между концентрациите на продуктите и изходните вещества (т.е. равновесната константа) остава постоянно. Всеки възможен набор от равновесни концентрации се нарича *равновесно състояние*. За точно определена система, при точно определена температура, може да съществува само една равновесна константа, но може да има много различни равновесни състояния.

Ако веществата, участващи в реакцията са в газообразно състояние вместо концентрации се записват техните парциални налягания (p). Тогава равновесната константа, изразена чрез налягания, (K_p) добива вида:

$$K_p = (p_C^c \cdot p_D^d) / (p_A^a \cdot p_B^b) \quad (3.4).$$

Връзката между K_c (равновесната константа, изразена чрез концентрации) и K_p се дава със зависимостта:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad (3.5)$$

където $\Delta n = (c+d) - (a+b)$ е промяната на броя на молекулите в хода на реакцията. Ако реакцията протича без изменение на броя на молекулите $K_p = K_c$.

Изразите за равновесната константа, включващи концентрации и налягания, са в сила за идеални системи (силно разредени разтвори и газове). За реални системи вместо концентрация се използва активност, вместо налягане – фугитивност. Равновесната константа, записана с равновесните активности (фугитивности) се нарича термодинамична равновесна константа K_T . Тя е безразмерна величина.

$$K_T = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \quad (3.6)$$

където f е отбелязан коефициентът на активност, C – концентрацията, a – активността на веществата, участващи в реакцията (A, B, C, D) и a, b, c, d – са съответните стехиометрични коефициенти.

Между термодинамичната равновесна константа и стандартното изменение на енергията на Гибс за една реакция ΔG° съществува пряка зависимост:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_T = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_T \quad (3.7.)$$

Тази формула дава възможност за изчисляване на равновесната константа или енергията на Гибс. Като се имат предвид връзката между ΔG° и K_T и промяната на енергията на Гибс като критерий за посоката на процесите, се стига до извода, че процесите протичат самоволно надясно, когато $K_T > 1$ ($\lg K_T > 0$), съответно $\Delta G^\circ < 0$. Колкото по-висока е стойността на K_T (т.е. по-отрицателно е ΔG°), толкова по-голяма е вероятността за протичането на съответната реакция. Следователно, от няколко възможни реакции, с най-голяма вероятност ще протече реакцията с най-голяма стойност на K_T . Най-често, на практика израз (3.7) се прилага, като се работи с моларни концентрации, вместо с активности.

При смесването на реагентите и продуктите на реакцията е полезно да се знае дали сместа е в равновесие или ако не – посоката, в която ще се придвижи системата до достигането на равновесие. Ако концентрацията на някой от реагентите или продуктите е 0, то системата се придвижва в посока на получаването на този компонент. Ако всички първоначални концентрации са различни от 0 за определяне на състоянието на системата и посоката на реакцията се използва съотношението между равновесната константа и т.нар. *реакционен коефициент* Q_R . Q_R се дефинира като съотношение между наличните (неравновесните) активности (концентрации) на продуктите и изходните вещества. За описаната по-горе реакция ($aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$)

$$Q_R = (a_C^c \cdot a_D^d) / (a_A^a \cdot a_B^b) \quad (3.8)$$

Възможни са три случая:

- 1) $Q_R = K_T$ – системата е в равновесие;
- 2) $Q_R > K_T$ – системата не е в равновесие. За да се достигне равновесието протича обратната реакция (наляво), при която се консумират продуктите и се образуват изходните вещества;
- 3) $Q_R < K_T$ – системата не е в равновесие. За да се достигне равновесието реакцията протича надясно, при което се консумират изходните вещества и се образуват продуктите на реакцията.

Стойността на ΔG за реакцията, която не е в условия на равновесие може да се пресметне от зависимостта:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_R \quad (3.9)$$

или като заместим ΔG° и Q_R с техните равни достигаме до *уравнението на реакционната изотерма*:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_T + R \cdot T \cdot \ln [(a_C^c \cdot a_D^d) / (a_A^a \cdot a_B^b)] \quad (3.10)$$

За разредени разтвори уравнението може да се запише с концентрации:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_T + R \cdot T \cdot \ln [(C_C^c \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b)] \quad (3.11)$$

Равновесната константа зависи само от температурата, не зависи от други фактори, напр. наличието на катализатори в системата. До зависимостта на равновесната константа от температурата може да се достигне като се има предвид, че тя е съотношение между скоростните константи на правата и обратна реакция и се използва уравнението на Арениус (виж темата за скорост на реакциите) за зависимостта на скоростната константа от температурата. Тогава:

$$K = \{A_1 \cdot \exp[-E_{a,1}/(R \cdot T)]\} / \{A_2 \cdot \exp[-E_{a,2}/(R \cdot T)]\} = A_3 \cdot \exp[(E_{a,2} - E_{a,1})/(R \cdot T)] \quad (3.12)$$

където A_1 и A_2 са предекспоненциалните фактори, $E_{a,1}$ и $E_{a,2}$ – активиращите енергии съответно за правата и обратната реакция, R – универсалната газова константа, T – абсолютната температура, $A_3 = A_1/A_2$. Разликата между

активиращите енергии на правата и обратна реакция е равна на топлинния ефект на процеса. Следователно за равновесната константа може да се запише:

$$K = A_3 \cdot \exp [Q / (R \cdot T)] \quad (3.13).$$

Обикновено се използва диференциалната форма на израза, даващ зависимостта на равновесната константа от температурата и то след предварително логаритмуване. Като се вземе предвид математическата зависимост, че

$$-d(1/T) / dT = 1/T^2 \quad (3.14)$$

се достига до израза:

$$d(\ln K) / dT = - Q / (R \cdot T^2) \quad (3.15)$$

В зависимост от условията, при които протича процесът – постоянен обем или постоянно налягане и като се има предвид връзката между топлинния ефект на реакциите и промяната на вътрешната енергия или енталпията на системата се получават:

$$[d(\ln K) / dT]_v = -\Delta U / (R \cdot T^2) - \text{реакционна изохора} \quad (3.16)$$

$$[d(\ln K) / dT]_p = -\Delta H / (R \cdot T^2) - \text{реакционна изобара} \quad (3.17)$$

На практика реакционната изобара се използва за намиране на топлинния ефект (ΔH) на реакцията. Ако се интегрира изразът за изобарата в неголям температурен интервал от T_1 до T_2 (в който ΔH практически не зависи от температурата), след известни преобразувания се получава:

$$\Delta H = 2,303 \cdot R \cdot (T_1 \cdot T_2) / (T_2 - T_1) \cdot \lg (K_2 / K_1) \quad (3.18)$$

където K_2 и K_1 са равновесните константи при температури T_2 и T_1 съответно.

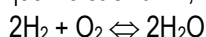
Споменахме, че равновесието има динамичен характер. То се измества в едната или другата посока при промяна на условията, при които е поставена системата. В качествена форма влиянието на външните условия върху химичното равновесие се оценява с помощта на принципа за динамичното равновесие, известен още като *принцип на Льо Шателие*. Този принцип гласи: “Ако върху една равновесна система се упражни външно въздействие, в системата протичат процеси и равновесието се измества в посока, в която става намаление на ефекта на това въздействие”. Основните фактори, които влияят върху химичното равновесие са концентрацията на участващите в системата вещества, налягането и температурата.

Влиянието на концентрацията ще илюстрираме като напр. разгледаме равновесието:



Ако в тази система повишим концентрацията на CO или H_2O или изтеглим от системата някой от получените продукти, реакцията протича в права посока към консумация на реагиращите вещества и към повишаване на концентрацията на изтегления продукт. По принцип даден процес протича докрай тогава, когато поне един от продуктите напуска равновесието. За йонните реакции, протичащи в разтвор, това са случаите на получаване на газ, утайка или слабо дисоцииращо се съединение.

Налягането влияе върху равновесните системи, при които протичането на процеса е свързано с промяна на обема на системата, т.е. с промяна на броя на молекулите й (като се вземе предвид, че 1 mol от кое да е газообразно вещество заема 22,4 dm³). Напр., реакцията



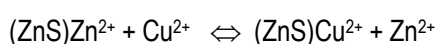
е свързана с намаляване на броя молекули в системата. При повишаване на налягането над системата (т. е. цели се намаление на обема й) реакцията се изтегля надясно. Следователно повишаването на налягането благоприятства протичането на реакцията в посока на намаляване на обема на системата и обратно.

Температурата влияе в различна посока и в различна степен в зависимост от топлинния ефект на процеса. При повишаване на температурата на системата (най-често чрез внасяне на топлина в нея) равновесието се изтегля по посока на ендотермичната реакция, т. е. на реакцията, при която се консумира топлина. При понижаване на температурата на системата равновесието се изтегля към екзотермичната реакци, при която системата отдава топлина и така се намалява външното въздействие.

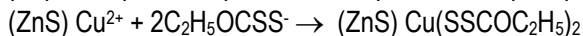
Известното от обогатителската практика активиращо действие на медния сулфат (син камък) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при флотация на сфалерит (ZnS) всъщност се обяснява с участието на равновесни процеси, изтеглени на дясно. Синият камък се разтваря във вода и се дисоциира на медни катиони и сулфатни аниони:



Медните йони заменят цинковите катиони (образуващи лесно разтворимо съединение със събирателя) във вътрешната част на двойния електричен слой (виж тема 7) на минералната повърхност на сфалерита



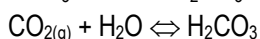
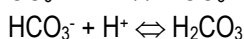
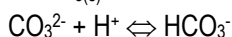
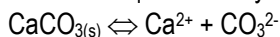
Медните йони образуват със събирателя /етилов ксантогенат/ по-трудно разтворимо съединение и така хидрофобизират минералната повърхност на сфалерита, в резултат на което се улеснява флотацията на ZnS :



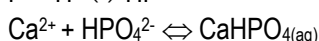
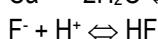
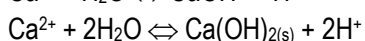
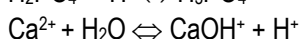
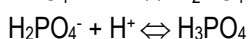
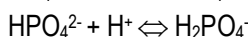
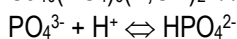
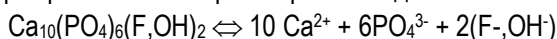
В случай на системи, съдържащи слабо разтворими минерали, химичните равновесия могат да променят повърхностните характеристики на тези минерали при различни физико-химични условия и това става важно при разработването на схеми за обработката им.

В такива равновесия напр. са включени следните системи: калцит, апатит, магнезит, калцит-апатит, доломит, гипс-анхидрит, калцит-гипс, калцит-апатит-доломит и калцит-магнезит-доломит. Допълнително, в равновесията често участва и въглеродният диоксид от атмосферата, като особено силно е изразена зависимостта на равновесията и преобладаващите химични форми на елементите от парциалното налягане на CO_2 за магнезит и доломит.

Когато калцит контактува с вода, протичат равновесни процеси на разтваряне, pH-зависима хидролиза.

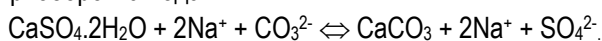


Когато апатит контактува с вода, след равновесна дисоциация, в резултат на хидролиза може да се достигне до формиране на малко разтворими съединения.



Присъствието на различни йони в използваната в процеса вода води до реализацията на различни равновесни процеси, напр. конверсия на калцит в апатит в присъствие на фосфати, дори в микромолярни концентрации.

Друг пример, при pH 8.6, ако доломит се постави в равновесни условия с излишък от Ca^{2+} , в системата се утаява CaCO_3 , а ако присъства излишък на Mg^{2+} , конверсията е към MgCO_3 . Друг пример е разтварянето на гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и утаяване на CaCO_3 при използване на вода с повишено съдържание на натриеви и карбонатни йони, напр. обратна вода.



Химичното равновесие, което се е установило в границите на една и съща фаза, се нарича хомогенно. Когато в системата се е установило химично равновесие, в което участват две или повече фази, то се нарича хетерогенно.

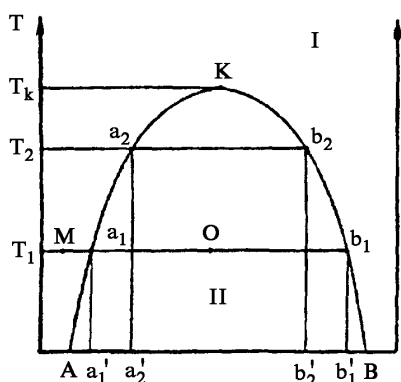
Разгледаните до тук зависимости се отнасят за равновесие в хомогенни системи. Равновесието в хетерогенни системи се характеризира с други зависимости. *Хетерогенни* са системите, изградени най-малко от две фази, разделени помежду им с фазова граница. В хетерогенните системи протичат процеси, свързани с преминаването на веществата от една фаза в друга. Процесите протичат до достигане на равновесно състояние. Една хетерогенна система се намира във *фазово равновесие*, когато при дадените условия не става изменение на броя на фазите във времето – няколко фази съществуват, без да се наблюдава изчезване на някоя от тях или образуване на нова фаза.

Броят на параметрите, които влияят върху равновесието в една хетерогенна система се определя от *правилото на Гибс*:

$$s + f = k + 2 \quad (3.19)$$

където: s – брой степени на свобода (брой на независимите променливи), характеризиращи системата, k – брой компоненти, f – брой фази. Под *фаза* се разбира хомогенна част на една хетерогенна система, която е отделена от останалите еднородни части на тази система с фазова граница и в която термодинамичните параметри и функции имат еднакви стойности в целия обем на тази част. Броят на фазите се определя от строежа на системата. Всяка фаза може да съдържа само един компонент или да е смес от няколко вещества. *Степени на свобода* са параметрите, чиято промяна в известни граници не предизвиква промяна на броя на фазите в системата, която е в равновесие.

Често двете вещества в в разтвор или стопилка образуват несмесващи се една с друга течности. С повишаване на температурата взаимната разтворимост на течностите може да нараства и над някаква критична температура да бъде пълна. При температури под критичната двете течности се разслояват. На фиг. 3. 1 е показана диаграма на състоянието на двукомпонентна течна система с ограничена разтворимост. Тя е получена, като при дадена температура са приготвени смеси от компонента *A* и компонента *B* в различно количествено съотношение, но с равен общ обем.



При температура T_1 , напр. съставът се променя от точка M до точка a_1 , като системата остава хомогенна. В точка a_1 разтворът на B в A става наситен и в системата се появява втори течен слой. Той изчезва едва след като процентното съдържание на B стане достатъчно голямо, за да се образува (след точка v_1) ненаситен хомогенен разтвор на A в B . С други думи в областта $Aa_1a_2Kv_2B_1V_1$ системата е хетерогенна. Линията AKB се нарича бинодална крива. Съставът на двата наситени разтвора при температура T_1 се дава с точките a'_1 и v'_1 . При друга температура (T_2) съотношенията между A и B , при които настъпва разслояването

25

ТЕМА 4. КИНЕТИКА НА РЕАКЦИИ В ХОМОГЕННИ И ХЕТЕРОГЕННИ СИСТЕМИ, КИНЕТИКА НА ФЛОТАЦИЯ

Термодинамиката позволява да се предскаже възможността за протичане на даден процес, но не дава информация за времето, необходимо за осъществяването му. *Химичната кинетика* изучава скоростта на химичните процеси, факторите, влияещи върху скоростта на реакциите, общите закономерности, на които се подчинява скоростта на химичните процеси и механизма на химичните реакции. Изменението на количеството реагиращо вещество или продукт на реакцията за единица време в единица реакционно пространство се нарича *скорост на химичната реакция*. Моментната скорост (т.е. скоростта за много малко време) на химичните реакции (v) се представя с изразите:

$$v = \pm (1/V) \cdot (dn/d\tau) - \text{за хомогенни системи} \quad (4.1)$$

$$v = \pm (1/S) \cdot (dn/d\tau) - \text{за хетерогенни системи}, \quad (4.2)$$

където: dn - малко изменение на броя молекули на някое от реагиращите вещества или продукти на реакцията, $d\tau$ - малко изменение на времето, V - обем на системата, S - площта на междупазовата граница, на която се осъществява реакцията. По своя физически смисъл скоростта на процесите винаги е положителна величина. За да се осигури $v > 0$ се поставя знак "+" в израза за скоростта, когато се разглежда промяната на броя молекули на някои от продуктите на реакцията и знак "-" - когато се отчита промяната на броя молекули на някое от изходните вещества.

За реакции, извършващи се в хомогенни системи при постоянен обем може да се използва връзката между моларната концентрация C , броя молекули n и обема на системата V :

$$C = n/V \quad (4.3)$$

Тогава за скоростта на химичните реакции се получава:

$$v = \pm dC/d\tau \quad (4.4)$$

В общ вид може да се запише:

$$\tilde{v} = \pm \Delta C / \Delta \tau \quad (4.5)$$

където $\tilde{v}$ е средната скорост на реакцията за интервала време $\Delta \tau$, а ΔC е промяната на концентрацията на едно от веществата, участващи в процеса.

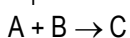
При протичането на хетерогенни хомофазни реакции, скоростта на реакцията зависи от съотношението на площта на междупазовите граници, на които протича химичното превръщане към обема на реакционната смес.

Основните фактори, влияещи върху скоростта на една хомогенна химична реакция са концентрацията на реагиращите вещества, температурата и наличието на катализатори (при т. нар. каталитични реакции).

Върху скоростта на една хетерогенна химична реакция влияние оказват площта на междупазовите граници, концентрацията на реагиращите вещества, температурата, наличието на катализатори (при хетерогенно-каталитичните реакции) и др. специфични параметри (напр. коефициента на дифузия) - виж също зависимост (4.27).

Най-често скоростта на химичните реакции се оценява при условия, при които обратната реакция (на превръщане на продуктите в изходни вещества) практически не протича. Следователно, скоростта на реакцията зависи само от концентрацията на реагиращите вещества.

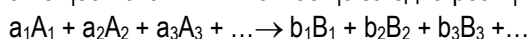
При оценяване на влиянието на концентрацията на реагиращите вещества върху скоростта на химичните процеси се използват т. наречените молекулно-кинетични представи за протичането на реакциите и теорията на активните удари. Съгласно тази теория, за да си взаимодействат молекулите трябва да се сблъскат - при това се разкъсват старите връзки в тях и се формират нови. Очаква се скоростта на процеса да е пропорционална на броя на ударите между молекулите. Този брой от своя страна е пропорционален на произведението на броя молекули, намиращи се в системата и удрящи се помежду си в изследвания интервал от време. Следователно, скоростта на химичния процес трябва да е пропорционална на произведението от броя на молекулите на взаимодействащите си вещества. Ако разглеждането се прави за единица обем, вместо броя на молекулите се използва тяхната концентрация. Тогава за реакция от типа



скоростта v ще бъде:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.6)$$

където C_A и C_B - концентрациите на веществата A и B . Най-общо за една реакция от вида



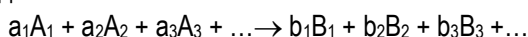
за скоростта може да се запише:

$$v = k \cdot C_{A1}^{a1} \cdot C_{A2}^{a2} \cdot C_{A3}^{a3} \dots \quad (4.7).$$

Тази зависимост е известна като *закон за действие на масите*. Според този закон скоростта на химичните процеси е правопрпорционална на произведението от концентрациите C_i на реагиращите вещества, повдигнати на степени a_i , равни на стехиометричните множители в уравнението на химичния процес. Множителят на пропорционалност k се нарича *скоростна константа*. Физическият смисъл на k е скоростта на химичния процес при концентрации на реагиращите вещества равни на 1 mol/dm^3 .

При прилагането на закона за действие на масите към брутното уравнение на даден химичен процес трябва да се отчетат някои допълнителни съображения, чиито смисъл става ясен след въвеждане на понятието молекулност. *Молекулността* на една химична реакция се определя от броя на молекулите, участващи в дадената реакция. Реакцията е мономолекулна, ако в нея участва само една молекула (напр. молекулата се разрушава). Реакцията е бимолекулна, ако в нея участват две молекули, тримолекулна – при участие на три молекули. На практика, не съществува молекулност по-висока от трета, поради невъзможността едновременно да се срещнат и ударят повече от три молекули.

Понякога стехиометричните множители, записани в брутните уравнения на химичните реакции, са много високи. Ако към тези уравнения се приложи формално законът за действие на масите, би се получила много по-висока от действителната скорост на протичане на реакциите. Брутните химични уравнения отразяват материалния баланс на системата, като се записват въз основа на закона за съхранение на масата на веществото. Те дават представа за съотношенията между реагиращите вещества, за добива, но не са свързани непосредствено с механизма на процеса. В действителност, реакциите протичат по сложен механизъм, чрез поредица от няколко последователни или успоредно протичащи етапа. Всеки един от тези етапи е сравнително прост – най-често моно- или бимолекулен. От всички междинни етапи, протичащи последователно, има един, който е най-бавен. Той определя скоростта на процеса. Нарича се *скоростоопределящ* или *лимитиращ*. Точно за него трябва да се запише законът за действие на масите. Тогава за реакция от вида:



може да се запише:

$$v = \pm dC / d\tau = k \cdot C_{A1}^{v1} \cdot C_{A2}^{v2} \cdot C_{A3}^{v3} \dots \quad (4.8)$$

където v_1, v_2, v_3 са числа, определени по опитен път и често не са равни на стехиометричните коефициенти в уравнението. Всяко такова число определя така наречения *порядък на реакцията* спрямо даденото вещество, а сумата от всички степенни показатели определя порядъкът на реакцията като цяло. Най-общо, молекулността и порядъкът на реакциите *не* съвпадат. По замисъл, порядъкът на реакцията трябва да съвпада с молекулността на скоростоопределящия етап, но на практика често не е така. Отклонения са възможни, когато концентрацията на едно от веществата, участващи в процеса практически не се променя в хода на реакцията или при протичането на сложни реакции. В последния случай най-често се получава дробен порядък. Порядъкът на реакциите се определя по формален признак, т.е. по кинетичното уравнение на реакцията. Под *кинетично уравнение* на реакцията се разбира зависимостта на скоростта на една химична реакция от концентрациите на участващите в реакцията вещества. Порядъкът на реакциите се определя по това, на кое формално кинетично уравнение се подчинява реакцията.

Ако скоростта на процеса се дава с израза:

$$v = \text{const} \quad (4.9)$$

това означава, че скоростта на реакцията е постоянна и не зависи от концентрацията на реагиращите вещества. Такъв е случаят, когато скоростта на процеса е много малка, а концентрацията на веществата, участващи в него е значителна и практически не се променя с течение на времето. Реакцията е от нулев порядък.

Реакцията е от първи порядък, когато експерименталните данни удовлетворяват зависимостта:

$$v = k \cdot C \quad (4.10)$$

където C е концентрацията на реагиращото вещество.

Реакцията е от втори порядък, когато експерименталните данни удовлетворяват зависимостта:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B \text{ или } v = k \cdot C_A^2 \text{ или } v = k \cdot C_B^2 \quad (4.11)$$

Реакцията е от трети порядък, когато експерименталните данни удовлетворяват една от следните зависимости:

$$v = k \cdot C^3; v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B \text{ или } v = k \cdot C_A \cdot C_B^2; v = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C \quad (4.12)$$

Един от начините за определяне на кинетичното уравнение на процеса е графичното диференциране на кинетичните криви. Строи се графично зависимостта концентрация/време, т.е. $C = f(\tau)$ и се прекарват допирателни в избрани точки, като така се намира скоростта и зависимостта ѝ от концентрацията. Методът е сравнително неточен. Другият метод е математичното обработване на кинетичните данни в съответствие с уравненията, описващи

порядъка на реакцията. За тази цел уравненията се преработват, линеаризират и се проверява дали опитните данни удовлетворяват дадената зависимост. Напр., за реакции от първи порядък (при изследване на промяната на изходните вещества) може да се запише:

$$v = -dC / d\tau = k \cdot C \quad (4.13)$$

разделят се променливите

$$dC / C = -k \cdot d\tau \quad (4.14)$$

и след неопределено интегриране се получава

$$\ln C = -k \cdot \tau + \text{const} \quad (4.15)$$

Стойността на интеграционната константа се намира при граничното условие, че при $\tau=0$ (началния момент на реакцията) концентрацията на реагиращото вещество има максимална стойност C_0 . Тогава, след преобразуване се получава

$$\ln (C_0 / C) = k \cdot \tau \quad (4.16)$$

В тази си форма уравнението от първи порядък е удобно за експериментална проверка. Опитните данни се обработват в координатна система с координати $\ln(C_0/C)$ и τ . Получаването на права линия, минаваща през началото на координатната система (уравнение на права, в което липсва свободният член) е указание, че реакцията е от първи порядък. От ъгловия коефициент на получената права може да се определи стойността на скоростната константа на процеса. Като се вземе предвид (4.16) може да се запише $C = C_0 \cdot \exp(-k \cdot \tau)$

При изследването на кинетиката на процесите е удобно въвеждането на т.нар. *презполовнително време* $\tau_{1/2}$. При радиоактивните процеси $\tau_{1/2}$ се нарича *време на полуразпад*. Това е времето, за което реагира половината от изходното вещество. Следователно при $\tau=\tau_{1/2}$, $C=C_0/2$. След заместване на τ и C с техните равни за презполовнителното време в уравнението за реакции от първи порядък се получава:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k \quad (4.17)$$

Ясно е, че при реакции от първи порядък, времето за което се разпада половината от реагиращото вещество не зависи от началната му концентрация. Следователно, може да не се проследява цялата кинетична крива. Достатъчно е да се отчита времето, за което се презполовява количеството реагиращо вещество. Ако това време е постоянно за дадена температура, то реакцията е от първи порядък.

Понякога е по-удобно моментната концентрация C да се представи като разлика между изходната концентрация C^0 и концентрацията на вече прореагиралото вещество X . Тогава кинетичното уравнение може да се запише във вида:

$$\ln [(C^0 - X) / C^0] = -k \cdot \tau \quad \text{или} \quad \lg [C^0 / (C^0 - X)] = (k \cdot \tau) / 2,303 \quad (4.18)$$

Аналогично могат да се обработят математически и другите уравнения и графично да се провери порядъкът на реакциите. Напр., по този начин за реакции от втори порядък, при зависимост на скоростта на реакцията от концентрацията на едно от реагиращите вещества, се намира:

$$(C_0 - C) / C_0 \cdot C = k \cdot \tau \quad \text{и} \quad \tau_{1/2} = 1 / (k \cdot C_0) \quad (4.19)$$

Намерено е, че зависимостта на $\tau_{1/2}$ от началната концентрация на реагиращото вещество C_0 може да се представи обобщено с уравнението:

$$\tau_{1/2} \approx 1 / (C_0)^{N-1} \quad (4.20)$$

където C_0 – началната концентрация, N – порядъкът на реакцията. След логаритмуване се получава линейна зависимост между $\lg \tau_{1/2}$ и $\lg C_0$:

$$\lg \tau_{1/2} = \text{const} - (N-1) \cdot \lg C_0 \quad (4.21)$$

От ъгловия коефициент на получената права може да се определи порядъкът на реакцията. Този подход дава добри резултати и при дробен порядък на реакцията. Познаването на порядъка на реакцията е важно изходно начало при предлагането на механизъм на протичане на реакцията, т. е. за моделирането на реакциите. В действителност порядъкът на реакцията не дефинира нейния механизъм, но спомага да се реши от няколко възможни механизма кой е най-вероятният.

В горните уравнения с k е означена скоростната константа. Тя показва с каква скорост протича реакцията при концентрации на реагиращите вещества, равни на единица, т.е. k не зависи от концентрацията. Скоростната константа зависи от природата на реагиращите вещества, температурата, наличието на катализатори и средата, в която протича реакцията. Скоростната константа има *различни измерения* в кинетичните уравнения от различен порядък. Измерението на скоростната константа за реакции от I порядък е “време⁻¹”, най-често [s⁻¹], за реакции от II порядък – “концентрация⁻¹.време⁻¹”, т. е. [dm³mol⁻¹s⁻¹], за реакции от III порядък – “концентрация⁻².време⁻¹”, т. е. [dm⁶mol⁻²s⁻¹]. Могат да се сравняват само скоростни константи на реакции от първи порядък. По-бързо протича

реакцията с по-голяма стойност на скоростната константа. Порядъкът на реакциите може да се определи по метода на подбора на кинетичното уравнение. Експерименталните данни на зависимостта на концентрацията от времето се поставят в различните кинетични уравнения. Ако стойностите на скоростната константа, изчислена по уравнението за съответния порядък, се запазят постоянни в рамките на грешката, реакцията е от съответния порядък.

Знае се, че скоростта на химичните процеси нараства при повишаване на температурата. От гледна точка на теорията на ударите този ефект се очаква, тъй като с повишаване на температурата се увеличава и скоростта на движение на молекулите, следователно и вероятността те да се ударят. Установено е обаче, че броят на ударите нараства много по-малко в сравнение с нарастването на скоростта на процесите. Това означава, че не ускорението на движението на молекулите е основното обяснение за зависимостта на скоростта на химичните процеси от температурата.

За обясняване на зависимостта на скоростта на химичните реакции от температурата се въвежда идеята за “активните удари”. Счита се, че не всеки удар между две молекули е резултатен и води до взаимодействие. До взаимодействие водят само ударите между т. нар. “активни молекули”, т. е. молекулите, притежаващи енергия по-висока от някаква характерна за реакцията стойност. Само тези молекули могат да участват в реакцията. Повишаването на температурата води до увеличаване на броя на активните молекули, като зависимостта между броя на активните молекули и температурата е експоненциална.

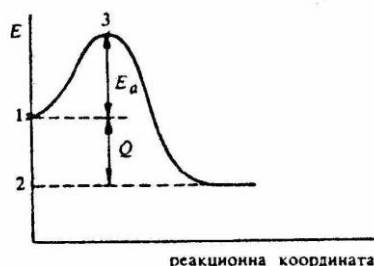
Зависимостта на скоростната константа k (от там и на скоростта на реакцията) от температурата се описва с уравнението на Арениус:

$$k = A \cdot \exp [-E_a / (R \cdot T)] \quad (4.22)$$

или

$$\lg k = \lg A - [E_a / (2,303 \cdot R \cdot T)] \quad (4.23)$$

където: R - универсална газова константа, T - абсолютната температура, A – предекспоненциален фактор - отчита влиянието на молекулността на реакцията, стеричните фактори (наличието на подходяща ориентация на молекулите на реагиращите вещества, позволяваща формирането на новите връзки) и природата на разтворителя. Изчислява се точно като се вземе предвид теорията на ударите и на преходното състояние (на активния комплекс). Величината E_a се нарича *активизираща енергия*, J/mol. E_a е енергийната разлика между средната енергия на активните молекули (способни да встъпят в реакция) и средната енергия на всички молекули в системата от изходни вещества. Често E_a се представя образно чрез проследяване на промените на енергията на системата в хода на процеса (фиг. 4.1). В хода на процеса системата преминава от състояние 1 (реагиращи вещества) в състояние 2 (продукти на реакцията). В случая, показан на фигурата, продуктите представляват енергийно по-изгодно състояние, затова процесът е екзотермичен – свързан с отделянето на известно количество топлина Q . По хода на процеса съществува една енергийна бариера. Височината ѝ се определя от т. 3. Във взаимодействието могат да участват само онези молекули, чиято енергия е по-висока от енергията, отговаряща на т. 3. Височината на бариерата представлява енергията, необходима за превръщането на неактивните молекули в активни. E_a е необходима за разкъсване на старите връзки между градивните частици на изходните вещества и за създаването на връзките между градивните частици на продуктите на реакцията.



Фиг. 4.1. Изменение на енергията на системата в хода на химичния процес

Трябва се да има предвид, че в редица случаи активизиращата енергия е формална величина, която отчита влиянието на температурата върху скоростта на химичните реакции и отразява редица още не добре изучени ефекти. При всички случаи обаче, тя е важна характеристика на скоростта на всеки процес.

E_a практически не зависи от температурата. Затова логаритмичната форма на уравнението на Арениус, даваща линейна връзка между $\lg k$ и $1/T$, може да се използва за аналитично или графично намиране на предекспоненциалния фактор A и активизиращата енергия E_a . Когато са налице експериментални данни за стойностите на скоростните константи при две различни температури (различаващи се с поне 7-8 °C), тогава E_a се изчислява по зависимостта:

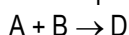
$$E_a = [2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1)] \cdot \lg (k_2 / k_1) \quad (4.24)$$

където k_2 и k_1 са скоростните константи при температури T_2 и T_1 , R – универсалната газова константа. Уравнението се прилага за няколко двойки температури и получените стойности за E_a се осредняват.

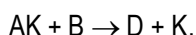
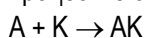
По графичния метод предекспоненциалният фактор и активиращата енергия се намират съответно по отреза и ъгловия коефициент на правата, получена при нанасяне на експерименталните точки в координатна система с оси $y = \lg k$ и $x = 1/T$.

Катализаторите са вещества, които прибавени в малки количества към дадена реакционна смес, променят съществено скоростта на химичните процеси, като самите те практически остават непроменени в края на реакцията. (Всъщност има известна промяна и тя е, че в хода на работата активността на катализатора намалява). Катализаторите променят скоростната константа на реакцията чрез влияние и върху предекспоненциалния фактор и върху E_a в уравнението на Арениус. Малки промени в E_a водят до съществени промени в k . Затова често (не съвсем коректно) се смята, че катализаторите влияят само върху E_a . Промените в предекспоненциалния фактор се свързват с промени в броя на активните места върху катализатора, върху които се извършва каталитичната реакция. Влиянието на катализаторите върху E_a може да се осъществи по два начина:

1) Катализаторът формира междинно химично съединение с едно от изходните вещества, след което полученото съединение взаимодейства с другото изходно вещество до получаване на продукта на реакцията и възстановяване на катализатора. Схематично за реакцията

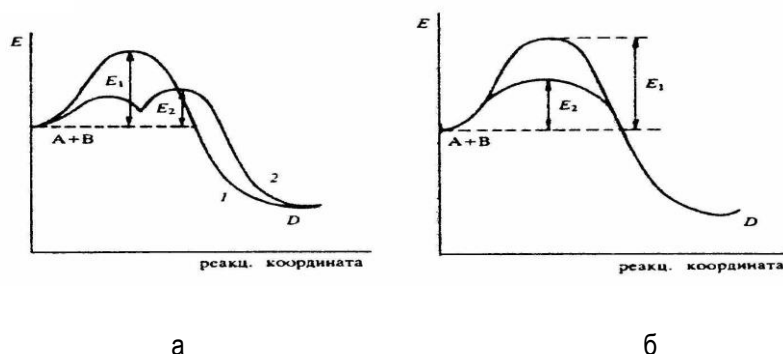


процесите се представят:



където K – катализатор. При това реакционният път се променя, потенциалната бариера се разпада на две по-ниски. Активиращата енергия на процеса вече се определя от по-високата от тези две бариери. Тя именно съответства на скоростопределящия етап на катализираната реакция (фиг. 4.2.а).

Скоростта на реакцията нараства, поради това, че катализаторът предизвиква преминаването на процеса по друг реакционен път, изискващ по-малко енергия. В много случаи е доказано съществуването на междинни съединения между катализатора и реагиращите вещества.



Фиг. 4.2. а) Изменение на енергията на системата при химичен процес без (крива 1) и с (крива 2) катализатор при формиране на междинно химично съединение; б) Понижаване на енергийната бариера на химичен процес в присъствие на катализатор (E_2) и без катализатор (E_1)

2) Катализаторът намалява височината на енергийната бариера като предварително разхлабва връзките между градивните частици на реагиращите вещества. Така намалява енергията, която изходните вещества трябва да притежават, за да могат да реагират (фиг. 4.2.б).

Катализаторите влияят върху вида и височината на потенциалната бариера, без да засягат енергията на изходното и крайно състояние, т. е. те *не променят топлинния ефект на процеса*. Следователно, те *не променят химичното равновесие*, а само ускоряват неговото достигане. Като се вземат предвид зависимости 3.17, 3.7 и че за спонтанни процеси трябва да е изпълнено условието $\Delta G < 0$, следва, че катализаторите не могат да предизвикат протичането на невъзможни от термодинамична гледна точка процеси. Но от няколко термодинамично възможни процеса, катализаторът (поради своята избирателност) може да ускори и практически осъществи реализирането само на един от тях.

Нарастването на скоростта на химичните реакции под въздействието на катализатори е свързано с понижаване на активиращата енергия. Най-често влиянието на катализатор с концентрация C_k се изразява със зависимостта:

$$k_k = k \cdot C_k \quad (4.25)$$

където k_k и k са съответно скоростните константи на реакциите с и без катализатор.

Йонната сила на разтвора $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$ (C_i – концентрация, z_i – валентност на i -тия йон) също оказва значително влияние върху скоростната константа (съответно върху скоростта) на реакциите между йони:

$$\ln k = \ln k_0 + 1.018 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.26)$$

където k_0 – скоростната константа на безкрайно разреден разтвор, z_A и z_B – валентностите на реагиращите йони.

Хетерогенните реакции са многостадийни процеси, протичащи в следната последователност от елементарни стадии (за случая на хетерогенна фаза, състояща се от течен и твърд компонент): дифузия на реагентите от обема течната фаза на система към външната повърхност на твърдата фаза или в обема на порите на твърдата фаза; адсорбция на реагентите върху твърдата повърхност с образуване на междинни съединения от хемосорбционен тип; химична реакция с участието на твърдия реагент или повърхностния слой на твърдата фаза, при което се образуват продуктите на реакцията; десорбция на получените продукти от реакционната повърхност; дифузия на продуктите към обема на течната фаза.

Скоростта на хетерогенните процеси като цяло се определя от скоростите на отделните стадии и тяхното съотношение. Когато някой от стадийте протича със скорост много по-малка от скоростта на останалите стадии, този стадий определя общата скорост на реакцията. В зависимост от това хетерогенният процес може да протича в кинетичната област на реагиране, когато скоростта на химичната реакция $v_{\text{хим}}$ е много по-малка от скоростта на дифузия $v_{\text{диф}}$ или в дифузионната област на реагиране, ако $v_{\text{хим}} \gg v_{\text{диф}}$. Когато процесът протича в дифузионната област на реагиране, кинетиката му се определя от законите на дифузията. Когато във всеки елементарен обем от дифузионния поток за единица време постъпва толкова вещество, колкото напуска същия обем, се осъществява стационарна дифузия. При такъв тип дифузия непосредствено до междофазовата граница се образува неподвижен слой с дебелина δ (с големина от порядъка на няколко молекулни диаметъра). През този слой веществото се транспортира само благодарение на дифузията. Дебелината на слоя намалява при интензивно разбъркване. Скоростта на стационарна дифузия в посока към течната фаза (напр. при излужване на минерал), когато процесът протича при постоянен обем V , се дава с израза, който се основава на първия закон на Фик:

$$v_{\text{диф}} = dC / d\tau = D \cdot S \cdot (C_S - C) / (V \cdot \delta) \quad (4.27)$$

където: C и C_S – концентрацията на веществото съответно в течната фаза и на повърхността на твърдата фаза; S – външната повърхност на твърдото тяло; V – обема на реакционната система; D – коефициент на дифузия – количеството вещество, преминало за единица време през единица площ, перпендикулярна на посоката на дифузионния поток, при градиент на концентрацията равен на единица (измерва се в "дължина²/време").

Скоростта на реакцията, протичаща в дифузионната област, при постоянна скорост на разбъркване (т.е. $\delta = \text{const}$), се представя с израза:

$$v_{\text{диф}} = dC / d\tau = k_D \cdot (C_S - C) \quad (4.28)$$

където:

$$k_D = D \cdot S / (V \cdot \delta) \quad (4.29)$$

е скоростната константа на дифузия. Тя може да бъде определена чрез използване на интегралното уравнение на реакцията от първи порядък:

$$k_D = (1 / \tau) \cdot \ln [C_S / (C_S - C)] \quad (4.30)$$

в което концентрацията се променя от 0 до C за време от 0 до τ .

Увеличаването на относителната скорост на течността води до намаляване на дебелината на ефективния дифузионен слой δ и следователно към увеличаване на скоростта на излужване.

Влиянието на температурата върху скоростта на дифузия се определя от температурната зависимост на коефициента на дифузия:

$$D = D^0 \cdot \exp [-E_D / (R \cdot T)] \quad (4.31)$$

където E_D – активираща енергия при дифузия, D^0 – предкспоненциален множител – зависи от природата на дифундиращото вещество.

Като се вземат предвид (4.22) и (4.31) става ясно, че появяването на „чупка“ в зависимостта „ $\ln k / (1/T)$ “ е указание за преход на реакцията от дифузионно-контролирана в кинетично-контролирана област и обратно. Когато скоростта на дифузия е съизмерима със скоростта на химичното взаимодействие (процесът протича в преходната област), скоростта на общия процес се представя със зависимостта:

$$v_{\text{ef}} = k_{\text{ef}} \cdot C \quad (4.32)$$

където C – концентрацията в обема на течната или твърда фаза, k_{ef} – ефективната скоростна константа и

$$k_{\text{ef}} = (k_D \cdot k_{\text{chem}}) / (k_D + k_{\text{chem}}) \quad (4.33)$$

където k_{chem} – скоростната константа на химичното взаимодействие.

Вторият закон на Фик описва скоростта, обусловена от дифузията при промяна на концентрацията:

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2 + \partial^2 C / \partial z^2) \quad (4.34)$$

Ако градиентът на концентрацията съществува само по направлението на едната ос, то:

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \quad (4.35)$$

Всъщност скоростната константа k е строго погледнато константа, ако в процеса участват частици с идентични свойства. Т. като това не представлява реалния случай, са предложени други модели, описващи кинетиката на процеса и използвани в научните изследвания. В модела с дискретни скоростни константи най-общо флотационният пулп се разделя на 2 или 3 фракции, за които се приема, че притежават идентични свойства и приблизително еднаква скорост на флотация. Тогава общата скорост на целия процес при 2 фракции се представя с израза:

$$C = C_0 \cdot [(a \cdot \exp(-k_s \cdot \tau) + (1-a) \cdot \exp(-k_f \cdot \tau))] \quad (4.36)$$

където C_0 – началната концентрация на изследвания компонент, C – концентрацията на изследвания компонент в момент τ , a – бавно флотиращата фракция, k_s и k_f – съответно скоростна константа на бавно и бързо флотиращата фракция.

В трифракционния модел се смята, че съществува фракция с междинна скорост на флотация и тогава

$$C = C_0 \cdot [(a_1 \cdot \exp(-k_s \cdot \tau) + a_2 \cdot \exp(-k_m \cdot \tau) + a_3 \cdot \exp(-k_f \cdot \tau))] \quad (4.37)$$

където k_m – скоростна константа, характеризираща процеса за фракцията с междинна скорост на флотация, a_1 – бавно флотиращата фракция, a_2 – фракция, флотиращата със средна скорост, a_3 – бързо флотиращата фракция и $a_1 + a_2 + a_3 = 1$.

Съществуват модели с непрекъснато променяща се скоростна константа, като функция на времето.

В практиката скоростта на флотация се характеризира с продължителността (в минути), необходима за получаването на определен процент извличане или специфична производителност на флотационните машини.

Обикновено скоростта на флотация в практиката се изразява с уравнение от първи порядък, ако всички условия на флотацията остават постоянни, флотируемостта на частиците е еднаква и не се променя броя на въздушните мехурчета:

$$d\varepsilon / d\tau = K (1 - \varepsilon) \quad (4.38)$$

където K – постоянна величина; ε – извличане на минерала в пясъка в части от единицата, τ – време, min.

Величината $d\varepsilon / d\tau$ представлява средната скорост на флотация за време τ . При $\varepsilon_{\text{max}}=1$, процесът приключва.

Селективността на флотация се определя като отношение

$$S = \varepsilon_1 / \varepsilon_2 \quad (4.39)$$

при $\tau_1 = \tau_2$. В този случай индексът на селективност не се явява постоянна величина в течение на процеса на флотация, а намалява с течение на извличането на първия минерал, както това се наблюдава и в практиката.

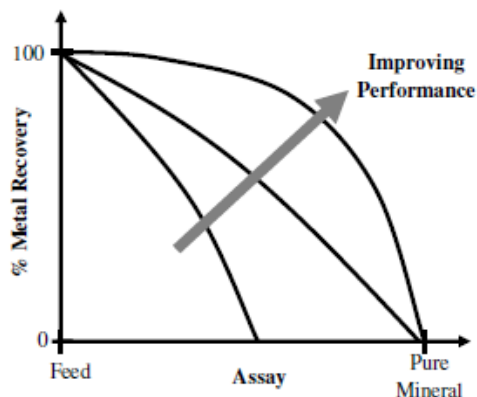
При оценка на селективността на флотация трябва да се отчитат индивидуалните особености на рудата. Рудите по своята флотируемост са различни. Затова не бива по показателите на флотация на една фабрика да се оценят резултатите от флотацията на друга фабрика, работеща с друг състав на рудата. Това, което лесно се постига на една фабрика, може да се окаже трудно достижимо за друга. Оттук следва изводът: показателите за оценка на флотацията могат да се сравняват само с показатели за флотация на дадената руда.

При управление на процеса на флотация обикновено се поставя задачата да се повиши скоростта на флотация без да се влошава селективността или даже при повишаване на селективността.

При флотационното обогатяване, както и при другите методи на обогатяване, обогатимостта на рудите в дадените условия и се характеризира с т.нар. **криви на обогатимост**. Тези криви изразяват зависимостта между постигнатото извличане на метал в концентрата /ордината/ и съдържанието на метал в концентрата /абсцисата/.

Полезни са за сравняване на флотационни сепарации, когато и извличането и качеството на концентрата са различни. Такъв набор от криви е показан на фигура 4.3. Ако 100% от ценния компонент, наличен на вход се извлича в продукта, тогава продуктът очевидно ще има същия състав като входа, така че и кривата започва със 100% извличане. По същия начин, ако се извличат най-чистите минерални частици на полезния метал, се постига максимална сепарация и накрая кривата на извличането ще завършва на 0 %, при съдържание на метала в анализираната проба по-малко от или равно на съдържанието на най-чистите налични в рудата минерални зърна.

В графиките, показани на фигурата, точките, които са разположени по-високи и по-вдясно показват по-добри резултати от точки, които се намират по-ниско и вляво.



Фигура 4.3. Криви на обогатимост

Кривите на обогатимост се явяват най-доброто средство, даващо възможност да се съди за влиянието на реагентите и другите фактори върху селективността на флотация. Всички тези фактори могат да бъдат разделени на две групи:

1. Фактори, които влияят само на изхода (добива) и не променят обогатимостта, т.е. влияят само на скоростта на флотация - увеличават или намаляват добива на концентрата за определен интервал от време;
2. Фактори, които променят кривата на обогатимост т.е. влияят на селективността на флотация без промяна или с промяна на нейната скорост.

Основни фактори, определящи скоростта на флотация, са разходът на събирателя и пенообразувателя, степента на аерация. Основната група фактори, регулиращи селективността на флотация, освен разхода на събирател са: действието на активатори и депресори, влиянието на температурата, степента на аерация, продължителност на контакта и др. Строгото разграничаване между влиянието върху скоростта и селективността на флотация е невъзможно, тъй като скоростта и селективността в една или друга степен са свързани помежду си, макар и в различна степен в зависимост от рудата.

При флотацията обикновено се използват събиратели, флотиращи цяла група минерали и притежаващи относително слаба селективност за дадения клас минерали. При използване на селективни депресори действието на събирателя става селективно, като селективността зависи от концентрацията на събирателя - колкото по-малък е разходът на събирателя, толкова по-висока е селективността му, но е по-ниска скоростта на флотация. За получаването на определено извличане на флотиращия минерал е необходим в даден конкретен случай определен разход на събирател. Затова регулирането на събирателя се свежда до това, че количеството му, подавано в дадения процес, да не е повече, отколкото е необходимо за получаване на необходимото извличане на дадения минерал. Сnižаването на разхода на събирателя под оптималното за извличане подобрява качеството на концентрата, но снижава извличането и намалява добива. Регулирайки количеството на събирателя, може да се регулира само добива на концентрата, т.е. скоростта на флотация, без да се променя кривата на обогатимост. Както е известно, с увеличаване на добива на концентрата качеството се снижава, и последните фракции от пяна, които се свалят са бедни откъм съдържание на флотиращия минерал.

При подаване на събирателя наведнъж на едно място скоростта на флотация е по-ниска, отколкото при фракционно подаване, освен в случаите, когато събирателят или се разлага или се разходва не по предназначение, за сметка на поглътителите – странични минерали, присъстващи в пулпа и адсорбиращи събирателя. Например, при флотацията на пирита, скоростта на флотация е по-висока, ако ксантогенатът се подава на няколко места.

В редица случаи, когато при увеличаване на продължителността на флотация, депресирани минерали (сфалерит, кварц и др.) се активират за сметка на кислорода от въздуха или прехода в пулпа на йони-активатори, едновременно подаване на събирател може не само да повиши скоростта на флотация, но и да промени кривата на обогатимост за сметка на повишаване на селективността.

Основното предназначение на пенообразувателя е да повиши скоростта на флотация, благодарение на увеличаване степента на аерация на пулпа, при намаляване на размерите на въздушните мехурчета, а също така и благодарение на увеличаване на техния брой и устойчивостта на пяната (повишава се повърхността за минерализация).

Ако концентрацията на частиците в пулпа е достатъчна за това, че коефициентът на минерализация на въздушните мехурчета при промяна на тяхното количество остава повече или по-малко постоянен, то скоростта на флотация би трябвало линейно да нараства с увеличаване на разхода на въздух във флотационната машина. Това явление се наблюдава в началния стадий на флотация. Тази зависимост е валидна до определен разход на въздух, от който нататък повишението на разхода на въздух е безполезно.

Обикновено се налага да се работи с пулп с такава плътност, каквато е необходима при класификация в цикъла на смилане. Ако реагентите се подават на тон руда, то разреждането на пулпа с вода води до намаление на

концентрацията на добавяните реагенти и повишаване концентрацията на реагентите, донасяни с водата, например кислород от въздуха, а при използване на оборотна вода - и различни остатъчни реагенти. В този случай, при еднаква продължителност на подготовката на пулпа за флотация действието на добавяните реагенти е толкова по-слабо, колкото е по-голямо съотношението «течно/твърдо». При силно разреждане концентрацията на събирателя може да бъде недостатъчна за пълното извличане на метала, във връзка с което може да се понижи не само скоростта на флотация, но и максималното възможно извличане на метала.

Опитите показват, че с намаляване на продължителността на пребиваване на пулпа във камерата, т.е. с увеличаване скоростта на преминаване на пулпа през машината, скоростта на флотация нараства.

Скоростта на въздушния поток, скоростта на импелера и размерът на частиците на флотационния пулп влияят върху кинетиката на флотация. Експериментите с проби от халкопирит, въглища и комплексни сулфидни руди показали, че увеличаването на скоростта на подавания въздух увеличава незначително извличането, но намалява качеството на концентрата. Висока скорост на импелера може да увеличи извличането на фините частици и на тези със среден размер, но има много малък ефект върху по-големите частици. Частиците със среден размер се извличат най-добре при Fe-съдържащи минерали, докато при Cu и Zn -съдържащи минерали по-добро извличане се наблюдава при по-фини частици.

В пенния слой също става обогатяване, горните слоеве са по-богати от долните. Следователно, височината на пенния слой може също да регулира селективността и скоростта на флотация. При висок пенен слой и повишен разход на въздух могат да бъдат получени същите резултати, както и при ниско ниво на пенния слой и нисък разход на въздух. От височината на пенния слой зависи добива, но кривите на обогатимост при това не се променят. Скоростта на флотация (добив на пяна) е толкова по-висока, колкото по-бързо пяната се отделя от повърхността, т.е. колкото е по-тънък пенния слой, при условие, че дебелината на този слой не затруднява процеса на отделяне на пяната. Дебелината на отделения от машината пенен слой, при механичното отделяне на пяната, зависи, при всички други равни условия, от скоростта на отделяне на пяната или от броя обороти на лопатките на пеноснимателя.

Анализът на резултатите от работата на обогатителните фабрики показва, че извличането на метала в концентратите и селективността на флотация зависят от едрината на минералните частици и флотиремостта на минерала. Често се наблюдава, че кривата на извличане има максимум, съответстващ на едрина 6 - 26 μm .

С цел сравняване на лабораторните резултати от пенната флотация, с работата във фабриката, така че да се вземат предвид особеностите на двата вида машини, се правят кинетични експерименти за определяне на извличането на материал като функция на времето, като често се използва кинетичната зависимост:

$$r = R\{1-[1-\exp(-K.\tau)]/K.\tau\} \quad (4.40)$$

където: r = общото тегло на извлечения компонент за време τ , K = скоростна константа, R = максималното теоретично извличане (по тегло) на компонента при „безкрайно“ време.

Този модел отчита факта, че хидрофобните частици се различават по размер и по степен на хидрофобност, и следователно е по-подходящ, отколкото конвенционалните кинетични изрази, предназначени да се прилагат за системи за идентични молекули. Зависимостта е особено полезна за корелация на лабораторните резултати с промишлените резултати. В конвенционалните лабораторни експерименти най-често параметърът R е най-важен при определяне на резултатите от флотацията, защото в лабораторните тестове често се работи, докато всичкият способен да флотира материал се извлече. В завода, параметърът K често е най-важен, защото е твърде скъпо да се осигури достатъчно обем на флотационните клетки, за да се извлече материалът, който не флотира в кратък период от време. Поради тези различия, резултатите от класическите лабораторни изследвания могат да бъдат много слаб индикатор за процеса в реални условия.

Затова, най-добре е да се проведат флотационни лабораторни тестове, които могат да дадат кинетичните данни, така че да могат да бъдат определени показателите R и K . След това, на базата на времето на престой на материала в реалните флотационни клетки във фабриката, като се използва горната зависимост, може да се определи дали работата на фабриката е доминирана от кинетиката (K) или от крайното извличане (R).

ТЕМА 5. РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ: ХАРАКТЕРИЗИРАЩИ ГИ ПАРАМЕТРИ, РАЗТВАРЯНЕ, ХИДРОЛИЗА, ПРОИЗВЕДЕНИЕ НА РАЗТВОРИМОСТ, ПОКАЗАТЕЛ НА КИСЕЛИННОСТ, ЕЛЕКТРОПРОВОДНОСТ, ФЛОТАЦИОННИ РЕАГЕНТИ-ЕЛЕКТРОЛИТИ

Разтворът е хомогенна система от две или повече вещества, чийто състав може да се изменя непрекъснато в широки граници. Процесът на формиране на разтвора се нарича разтваряне. Преобладаващият в разтвора компонент се нарича разтворител. Величината, показваща съотношението между компонентите на разтвора се нарича концентрация. Начините за изразяване на състава на разтворите са представени в таблица 5.1.

Разтвори, при които взаимодействията между разнородните и едноименните молекули е еднакво, се наричат идеални разтвори. Обикновено, те са образувани от близки по физични и химични свойства вещества. На практика силно разредените разтвори на неелектролити, при които масата на разтвореното вещество е много по-малка от масата на разтворителя, се доближават по свойства до идеалните разтвори. За идеални разтвори е в сила първият закон на Раул: "Парциалното налягане на наситените пари на разтворения компонент p_i е пропорционално на моларната му част в разтвора x_i , като коефициентът на пропорционалност p_i^0 е парното налягане на чистия компонент (при $x_i = 1$):"

Таблица 5.1. Начини за изразяване на състава на разтворите

Наименование	Означение	Определение	Забележка
Масова част	w	масата на даден компонент, отнесена към масата на разтвора	не зависи от температурата
Масова част в %	w %	отношението между масата на даден компонент и масата на разтвора, умножено по 100	не зависи от температурата
Обемен процент	v %	кубическите cm разтворено вещество в 100 cm ³ разтвор	не зависи от температурата
Молалност	m	моловете разтворено вещество в 1 kg разтворител	не зависи от температурата
Моларност	M (C _M)	моловете разтворено вещество в 1 dm ³ разтвор	зависи от температурата
Молна част	x _i	моловете от компонента i към общия брой молове	не зависи от температурата
Нормалност	N (C _N)	еквивалентите разтворено вещество в 1 dm ³ разтвор	зависи от температурата
Милионна част	ppm	отношението "разтворено вещество/разтвор" е равно на 10 ⁻⁶	не зависи от температурата
Милиардна част	ppb	отношението "разтворено вещество/разтвор" е равно на 10 ⁻⁹	не зависи от температурата

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i \quad (5.1)$$

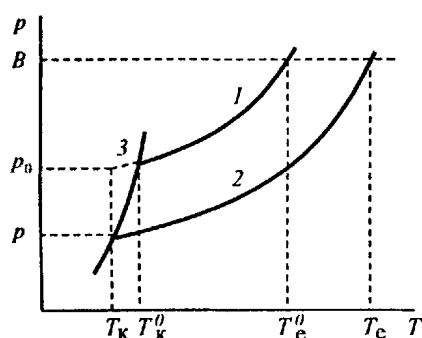
За силно разреден разтвор, съставен от разтворител и малкоразтворимо разтворено вещество, законът на Раул може да бъде приложен само към разтворителя:

$$(p^0 - p_i) / p_i^0 = x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \quad (5.2)$$

където p_i^0 – налягането на парите на чистия разтворител; p_i – налягането на парите на разтворителя над разтвора; x_2 – молна част на разтвореното вещество; n_2, n_1 – брой молове на разтвореното вещество и на разтворителя. От зависимост (5.2) се вижда, че относителното понижение на парното налягане на разтворителя над разтвора (по отношение на чистия разтворител) е пропорционално на молната част на разтвореното вещество.

Зависимостта на парното налягане на чистия разтворител (крива 1) и на разтвора (крива 2) от температурата, т. нар. изпарителна крива, е представена на фиг. 5.1. Пресечните точки на тези криви с крива 3, т. нар. сублимационна крива, дава температурата на кристализация на разтворителя (T_k^0) и на разтвора (T_k). (Зависимостта е в сила само когато не се образуват смесени кристали на разтворителя и разтвореното вещество.) Както се вижда от фигурата, понижението на температурата на кристализация на разтвора $\Delta T_k = T_k^0 - T_k$ и повишението на температурата на кипене на разтвора $\Delta T_e = T_e^0 - T_e$ е толкова по-силно, колкото по-силно е понижено парното му налягане (по-

отместена надолу е крива 2), т. е. колкото по-голямо е количеството на разтвореното вещество в него. Може да се



запише

$$\Delta T_K = E_K \cdot m = E_K \cdot x / M \quad (5.3)$$

$$\Delta T_e = E_e \cdot m = E_e \cdot x / M \quad (5.4)$$

където $m = x / M$ е молалната концентрация на разтвора; x - масата на разтвореното вещество в грамове за 1000 g разтворител; M - моларната маса на разтвореното вещество.

Фиг. 5.1. Зависимост на парното налягане на чист разтворител и на разтвор от температурата; за случая на фигурата разтворителят НЕ е вода

E_K се нарича криоскопска константа и представлява понижението на температурата на кристализация на разтворителя в разтвор, съдържащ един мол разтворено вещество в 1000 g разтворител. E_e се нарича ебулиоскопска константа и представлява повишението на температурата на кипене на разтворителя в разтвор, съдържащ един мол разтворено вещество в 1000 g разтворител. E_K и E_e не зависят от вида на разтвореното вещество. Те са величини, характерни за разтворителя и могат да се намерят като таблични данни.

Разтвори на електролити

Електролитите са вещества, чиито водни разтвори и стопилки провеждат електричен ток. Техните разтвори се наричат разтвори на електролити или (за краткост) само електролити. Техни представители са киселините, основите, солите, техните разтвори във вода (или в други разтворители) и стопилките им. Електропроводността им се обуславя от движението на положителни и отрицателни йони, получени при самоволното разпадане на молекулите на електролитите на йони (т. е. при дисоциацията им). Насоченото движение на йоните се предизвиква от приложено външно напрежение. Температурният коефициент на проводимостта им е положителен.

Разпадането на електролитите на йони се нарича *електролитна дисоциация*. Молекулите на електролитите се дисоциират на йони спонтанно при разтваряне на електролита в подходящ разтворител. Количествена оценка за склонността на електролита да се дисоциира е *степенна на електролитна дисоциация* α , която се представя с отношението:

$$\alpha = \text{брой дисоциирани молекули} / \text{общ брой молекули} \quad (5.5)$$

α е безразмерна величина и $0 < \alpha < 1$. В зависимост от големината на α електролитите се делят на силни ($\alpha \rightarrow 1$) и слаби ($\alpha \rightarrow 0$). Примери за силни електролити са: HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, NaCl, KCl, KOH, а за слаби - CH₃COOH, NH₄OH. Опитът е показал, че степенна на електролитна дисоциация не е постоянна величина, а зависи от концентрацията на разтвора. При намаляване на концентрацията α расте и при безкрайно разреждане (при силните електролити) достига 1.

Дисоциацията на слабите електролити е равновесен процес и се характеризира с равновесна константа, наречена дисоциационна константа. За електролит от вида KA, чиято дисоциация може да се представи $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$, дисоциационната константа се дава с израза:

$$K_D = ([K^+] \cdot [A^-]) / [KA] \quad (5.6)$$

където със средни скоби е отбелязана активността (концентрацията, при разреждени разтвори). **При постоянна температура K_D зависи от природата на електролита и на разтворителя и не зависи от концентрацията му.** Тъй като дисоциацията винаги е ендотермичен процес, повишаването на температурата води до нарастване на стойността на дисоциационната константа. По-силните електролити имат по-висока стойност на K_D .

За разреден разтвор на слаб бинерен електролит, връзката между K_D и α се представя чрез закона на Оствалд:

$$K_D = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha) \quad (5.7)$$

където C е концентрацията на разтвора.

От опитно определената стойност на K_D , могат да се изчислят основни термодинамични функции, характеризиращи електролитната дисоциация:

$$\Delta G_D^\circ = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_D \quad (5.8)$$

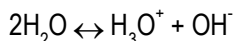
$$\Delta H_D^\circ = 2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg(K_{D,T2} / K_{D,T1}) / (T_2 - T_1) \quad (5.9)$$

$$\Delta S_D^\circ = (\Delta H_D^\circ - \Delta G_D^\circ) / T \quad (5.10)$$

където: ΔG_D° - стандартна свободна енергия; ΔH_D° - стандартна енталпия; ΔS_D° - стандартна ентропия; R - универсална газова константа; $K_{D,T2}$ и $K_{D,T1}$ - дисоциационни константи, определени при температури T_2 и T_1 .

Съгласно класическата теория на Арениус *киселините* са вещества, които във водни разтвори се дисоциират като дават само един вид катиони – водородни йони, а *основи* – веществата, при чиято дисоциация се отделят само един вид аниони – хидроксилни йони. Това просто и ясно определение е достатъчно само при разглеждане на дисоциацията във водни разтвори. То не отчита ролята на разтворителя. Като се вземат пред вид взаимодействията в разтворите, киселините могат да се определят като вещества, които при взаимодействието си с водата дават само един вид катиони – H_3O^+ . Дори в разширеният му вид, определението на Арениус за киселини и основи може да се използва само за водни разтвори.

Водата е слаб електролит и в малка степен се дисоциира по уравнението:



Дисоциационната константа, характеризираща дисоциацията на водата има вида:

$$K_d = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.11)$$

Като се има предвид, че дисоциацията е много слаба, може да се приеме $C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}_2\text{O}}^2 \approx 1 = \text{const}$. Тогава

$$K_d = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_w \quad (5.12)$$

се нарича *йонно произведение на водата*. За чиста вода при стандартни условия (25 °C, 101.3 kPa) е намерено $K_w = 1.10 \cdot 10^{-14}$. Следователно за неутрален воден разтвор² $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

Ако преобладават H^+ (т. е. $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$) водната среда е *кисела*. Ако в по-голямо количество са OH^- (т. е. $C_{\text{OH}^-} > 10^{-7}$, съответно $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$) средата е *алкална*. За да се елиминира неудобството от работа с много малките числени стойности, Сьоренсен въвежда величината *водороден експонент pH*:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} \quad (5.13)$$

Аналогично на pH за хидроксилните йони е въведена величината *pOH*:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} \quad (5.14)$$

За водни разтвори pH се представя като числен ред от 0 до 14 и при pH = 7 водният разтвор (средата) е *неутрален*, при pH < 7 - *кисел*, при pH > 7 - *алкален*.

Определенията за pH и pOH, дадени чрез концентрации могат да се използват само за разредени разтвори. При по-концентрирани разтвори трябва да се отчете взаимодействието между йоните им. Затова, по-общо pH се дефинира като отрицателен десетичен логаритъм от активността³ на хидроксониевите йони:

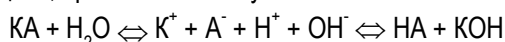
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (5.15)$$

съответно

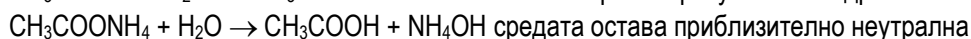
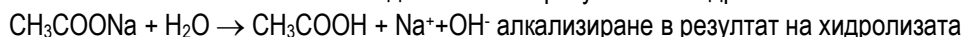
$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} \quad (5.15)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (5.17)$$

Теорията на Арениус обяснява *хидролизата* като взаимодействие на йоните на солта (електролит) и йоните на водата, при което се получават киселина и основа:



В резултат на хидролиза може да се промени pH на средата; в резултат на хидролиза на неутрални соли /безопасни за съхранение/ може да се променят свойствата им към корозионно-действащи спрямо съдовете за съхранение /особено при стоманени съдове и подкисляване на средата в резултат на хидролизата/. Примери за промяна на pH вследствие хидролиза.



При флотацията pH на флотационния пулп е от решаващо значение, тъй като в разтвора степента на йонизация, хидролизата на ПАВ и зарядът на минералната повърхност се определят от pH. Това от своя страна влияе върху

² Често за по-голямо удобство вместо с $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (хидроксониеви, т.е. хидратирани H^+ ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$)) се работи с C_{H^+}

³ Активността е величина, която се използва вместо концентрация в зависимости, изведени за идеални разтвори с цел използването им за коректно описване на реални разтвори. Най-често връзката между активност (a) и концентрация (C) се представя с израза $a = f \cdot C$, където f - коефициент на активност – отчита взаимодействията между частиците в реални разтвори. При разредени разтвори ($C \rightarrow 0$), ($f \rightarrow 1$) и вместо с a може да се работи с C.

възможността колекторът да се прикрепи към повърхността. Следователно, при различните йонизирани интерфейси твърдо / течност, рН може или да помогне или да попречи на адсорбцията на ПАВ, допринасяйки за по-голяма или по-малка селективност на флотацията.

Произведение на разтворимост – произведение от равновесните концентрации на катионите и анионите (на дадено малко разтворимо съединение), повдигнати на степени стехиометричните коефициенти на тези йони. Намира се в химични таблици. Когато произведението от аналитичните концентрации на катионите и анионите в даден разтвор, повдигнати на степени стехиометричните коефициенти на тези йони, е по-високо от произведението на разтворимост, се образува малко разтворимо съединение (утайка). Напр. $\text{PR}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = \text{C}_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \text{C}_{\text{OH}^{-2}}$

В система, в която съществува отклонение от равновесието, се наблюдават неравновесни явления, водещи до установяване на ново равновесно състояние. Такива са дифузията, конвекцията и миграцията.

Дифузията в разтвори на електролити е неравновесно явление, при което се извършва самоволен пренос на вещество от място с по-висока към място с по-ниска концентрация. Най-общо скоростта на дифузия нараства с повишаване на температурата. Всъщност преносът се дължи на по-високата стойност на химичния потенциал, при по-високата концентрация - виж зависимости (2.21) (2.29) и бележка 3 за връзката между активността и концентрацията.

Конвекцията в разтвори на електролити е неравновесно явление, при което се извършва насочено движение на течността от по-топлата към по-студената част на разтвора. Дължи се на различия в плътността на разтвора в резултат на нееднакви температури. Продължава до изравняване на температурите във всички точки на разтвора.

Когато във всички точки на разтвора електричният потенциал има различна стойност (т. е. налице е градиент на потенциала) се наблюдава миграция - процес на пренасяне на йони под действие на електричното поле в разтвора. При това разтворът провежда електричен ток. Количествена характеристика на електропроводимостта се дава с първия закон на Ом (Ohm):

$$I = U / R = (1 / R) \cdot U = G \cdot U ; R = (\rho \cdot L) / S \quad (5.18)$$

където I – токът, А; U – напрежението, V, в краищата на проводника (в случай на електролит - потенциалната разлика между двата електрода, потопени в електролита). Величината $G=1/R$ се нарича *проводимост*, измерва се в Сименси ($S \equiv \Omega^{-1}$); ρ - специфичното съпротивление, $\Omega \cdot \text{m}$; L – дължината, m; S – сечението на проводника, m^2 . G характеризира способността на даден проводник да провежда електричен ток и числено е равна на тока, протичащ през него, когато приложеното в краищата му напрежение е 1 V. Тъй като проводимостта е пропорционална на броя на йоните (токоносителите) и на тяхната скорост, тя по-подходяща величина за използване при електролитите.

Специфичната електропроводност χ се дефинира като величина реципрочна на специфичното съпротивление ($\chi = 1 / \rho$). Измерението ѝ е S/m. χ е електропроводността на куб от разтвора с ръб 1 m, когато между двете му страни е приложено напрежение 1 V. χ зависи от природата на електролита и разтворителя, концентрацията на разтвора и температурата (нараства с повишаване на температурата). Нарастването на χ с концентрацията (в началото на кривите – фиг. 5.2) се обяснява с повишаването на броя на токоносителите. Низходящият ход на кривата χ/C се дължи на намаление на скоростта на миграция на йоните към електродите. Това намаление се свързва с три фактора:

а) Появява на Кулонови сили на взаимодействие между йоните. Тези сили са по-големи при по-високи концентрации на електролита;

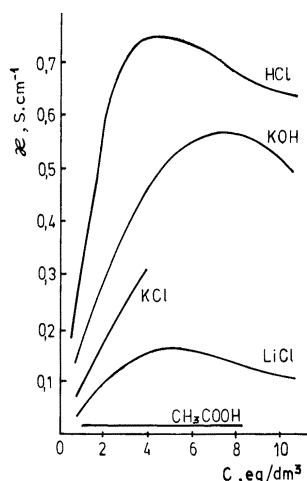
б) Повишен вискозитет на разтвора - по-висок при по-концентрирани разтвори;

в) Намаление на степента на електролитна дисоциация α (съответно на броя на токоносителите) с нарастването на концентрацията на разтвора.

Поради силната зависимост на χ от концентрацията и за да е възможно съпоставянето на електропроводността на различни електролити е въведена величината

$$\lambda = \chi / C \quad (5.19)$$

наречена молярна или еквивалентна електропроводност, в зависимост от това дали концентрацията C е изразена в брой молове или брой еквиваленти в единица обем. Физическият смисъл на λ е електропроводността на кубичен обем от разтвора, съдържащ един мол или един еквивалент от електролита, с дължина на ръба на куба равна на 1 m, когато между двете му страни е приложено напрежение 1 V. Измерението на λ е Sm^2/mol или Sm^2/eq .



Фиг. 5.2. Зависимост на специфичната електропроводимост на различни електролити от концентрацията на разтвора

Ако C е нормална или моларна концентрация, за λ се използва зависимостта:

$$\lambda = \chi / (C \cdot 1000) \quad (5.20)$$

където $C \cdot 1000$ е концентрацията на разтвора в eq/m^3 или mol/m^3 .

λ зависи от природата на електролита и разтворителя, концентрацията на разтвора и температурата (нараства с повишаване на температурата).

С понижаване на концентрацията на разтвора еквивалентната електропроводност се увеличава до достигане на гранична стойност, характерна за всеки електролит и наречена еквивалентна електропроводност при безкрайно разреждане λ_{∞} .

Тъй като χ и λ зависят от концентрацията на електролита, характерна константа за съпоставяне на електропроводността на различни разтвори е само λ_{∞} .

Влиянието на природата на разтворителя се проявява чрез вискозитета и диелектричната му константа. В сила е зависимостта на Валден-Пирсажевски:

$$\lambda_{\infty} \cdot \eta_0 = \text{const} \quad (5.21)$$

където η_0 е вискозитетът на разтворителя.

За еквивалентната електропроводност е в сила зависимостта

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (u^+ + u^-) = \alpha \cdot (U^+ + U^-) \quad (5.22)$$

където F – константа на Фарадей (96485 C/mol); u^+ и u^- – абсолютни подвижности, т. е. абсолютни скорости на движение на катионите и анионите съответно (скоростта на движение на йона при градиент на приложеното поле 1 V/m); $U^+ = F \cdot u^+$ и $U^- = F \cdot u^-$ – подвижности съответно на катиона и аниона. (За много разреждени разтвори на бинерни електролити, йонните подвижности съвпадат с моларните или еквивалентните електропроводности λ_{∞} при безкрайно разреждане на съответния йон.) При безкрайно разреден разтвор на бинерен електролит $\lambda = \lambda_{\infty}$ и $\alpha = 1$. Ако подвижностите при безкрайно разреждане означим с U_{∞}^+ и U_{∞}^- , то

$$\lambda_{\infty} = U_{\infty}^+ + U_{\infty}^- \quad (5.23)$$

съответно:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^- \quad (5.24)$$

Зависимост (5.24) е известна като закон за независимото движение на йоните.

При разреждени разтвори на слаби електролити $U_{\infty}^+ = U^+$ и $U_{\infty}^- = U^-$; следователно

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty} \quad (5.25)$$

За разреждени разтвори на силни електролити $U_{\infty}^+ \neq U^+$ и $U_{\infty}^- \neq U^-$ и $\alpha \neq 1$. При разтворите на силни електролити съотношението $\lambda / \lambda_{\infty}$ се нарича коэффициент на електропроводност f_{λ} .

$$f_{\lambda} = (U^+ + U^-) / (U_{\infty}^+ + U_{\infty}^-) \quad (5.26)$$

$f_{\lambda} < 1$ не поради непълна дисоциация на електролита, а поради влияние на силите на междуйонно взаимодействие.

За много разреждени разтвори на силни електролити зависимостта между λ и концентрацията на електролита се представя с израза:

$$\lambda_C = \lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{C} \quad (5.27)$$

където λ_C е електропроводността при концентрация C , A – константа, зависеща от температурата и природата на разтворителя.

За разреждени разтвори на слаби електролити зависимостта между λ и концентрацията на електролита се представя с израза:

$$\ln \lambda_C = \ln \lambda_{\infty} + \frac{1}{2} \ln K_D - \frac{1}{2} \ln C \quad (5.28)$$

При движението си под действие на външно електрично поле, йоните пренасят електричество. Понеже всеки вид йон се движи с характерна за него скорост, то различните видове йони пренасят различно количество електричество. Количеството електричество Q_i , пренесено от i -тия йон се представя с израза:

$$Q_i = k \cdot C_i \cdot z_i \cdot u_i \quad (5.29)$$

където C_i – концентрацията; z_i – валентността; u_i – абсолютната скорост на i -тия йон; k – коефициент на пропорционалност, съдържащ в себе си фактора време.

Общото количество електричество Q , протекло през разтвора на един електролит, е сума от количествата електричество, пренесени от всички видове йони:

$$Q = k \cdot \sum_i C_i \cdot z_i \cdot u_i \quad (5.30).$$

Отношението на количеството електричество пренесено от даден йон към общото количество електричество, преминало през разтвора на електролита, се нарича преносно число на този йон:

$$t_i = Q_i / Q = (C_i \cdot z_i \cdot u_i) / \sum C_i \cdot z_i \cdot u_i \quad (5.31).$$

За бинерен електролит:

$$\begin{aligned} t^+ &= (z^+ \cdot C^+ \cdot u^+) / (z^+ \cdot C^+ \cdot u^+ + z^- \cdot C^- \cdot u^-) \\ t^- &= (z^- \cdot C^- \cdot u^-) / (z^+ \cdot C^+ \cdot u^+ + z^- \cdot C^- \cdot u^-) \end{aligned} \quad (5.32)$$

където знаците “+” и “-” се отнасят съответно за катиона и аниона. Съгласно закона за електронеутралност, стойностите на $z^+ \cdot C^+$ и $z^- \cdot C^-$ са еднакви и следователно:

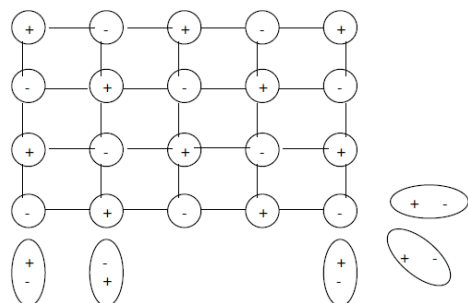
$$t^+ = u^+ / (u^+ + u^-) \quad \text{и} \quad t^- = u^- / (u^+ + u^-) \quad (5.33).$$

Като се има предвид връзката между абсолютните скорости на движение и подвижностите на йоните, за преносните числа може да се запише:

$$t^+ = U^+ / (U^+ + U^-) \quad \text{и} \quad t^- = U^- / (U^+ + U^-) \quad (5.34).$$

Взаимодействие на водата с твърдата повърхност. Взаимодействията между минерала и водата се характеризират с разтворимостта на минералите във вода, хидратацията на повърхността и т.н.

Повечето от кристалните решетки на минералите са изградени от йони или от силно поляризирани молекули и техните водни разтвори провеждат ток, т.е. те са електролити. Йоните непрекъснато трептят около възлите на кристалната решетка (които определят равновесното им положение). Тези йони образуват около себе си електрически полета. Във вътрешността на решетката полетата си взаимодействат и се компенсират. Част от



електрическото поле на всеки атом, намиращ се на повърхността на кристалната решетка, не е компенсирано. Затова попадането на такова вещество в среда на друго вещество (чиито молекули лесно се поляризират или притежават постоянен диполен момент) се наблюдава взаимодействие между повърхностните йони на кристала и диполите на средата.

Фиг. 5.3. Схема на действието на водните молекули върху йоните на кристалната решетка.

На фиг. 5.3 е показано, че се наблюдава определено ориентиране на диполите спрямо йоните на кристала. При приближаването на дипола на разтворителя до повърхността на кристала възникват йон-диполни взаимодействия. Това действие нарушава равновесието на силите, задържащи йоните в кристалната решетка до такава степен, че се създават условия за преминаване на част от йоните в разтвора, т.е. наблюдаваме разтваряне на веществото. Получените йони влизат в контакт с молекулите на разтворителя, които образуват около него солватна (при разтворител вода - хидратна) обвивка. Тази обвивка пречи за обратното присъединяване на йона към изходната повърхност или за образуването на нова кристална форма. С увеличаване концентрацията на йоните в разтвора, разтварянето намалява и нараства броят на контактите между йоните и неразтворените частици. Това означава, че се появява възможност за образуването на нови съединения, близки по състав до изходните.

Скоростта на разтварянето на кристалното съединение е най-голяма в началния момент на контакта му с разтворителя. При определени условия скоростта на разтваряне се изравнява със скоростта на кристализация. В този случай съединението престава да се разтваря и се постига динамично равновесие на системата, характеризирано с т.нар. равновесни концентрации. При установено равновесие и постоянни външни условия, концентрацията на йони в разтвора се определя от произведението на разтворимост на съответното съединение. Различните съединения на един и същ елемент имат различна енергия на кристалната решетка и съответно - различни произведения на разтворимост.

Разтворимостта на природните минерали е по-малка от тази на подобните химични съединения. Обикновено разтварянето не е много бърз процес. При флотацията концентрацията на разтворените йони /от минералите/ е почти равна на концентрацията на флотационните реагенти. Затова във флотационната практика се говори за йонно – молекулен състав на пулпа и свързаната с това йонна сила⁴ на разтворите, която обуславя активността на отделните йони чрез влиянието ѝ върху коефициента на активност

Факторите, които влияят на разтварянето на твърдото вещество в разтворителя са:

I. Строеж, заряд и размер на йоните, които изграждат кристалната решетка на минералите, т.е. енергията на тази решетка – вътрешен фактор.

II. Диполен момент и поляризация на молекулите на разтворителя, т.е. диелектрична проникваемост на средата (разтворителя) – външен фактор. Водата е един от най-добрите разтворители и има висока диелектрична константа – 78, следователно, ако внесем разтворимо вещество във водата, силите на връзките между йоните му намаляват около 80 пъти.

III. Други външни условия – температура, характер на движението на потока, концентрация на йони в разтвора и др.

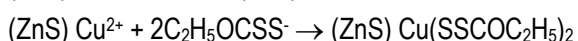
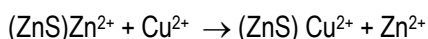
Флотационни реагенти-електролити са основно модификаторите - активатори, депресори, регулатори на pH, реагенти въздействащи на шлама.

Активаторите (реагенти, които създават условия за увеличаване на адсорбцията на събирателя върху минералната повърхност, най-често чрез изменение на химическия ѝ състав) са предимно неорганични електролити, като киселини, основи, соли на неорганичните и органичните киселини.

Могат да изменят флотационната активност на събирателите, като увеличат дисоциацията им на йони или предотвратят свързването им в слабо активни съединения. Електролити - активатори са солите на тежките метали, като най-често се използва медният сулфат (син камък) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Във вода се разтварят и се дисоциират на медни катиони и сулфатни аниони:

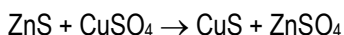


Действието на тези соли, като активатори, се дължи на замяната на катионите във вътрешната част на двойния електричен слой на минералната повърхност (образуващи лесно разтворимо съединение със събирателя) с катиони, които образуват със събирателя по-трудно разтворимо съединение. Например при подаването на син камък в алкален или неутрален пулп, флотационната активност на сфалерита, след контакт от няколко минути, силно нараства. Във вътрешната част на двойния електричен слой, на мястото на цинковите катиони, проникват близките им по размери медни катиони (медният сулфид е по-трудно разтворим от цинковия сулфид), които адсорбират етилов ксантогенат и минералната повърхност се хидрофобизира:



Медните катиони активират флотацията на сфалерит (ZnS) и по-слабо флотацията на пирит (FeS_2), арсенопирит (FeAsS) и някои златосъдържащи минерали. Разходът на меден сулфат е около 200 – 700 g/t, подаван в пулпа като 5 – 10 % разтвор. Увеличеният разход на активатор се обяснява с примеси на желязо в пулпа, поради износване и корозия на облицовките на трошачките и мелниците, както и на топките в мелниците. Между железните атоми и медните катиони протича окси-редукционен процес и образуваната метална мед се отлага върху железните частици.

В природни условия (още в находището) сфалеритът може да бъде подложен на продължителното действие на меден сулфат, образуван при окисляването на медните сулфиди, и да флотира, като меден минерал – ковелин (CuS), който се образува на повърхността му:



Активиращо действие имат и други соли - електролити: живачен сулфат (HgSO_4) – за сфалерит, никелов сулфат (NiSO_4) – за медни сулфиди.

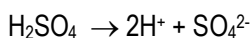
Металните катиони се проявяват като активатори и по друг начин. Те свързват някои аниони, които при по-голям излишък, могат да се адсорбират върху минералната повърхност и да пречат на адсорбцията на анионите на събирателя. Например сулфидните аниони, когато са в излишък, пречат на адсорбцията на ксантогенат върху

⁴ Йонната сила μ се представя с израза $\mu = 1/2 \sum_i c_i z_i^2$, където C_i - моларната концентрация на всеки йон, z_i - зарядът на йона

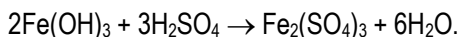
галенит. Добавянето на железни катиони в пулпа отстранява серните аниони чрез формирането на малко разтворимо съединение (утайка) от железен сулфид. Същото действие имат разтворимите оловни и медни соли.

При флотация с катионни събиратели, металните катиони пречат на адсорбцията на катионите на събирателя и могат да се проявят като депресори.

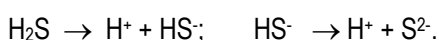
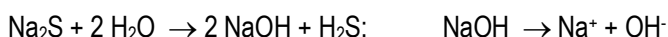
Сярната киселина (H_2SO_4) се разтваря във вода и се дисоциира на водородни катиони и сулфатни аниони:



Сярната киселина е активатор при флотацията на пирита (FeS_2). В основна среда пиритът не флотира. Повърхността му адсорбира хидроксилни аниони и се покрива с ципа от железен хидроксид, която е хидрофилна. Сярната киселина разтваря хидроксидната ципа. Новооткритата сулфидна повърхност адсорбира събирател и пиритът флотира:



Натриевият сулфид ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) е сол на силна основа и слаба киселина и при разтваряне във вода се хидролизира:



Натриевата основа се дисоциира практически напълно, но сероводородът и хидрогенсулфидният анион се дисоциират слабо. Разтворът на натриевия сулфид има основна реакция. Използването на този реагент във флотацията означава, че в пулпа върху минералните частици ще действат хидроксилни (OH^-), хидрогенсулфидни (HS^-) и сулфидни (S^{2-}) аниони.

Реагентите – депресори създават условия за намаляване на адсорбцията на събирателя върху минералната повърхност, като най-общо увеличават омокрянето и намаляват флотируемостта на минералните частици. Те изменят химичния състав на минералните повърхности, но могат да изменят и флотационната активност на събирателите, като намаляват дисоциацията им на йони или ги свързват в малко активни съединения. Депресорите действат противоположно на активаторите. Те са главно неорганични вещества – електролити. Действието им се описва с няколко механизма:

I Механизъм на действие – адсорбираните върху минералната повърхност йони на събирателя, напълно се разтварят от депресора, т.е. частицата не може да флотира;

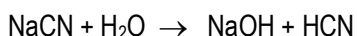
II Механизъм на действие – йоните на депресора, изместват напълно образувалото се съединение от събирателя на повърхността. На негово място се образува ново трудноразтворимо съединение, което е с хидрофилни свойства и пречи на частицата да флотира.

III Механизъм на действие – без да се изместват образувалите се съединения на събирателя, върху повърхността на минерала се образуват допълнително нови хидрофилни съединения, които депресират минерала.

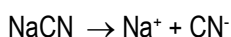
IV Механизъм на действие – върху минералната повърхност прилепват финодисперсни хидрофилни органични или неорганични утайки, продукт от разнообразни реакции в пулпа или добавяни, като самостоятелна фаза в процеса.

Като реагенти-депресори се използват следните соли-електролити: цианиди, хромати, цинков сулфат, натриев сулфит.

Цианидите са соли на циановодородната (синилната) киселина. Във флотационната практика намират приложение натриевият (NaCN), калиевият (KCN) и смес от калциевия ($\text{Ca}(\text{CN})_2$) и натриевия цианид. Цианидите във вода се разтварят и се хидролизират:

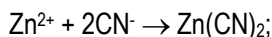


В кисела среда отделянето на циановодорода се ускорява. За избягване на хидролизата (циановодородът е силно отровен) се създава основна среда /рН трябва да е над 9.5!/, с което се намалява и разходът на сравнително скъпите цианиди. Цианидите се дисоциират на метални катиони и цианидни аниони:

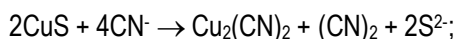


Цианидите депресират лесно минералите на желязото, златото, никела, цинка, а при по-голям разход – и минералите на медта, кадмия, живака. Те не депресират минералите на оловото, бисмута, калая, арсена. Цианидите депресират съдържащите злато минерали, но тъй като разтварят златото, не се използват, като техни депресори. Редът на депресиране на минералите съответства на разтворимостта на ксантогенатите на тежките метали, влизащи в състава им в цианидни разтвори.

В присъствие на цианиди, събирателят – ксантогенат не може да се адсорбира върху повърхността на сфалерита, тъй като образувателите се цинкови ксантогенати се разтварят в цианиди. Оловните етилксантогенати не се разтварят в цианидни разтвори и събирателят – ксантогенат може да флотира галенита. На това се основава разделянето на оловните от цинковите минерали и от пирита. Медните етилксантогенати се разтварят в по-концентрирани разтвори на цианиди, т.е. за депресиране на медните сулфиди е необходим по-голям разход на цианиди, което прави възможно разделянето им от цинковите минерали и пирита, от една страна, и на галенита – от друга. Цианидните аниони взаимодействат с катионите на тежките метали и образуват комплексни йони. Образоването на комплексни йони е резултат на взаимодействието между излишъка от цианидни аниони и първоначално образувания цианид на тежкия метал. Например:



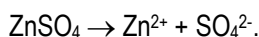
Цианидите на тежките метали са по-трудно разтворими от съответните ксантогенати и свързват металните катиони в трайни съединения (с което се пречи на адсорбцията на събирателя) или в разтворими комплекси (с което се намалява концентрацията на металните катиони до повърхността на минерала и в обема на разтвора). Във втория случай се усилва разтварянето на минералите и разрушаването на повърхностните слоеве, с които се отслюява и събирателя. Цианидите депресират и активирания от медни катиони сфалерит, като разтварят ципата от меден сулфид и очистват повърхността на сфалерита:



Медните катиони са свързани в комплексни йони и не могат да активират отново повърхността на минерала.

Цианидите са силни отрови и се използват във вид на разреждени разтвори – 1 – 2, най-много 5 %.

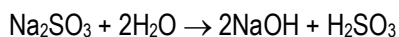
Цинковият сулфат ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) е безцветно кристално вещество, във вода се разтваря и се дисоциира на йони:



Цинковият сулфат е депресор за сфалерита при селективна флотация на оловно – цинкови руди в присъствие на хидроксилни йони, т.е. в основна среда. Депресирането на сфалерита се дължи на образуването на цинков хидроксид $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, който се утаява върху минералната повърхност и я прави хидрофилна. Здравината на хидратните слоеве около минералните частици се повишава и закрепването на събирателя се затруднява. Цинковият хидроксид е с колоидни размери на частиците, адсорбира медните йони от пулпа и сфалеритът не може да се активира.

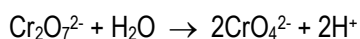
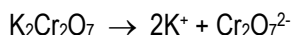
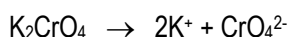
Цинковият сулфат се използва и заедно с цианиди, като усилва депресиращото им действие. Образуваният цинков цианид е трудно разтворим, утаява се върху повърхността на минералните частици, заздравява хидратните слоеве и пречи на адсорбцията на събирателя.

Натриевият сулфит ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) е безцветно кристално вещество, разтворим във вода, като хидролизира:



В кисела среда хидролизата е по-пълна, образуваната сериста киселина е в по-голямо количество и депресирането е по-пълно. Натриевият сулфит е депресор за сфалерита при разделянето на оловно – цинкови руди и може да се използва вместо цианиди за цинкови минерали, които не съдържат желязо.

Алкалните хромати (напр. K_2CrO_4) и бихромати (напр. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) са разтворими във вода. Във воден разтвор образуват хроматни аниони, които депресират галенита и пирита:

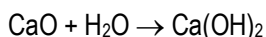


В основна среда бихроматите действат като хромати. Хроматните йони се адсорбират на минералните повърхности на отделни участъци, независимо от ксантогенатните аниони, като допринасят за хидратиране на сулфидната повърхност до степен, достатъчна да пречи на закрепването на минералните частици към въздушните мехурчета.

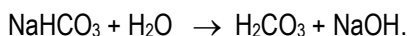
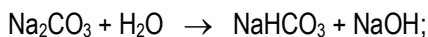
Реагентите – регулатори се използват за създаване на оптимална среда в пулпа за флотация на даден минерал. Тези вещества не изменят състоянието на граничните повърхности на фазите в пулпа, но влияят върху действието на другите видове реагенти. Според предназначението си, регулаторите биват: регулатори на pH на пулпа; регулатори на йонния състав на пулпа; регулатори на шламовете в пулпа. Регулаторите на pH (и на Eh) са електролити. За

създаване на алкална (основна) среда в пулпа се използват вар, сода, натриева основа и др., а за създаване на кисела среда – сярна киселина, солна киселина и т.н.

Негасената вар CaO взаимодейства енергично с водата при разтваряне и с влагата от въздуха, като образува калциева основа:



Содата ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) се разтваря във вода и се хидролизира:

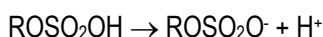


Разтворът на содата има основен характер. В големи количества, тя депресираща пирита.

Сярна и солна киселина във воден разтвор се дисоциират на водородни катиони и киселинни аниони. Когато средата е основна, съдържащите се в нея хидроксилни аниони се свързват с водородните катиони (от прибавената киселина) и образуват вода, която е слаб електролит. По този начин основността на средата се намалява и при излишък на водородни катиони става кисела ($\text{pH} < 7$).

Регулаторите изменят концентрацията на водородните и хидроксилните йони, с което влияят и на флотационната способност на минералите. Получените след разтваряне, дисоциация, хидролиза йони могат да се закрепват непосредствено на минералната повърхност и да изменят състоянието на хидратните слоеве. Тяхната адсорбция не само пречи на адсорбцията на събирателите, но дори може да предизвика десорбцията им.

Алкилсулфатите (анионни оксихидрилни събиратели) са гъсти течности, лесноразтворими във вода. Дисоциират се на водородни катиони и алкилсулфатни аниони:



С алкални основи те дават соли – алкални алкилсулфати:

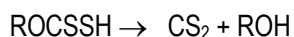


Алкилсулфатите намират приложение при флотацията на окисни минерали на алкалоземните и на някои редки метали (барит, шеелит, циркон и др.), а също и на флуорита и др. Те не са чувствителни към твърда вода. Подходящи са като реагенти – емулгатори, осигуряващи равномерно разпределение в пулпа на други събиратели.

Ксантогенатите са соли на ксантогеновите киселини. При замяна на два кислородни атома във въглената киселина със сяра се образува дитиовъглена киселина, кисели естери на която са ксантогеновите киселини.

Въглеводородният радикал в тях е етилов ($-\text{C}_2\text{H}_5$), пропилов ($-\text{C}_3\text{H}_7$) и по-често изопропилов [$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], бутилов ($-\text{C}_4\text{H}_9$) или амилов ($-\text{C}_5\text{H}_{11}$). Металът обикновено е калий и по-рядко натрий. Ксантогенатите са кристални вещества, с бял до светложълт цвят. Имат неприятна миризма, която се дължи на примеси. Разтворимостта им във вода зависи от дължината на въглеводородната верига и от метала, влизащ в състава на молекулата им. Алкалните ксантогенати се разтварят във вода и могат да се дозират точно, като се разпределят равномерно в пулпа. Алкалоземните ксантогенати също се разтварят добре във вода, докато ксантогенатите на тежките метали (мед, олово, живак, сребро и др.) са практически неразтворими. Разтворимостта на солите на ксантогеновата киселина намалява в реда: $\text{Na} \ll \text{Ca-Mg} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Ni} \ll \text{Cd-Pb-Hg}$. С увеличаване дължината на въглеводородния радикал, разтворимостта на ксантогенатите във вода намалява.

Ксантогеновата киселина е нетрайна и бързо се разлага на серовъглерод и алкохол:



Разлагането на ксантогенатите се ускорява с повишаване на температурата и концентрацията им. Голямо влияние върху трайността на водните разтвори на ксантогенатите оказва pH на средата. С увеличаване концентрацията на водородните катиони (т.е. намаляване на pH, нарастване на киселинността), нараства скоростта на хидролизата на ксантогенатите, а от там и разлагането на ксантогеновата киселина до серовъглерод и алкохол. Най-бързо разлагане на ксантогенатите се наблюдава при $\text{pH} < 5$. В неутрална и основна среда водните разтвори на ксантогенатите са трайни. Затова при употреба на ксантогенати във флотацията, pH на пулпа се поддържа в границите от 7 до 10.

При някои минерали флотацията с ксантогенат в основна среда се затруднява (напр. при пирита). Понижената флотируемост на пирита се дължи на адсорбцията на хидроксилни групи върху минералната повърхност, което пречи на закрепването на ксантогенатните аниони.

При окисляване на ксантогенатите се образуват диксантогениди, които са жълти маслообразни течности и са добри събиратели за самородната мед и медните сулфиди.

Ксантогенатите се използват при флотация на сулфидни минерали, благородни метали и самородна мед. Могат да се прилагат успешно и за флотация, след сулфидизация на окисни солеобразни минерали на тежките метали (карбонати, сулфати и др.). По-слабо е действието на ксантогенатите, при флотация на сфалерит (ZnS). С тях не се флотират окиси, силикати, алумосиликати и алкалоземни солеобразни минерали. Средният разход на ксантогенат при флотацията е от 50 до 100 g/t руда.

Техническите ксантогенати съдържат разнообразни примеси, образувани поради странични реакции при получаването им и поради съдържание на примеси още в суровините за тяхното получаване. Съдържанието на чист ксантогенат в техническите калиеви ксантогенати е около 85 – 95 %.

Във воден разтвор ксантогенатите **се дисоциират** на метални катиони и ксантогенатни аниони. Енергията на свързване на ксантогенатния анион с катионите на тежките метали (олово, мед, желязо, никел и др.) е голяма. Образуваните химични съединения са малко разтворими и са здраво свързани с кристалната решетка на минералите (повърхностни съединения), в чийто състав влизат посочените катиони. Образуваното повърхностно съединение, ориентирано с въглеводородните радикали към водата, се хидратира слабо. Това рязко намалява времето на контакт на минералната частица и въздушното мехурче, което е необходимо за закрепване на частицата върху мехурчето, т.е. скоростта на закрепване се увеличава. Във връзка с нарастването на ъгъла на омокряне при хидрофобизацията на минералната повърхност расте и силата на закрепване на минералната частица към въздушното мехурче. За катионите на алкалните и алкалоземните метали, енергията на свързване с ксантогенатните аниони е незначителна. Образуваните химични съединения са разтворими във вода и не се закрепват трайно върху минералните повърхности, съдържащи подобни катиони. Затова ксантогенатите са подходящи събиратели за минерали на тежките метали. Подобно е действието на алкалните соли олеиновата киселина (напр. натриев олеат $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$) при флотацията (напр. на барит). Съществува мнение за закрепване на събирателите не само под формата на едномолекулен слой, непосредствено на повърхността на минерала, но и в дифузната част на двойния електричен слой, образуван на граничната повърхност минерал / вода.

ТЕМА 6. ТЕЧНИ НЕЕЛЕКТРОЛИТИ – ФЛОТАЦИОННИ РЕАГЕНТИ. КОЕФИЦИЕНТ НА РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ, ЕКСТРАКЦИЯ. ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЕКСТРАКЦИЯТА ПРИ ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕТАЛИ

Неелектролитите са съединения, които не се дисоциират на йони.

Течни неелектролити – флотационни реагенти

Техни представители са основно някои от **събирателите (колекторите)** – и по-точно **аполярните събиратели** (въглеводородни масла). Събирателите са органични съединения, които се концентрират на граничната повърхност "минерал/вода". Те намаляват здравината на хидратните слоеве, обкръжаващи минералните частици, и ги хидрофобизират, като увеличават скоростта и здравината на прилепване на частиците на флотируемите минерали към въздушните мехурчета.

Меркаптаните (тиоалкохоли и тиофеноли) имат обща формула RSH , където R е алкилов радикал за тиакоалкохолите и арилов радикал за тиофенолите (напр. C_2H_5SH – етилмеркаптан или тиоетанол, C_4H_9SH – бутилмеркаптан или тиобутанол, C_6H_5SH – тиофенол и т.н.). Тиоетанолите и тиофенолите са безцветни леснолетливи течности (повисшите са твърди вещества) с неприятна миризма. Тиакоалкохолите са течности - отровни и слабо разтворими във вода. Разтварят се в разредени разтвори на алкални основи, като образуват тиакоалкохолати, а тиофенолите – тиофенолати. Използването на тиакоалкохолите и тиофенолите, като събиратели при флотацията, е възможно поради свойството им да заместват водорода си с метални катиони от кристалната решетка на минералите. Намират приложение при флотацията на сулфидните руди, а също и за окисните медни минерали. Приложението им се ограничава от неприятната им миризма.

Таловото масло съдържа мастни (олеинова, линолова, палмитинова, стеаринова) и смолни киселини (в по-малки количества). Получава се при производство на целулоза. Таловото масло се използва при флотация на нерудни полезни изкопаеми.

Нафтенени киселини се съдържат в някои земни масла и се извличат, чрез обработката им с разредени разтвори на алкални основи и последващо окисление. Получава смес от свободни нафтенени киселини, наречена "асидол". Тези реагенти могат да се използват при ниски температури, дори под $10^{\circ}C$ и не са така чувствителни към твърдата вода, както олеиновата киселина и натриевия олеат.

Продукти на земното масло - нефт и катрани - аполярни събиратели

Това са продукти от дестилацията на земното масло и катраните (главно каменовъглен катран) - малко разтворими във вода, аполярни течности, съставени главно от въглеводороди. Те имат сложен и непостоянен състав. Наред с въглеводородите (наситени, ненаситени, циклопарафини, ароматни въглеводороди) в тях се съдържат карбонови киселини, нафтенени киселини, оксикиселини, серни и азотни съединения и др., които имат хетерополярна строеж.

От нефтопродуктите (бензин, петрол, газьол, мазут) във флотационната практика се използва петролът (дестилат от 150 до $300^{\circ}C$). Той е безцветна или слабо жълтеникава течност, с характерна миризма. Непречистен, той е по-активен събирател. Притежава и пенообразуващи свойства. Освен въглеводороди, петролът съдържа и малко нафтенени киселини. По-добри резултати се получават при използването му с други реагенти пенообразуватели или като се подава в пулпа $2 - 3$ минути след друг събирател. Качествата на петрола, като събирател, се подобряват след окисляване или сулфуриране. Окисляването на петрола се извършва с горещ въздух и катализатори, при което въглеводородите се окисляват до карбонови киселини. Затова окисленият петрол може да се използва и като заместител на олеинова киселина. Сулфурирането на петрола се извършва с концентрирана сярна киселина или серен триоксид, при което се образуват сулфокиселини. Те са хетерополярни вещества и повишават флотационната активност на петрола. Средният разход на петрол е от 500 до $1000 - 1200$ g/t.

Друг използван нефтопродукт е соларовото масло - високотемпературна фракция на нефта (над $300^{\circ}C$), съдържаща тежки въглеводороди. Използва се при флотацията на въглищата.

Каменовъгленият (коксеният) катран се получава при нагряване на черни и каменни въглища до $1000 - 1100^{\circ}C$ без достъп на въздух и охлаждане на получените летливи вещества. Той е тъмно кафява до черна маслообразна течност, с неприятна миризма. По-тежък е от водата (плътност $1.05 - 1.25$). Той е сложна смес и съдържа над 300 органични съединения, главно ароматни. Чрез фракционна дестилация от него се получават маслени събиратели.

Лекото масло (фракция до $180^{\circ}C$) съдържа бензол, толуол, ксилоли и др. Използва се за лесно флотиращи минерали.

Средното (карболовото) масло (фракция до $230^{\circ}C$) съдържа фенол, крезол, нафталин и др.

Леко – средно масло е общата фракция до 230 °C. Използва се за флотация на въглища (самостоятелно или в смес със соларово масло, петрол и др.) Разходът му е от 500 до 2000 g/t.

Тежкото (креозотовото) масло (фракция до 270 °C) съдържа нафталин и неговите хомолози, феноли и др. При охлаждане от него се отделят твърди вещества, което намалява резултатите от действието му.

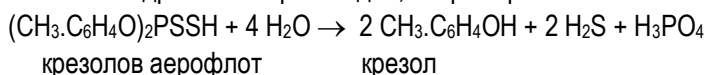
Антраценовото масло (фракция до 340 °C) съдържа антрацен (въглеродород с три бензолни ядра), нафталин, феноли и др. Може да се използва, като заместител на ксантогената. То е евтино и по-достъпно.

Маслените събиратели имат и пенообразуващи свойства. Отпадъчните води от коксохимическите заводи съдържат флотационно-активни съединения и се използват при флотацията на някои въглища.

Дървесно-смолните масла са продукт от дестилацията на катраните, получени при суха дестилация на дърва (бор, бук, бреза и т.н.). Представяват тъмно оцветени течности, с катранена миризма и голям вискозитет. Съдържат ароматни и мастни хидроксилни производни (фенол, крезол, ксиленол и алкохоли), ароматни органични киселини, алдехиди, кетони и др. Произвеждат се като леко флотационно масло (плътност 0.95 – 1), което съдържа до 15 % феноли и тежко флотационно масло (плътност 1.04 – 1.11) със съдържание на феноли над 40%. Съдържащите се в тях въглеродороди трудно се емулгират и попадат в пяната, като затрудняват пречистването на пенните продукти, поради създаването на трайна пяна. Използват се при ограничена аерация на пулпа, за да се избегне разрушаването на въздушните мехурчета и деминерализацията на пяната.

Аполярните събиратели намират приложение при флотацията на минерали с достатъчна естествена хидрофобност (въглища, самородна сяра, графит, молибденит и др.), както и на хидрофобни минерали, с по-голяма едрина на разкриване.

Други течни неелектролити са анионните сулфхидрилни събиратели – с основен представител дитиофосфатите (аерофлотите). Дитиофосфатите са естери на дитиофосфорната киселина, на която два кислородни атома са заместени със сяра [(RO)₂PSSH], а R е алкилов или арилов радикал. Когато R е алкилов радикал, вместо свободни киселини (течни аерофлоти) се използват техните натриеви, калиеви или амониеви соли (сухи аерофлоти). От течните аерофлоти най-често използваният в практиката е крезоловият аерофлот. По-рядко се прилагат ксиленоловият и етиловият аерофлот. Крезоловият аерофлот е известен под различни номера (№ 15, 25, 31 и т.н.), показващи съдържанието, в тегловни проценти, на двуфосфорния петосулфид спрямо крезол. Крезоловите аерофлоти с по-голямо съдържание на двуфосфорен петосулфид са по-силни събиратели. При аерофлотите с по-малки номера, съдържанието на свободен крезол е по-голямо. Тези събиратели проявяват и пенообразуващи свойства. Течните аерофлоти са тъмно оцветени масловидни течности, с неприятна миризма. Имат по-малка разтворимост във вода от сухите аерофлоти. При хидролизата им се отделят сероводород, фосфорна киселина и съответното хидроксилно производно, например:



Отделената фосфорна киселина ускорява разлагането на аерофлота. Това понякога налага неутрализация на разтворените дитиофосфати с амониак или разрежена (5 %) натриева основа. Отделянето на вредния сероводород изисква отварянето на съдовете с аерофлот да става с маска и при добра вентилация на помещението. При стоене, течните аерофлоти отделят утайка (дължаща се на окисляване). Това не пречи при използването им. Те притежават сравнително силно корозионно действие спрямо медта, а по-слабо – спрямо чугуна и стоманата.

Екстракция

Екстракцията е процес на извличане на веществото, в частност на съединения на металите, от воден разтвор в течна органична фаза, която не се смесва с водата. Извличаният метал, под формата на разтворено съединение се разпределя между две несмесващи се течности: воден разтвор, който отначало съдържа ценен елемент и органична течност (екстрагент), която представлява съединение, неразтворимо във вода, разтворено в органични разтворители. (виж също фиг. 3.1.) При процеса на екстракция двете течни фази се размесват и ценният компонент, разтворен във водната фаза се преразпределя между двете течности, т.е. част от него преминава (екстрахира се) в органичната течност. При покой, органичната фаза се отделя (най-често изплува) и отнема със себе си (от водния разтвор) част от разтвореното вещество до достигане на равновесно състояние. Органичната фаза, с разтворения в нея ценен компонент се нарича екстракт. Във водната среда остават примесите и част от неизвлечения разтворен компонент. Тази система се нарича рафинат.

Отделената органична фаза - екстрактът се смесва с водни разтвори на киселини, соли или основи, при което разтвореното в екстракта съединение, се преразпределя в двете несмесващи се течности, чрез разбъркване, т.е.

наблюдава се извличане на екстрахирувания метал от органичната фаза във воден разтвор - т. нар. реекстракция. При нея екстрагентът обединява на полезен компонент, а водната фаза се обогатява и се нарича реекстракт. Органичната фаза се връща в цикъла на екстракцията.

Процесите на екстракция и реекстракция се повтарят, докато разтвореното във водата вещество се извлече в краен продукт. Екстрагентът след екстракция се регенерира чрез реекстракция и се използва многократно.

За да се изясни процесът е необходимо да се въведат някои термини.

Екстрагент - това е органично вещество, образуващо с извличания метал комплекс или сол, способни да се разтворят в органичната фаза. Като екстрагенти могат да се използват органични киселини (напр. карбонови R-COOH), спирти (-OH), етери (ROR), кетони (RCO-R), амини (първични RNH₂, вторични R₂NH, третични R₃N) и др.

Разредител - това е органично течно вещество, служещо за разтворител на екстрагента. Най-разпространените разредители са керосин, ксилол и др. В случай на екстракция с амини, за разредител обикновено служи керосин с оксалов спирт. Благодарение на използването на разредителя може да се използват твърди екстрагенти или да се подобрят физичните характеристики на течните екстрагенти (вискозитет, плътност). Разтворителите в по-голямата си част не взаимодействат химично с извличания метал (от тук най-често използваният термин „инертен разтворител“), като по същество не влияят върху показателите на екстракцията (избирателност, коефициент на разпределение и др.)

Екстракт и рафинат - това са съответно органичната фаза и водната фаза след екстракцията.

Реекстракт - водната фаза, получена след реекстракция, т.е. след извличането на метала от екстракта във воден разтвор.

Екстрагентът трябва да притежава екстракционна способност и селективност по отношение на извлекаемия метал, малка разтворимост във вода, водни разтвори и основи (високата разтворимост води до значителни загуби на екстрагент). Важно условие се явява лекотата на регенерация на екстрагента с възвръщането му в цикъла на екстракция и устойчивостта му във водните разтвори (екстрагентът не трябва да се хидролизира, окислява или редуцира от компонентите на разтвора). За най-добро разделяне на фазите след тяхното смесване е необходимо екстрагентът (ако се използва без разредител) да има нисък вискозитет и да се отличава от водната фаза по плътност.

Основните количествени характеристики на екстракционния процес са: коефициент на разпределение на елемента D, константа на разпределение на съединението K_d, коефициент на разделяне (или фактор на разделяне) β, степен на извличане E.

Коефициент на разпределение D

Това е отношение на общата (аналитична) концентрация на извличания се елемент в органичната и водна фази при установяване на равновесие:

$$D = \frac{\sum C_{\text{орг.}}}{\sum C_{\text{водн.}}} = \frac{C_{1(\text{орг.})} + C_{2(\text{орг.})} + C_{3(\text{орг.})} + \dots + C_{i(\text{орг.})}}{C_{1(\text{водн.})} + C_{2(\text{водн.})} + C_{3(\text{водн.})} + \dots + C_{i(\text{водн.})}} \quad (6.1)$$

където C₁, C₂, ... C_i – концентрация на елемента в различните му химични форми в органичната и водна фази. Индекс „орг.“ означава органична фаза, а индекс „водн.“ – водна фаза.

В частния случай, когато съединението на екстрахирувания елемент има еднакъв състав в органичната фаза и водна фаза, изразът се опростява:

$$D = K_d = C_{\text{орг.}} / C_{\text{водн.}} \quad (6.2)$$

По такъв начин, K_d е частен случай на D; K_d изразява известният закон на разпределение на Нернст.

При постоянна температура и налягане условието за равновесие е равенството на химичните потенциали на разпределяемото вещество в двете фази:

$$\mu_{\text{водн.}} = \mu_{\text{орг.}} \text{ или } \mu_{\text{водн.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{водн.}} = \mu_{\text{орг.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{орг.}} \quad (6.3)$$

където μ_{водн.}⁰ и μ_{орг.}⁰ са стандартни химични потенциали във водна и органична фаза; a_{водн.} и a_{орг.} – активност на съединенията във водна и органичната фаза. За разредени разтвори може да се приеме, че коефициентите на активност са равни, т.е. γ_{водн.} = γ_{орг.} = 1. В този случай коефициентът на разпределение не зависи от концентрацията.

Доколкото в по-голямата си част γ_{водн.} ≠ γ_{орг.} ≠ 1, коефициентът на разпределение не е константа и зависи от концентрацията на елемента, йонния състав на разтвора, концентрацията на солите в разтвора, температурата, киселинността. Затова привежданите в литературата стойности на коефициентите на разпределение имат реална практическа стойност **само** в този случай, когато са указани всички условия на екстракцията (концентрация на

елемента във водна фаза и съдържанието на другите компоненти в нея, състава на органичната фаза и др.). Колкото стойността на K_d за даден екстрагент е по-голяма, толкова по-активен е той при извличането на даден елемент / метал. Обикновено минималната стойност на K_d е 0.3 -0.5, а максималната варира от 1 до 1000. Използването на екстрагенти с K_d по-ниско от 0.3 не е икономически оправдано, т. като се налага използването на много големи обеми от екстрагента.

Коефициент на разделяне β

Това е отношението на коефициентите на разпределение на два разделяеми метала :

$$\beta = D_1 / D_2 \quad (6.4)$$

Характеризира селективността на екстрагента. Практически се използват екстракционни системи с $\beta \geq 2$.

Степен на извличане - E

Това е процентът на извлеченото вещество (при едностадийен процес) в органичната фаза от общото му количество в обема.

При еднакви обеми на водната и органична фази

$$E = \frac{C_{\text{орг.}} \cdot 100}{C_{\text{орг.}} + C_{\text{водн.}}} = \frac{(C_{\text{орг.}}/C_{\text{водн.}})100}{(C_{\text{орг.}}/C_{\text{водн.}}) + 1} = \frac{D \cdot 100}{D + 1} \quad (6.5)$$

При различни обеми на водната $V_{\text{водн.}}$ и органични $V_{\text{орг.}}$ фази

$$E = \frac{C_{\text{орг.}} \cdot V_{\text{орг.}} \cdot 100}{C_{\text{орг.}} \cdot V_{\text{орг.}} + C_{\text{водн.}} \cdot V_{\text{водн.}}} = \frac{C_{\text{орг.}} \cdot 100}{C_{\text{орг.}} + C_{\text{водн.}} \cdot V_{\text{водн.}}/V_{\text{орг.}}} = \frac{100 \cdot D}{D + V_{\text{водн.}}/V_{\text{орг.}}} \quad (6.6)$$

Класификация на екстрагентите

Във водни разтвори йоните са хидратирани и стабилно се удържат във водната фаза. Тяхното извличане в органичната фаза се извършва, ако процесът се съпровожда с намаляване на енергията на Гибс на екстракционната система. Това условие може да бъде изпълнено при използване в качеството на екстрагенти на органични съединения, при взаимодействието на които с извлеканият йон ще бъде компенсирана енергията на хидратацията му. Отговарящите на това условие органични съединения могат да се разделят на две групи. Към първата се отнасят *неутралните екстрагенти* - органични вещества, молекулите на които са способни да образуват координационна връзка (от донорно - акцепторен тип) с извлеканият йон, по-здрава, отколкото връзката на водните молекули (т.е. енергията на солватация на молекулите на екстрагента превишава енергията на хидратация).

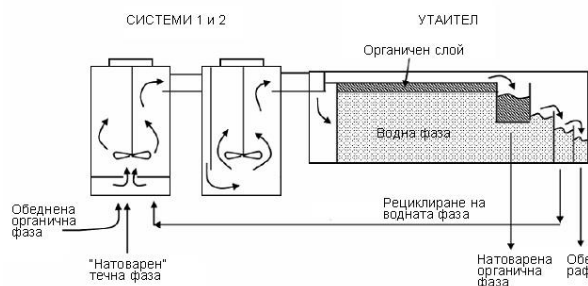
Към втората група се отнасят органични киселини и техните соли или органични основи и техните соли, способни при контакта с водния разтвор да обменят неорганичния катион или анион, влизащ в състава на екстрагента, с едноименен йон, намиращ се в разтвора. В този случай условието за протичане на екстракцията е по-висока енергия на хидратация на йоните на органичните съединения, преминаващи от органичната фаза във водната, в сравнение с енергията на хидратацията на йоните, извлечени от водния разтвор. Екстрагентите от тази група се наричат течни йонообменници. Те се подразделят в зависимост от вида на обменяните йони.

Екстрактори

Екстракцията се извършва основно в *смесители - утайници и пулсационни колонии*.

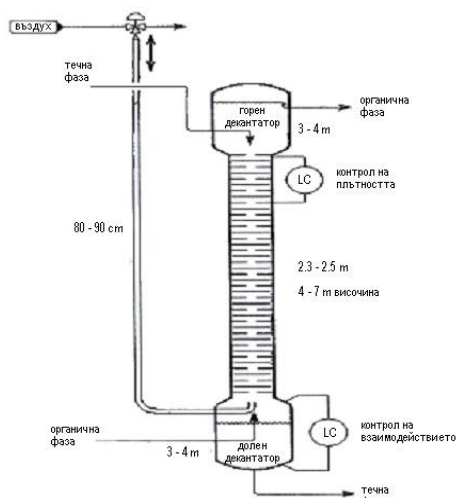
При системата смесител-утайник от клетъчен тип размерите на утайниците най-често са от порядъка 40-50 x 25-30 m. Те са изработени от бетон и облицовани със стъклоплакна, а смесителите, най-често са с диаметър 3-4 m и височина 4 m. По-ефективни са екстракторите с вътрешен смесител. Системата с основни компоненти бъркалка и утайтел все още е най-простият и ефикасен контактор за екстракция с разтворител. Двете фази (екстрагентът и водният извлек, съдържащ ценните метали) се въвеждат в резервоар с бързо движещ се импелер, който създава дисперсна система. После дисперсната система се разбърква с по-бавно движещ се спомагателен миксер, като се осигурява достатъчно време за контакт на двете фази. След това дисперсната система се премества в утайтелен резервоар, където престоява достатъчно дълго време, за да се разделят двете фази. По-малко плътната органична фаза плува отгоре и преминава над преливника, докато тежката водна фаза потъва надолу в съда (фиг. 6.1). Основното предимство на конвенционалните системи „смесител-утайтел“ са простота и ниски първоначални разходи. Високи скорости на потока може да направят трудна оперативната оптимизация на системата и тогава е необходимо

да се добавят повече реагенти, за да се компенсират евентуални по-големи загуби на метали и така се понижава ефективността на цялата система.



Фиг. 6.1. Конвенционална система „смесител-утаител”

производство на мед. В импулсната колона водната фаза е в горната част на колоната, докато органичната фаза влиза от дъното. Импулс, обикновено генериран чрез подаване на струя съгъстен въздух, разбърква и смесва



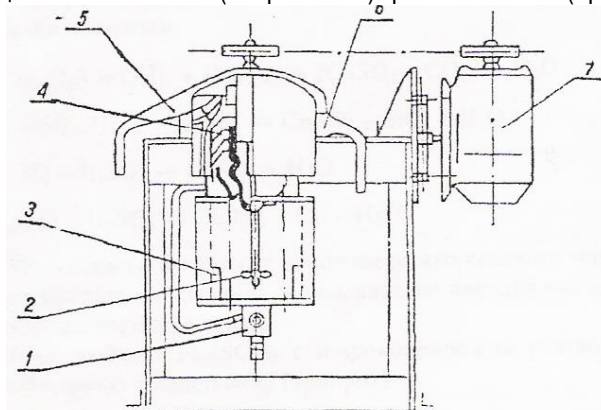
течностите, докато те се разминават в противоток. Серия от преграждащи дискове и пръстени карат течността да се движи по серпентина и така се удължава времето за контакт. В горната и долната част на колоната декантиращи устройства отделят фазите и позволяват събирането на обеднената течна фаза и на натоварената органична фаза. Схема на подобна колона е показана на фиг.6.2.

Фиг. 6.2. Схема на пулсационна колона за екстракция

За разлика от конвенционалните системи „смесител-утаител”, пулсационната колона може да работи непрекъснато по отношение и на двете фази. Диаметърът на работната част на екстракционната колона определя производителността, а дължината ѝ – степента на разделяне на фазите.

Разгледаните екстрактори изискват продължително време за разделяне на смесените фази, тъй като разчитат предимно на гравитационните сили. Колкото по-интензивно е смесването, толкова повече време е необходимо за разделяне чрез утаяване. За да се ускори процесът на разделяне са разработени центробежни екстрактори (фиг. 6.3).

В тях се съчетават разбъркването (смесването) на двете фази в импелера (2) с ускореното центробежно разделяне на тежката (неорганична) фаза от леката (органична) фаза в разделителния ротор (4). Така се съкращава времето за разделяне 10 – 20 пъти, което намалява и общия обем на екстрагента, който се намира в оборот.



Фиг. 6.3 . Схема на центробежен екстрактор: 1-захранващ щуцер; 2-импелер на смесителя; 3-успокоителни прегради; 4-ротор на разделителя; 5-приемник на лека фаза; 6- приемник на тежка фаза; 7-ел. двигател

Типичен пример на използването на екстракцията извличането на мед от продукционни разтвори. При високо съдържание на мед е целесъобразно отделянето ѝ

чрез електролиза, при ниско – чрез екстракция. Методът се базира на разтварянето на медта в органичен екстрагент, който не се смесва с вода. Процесите се осъществяват непрекъснато в прости по конструкция апарати. Възможно е извличането на метали от разредени разтвори с освобождаване от редица примеси. Използват се реагенти от група LIX, например LIX-64 представлява смес 2-хидроксibenзофеноксим. Той не екстрахира цинк, кобалт, алуминий, калций, магнезий, двувалентно желязо. Не е токсичен, слабо разтворим във вода, екстрахира медта при pH 1.4 – 3. Обикновено преди екстракцията се отделя тривалентното желязо.

ТЕМА 7. ДВОЕН ЕЛЕКТРИЧЕН СЛОЙ – МЕХАНИЗЪМ НА ВЪЗНИКВАНЕ, СТРОЕЖ, ВИДОВЕ ПОТЕНЦИАЛ, ИЗЧИСЛЯВАНЕ И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПОТЕНЦИАЛ. ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ. ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ. ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОНЕН ПОТЕНЦИАЛ, ДИАГРАМИ НА ПУРБЕ – СЪЩНОСТ, ОПРЕДЕЛЯНЕ, ПРИЛОЖЕНИЕ ПРИ ФЛОТАЦИОННИ ПРОЦЕСИ. ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ ПРИ ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕТАЛИ ОТ РАЗТВОР, ПРИ ФЛОТАЦИЯ. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ВЪЗДЕЙСТВИЕ ПРИ ФЛОТАЦИЯ

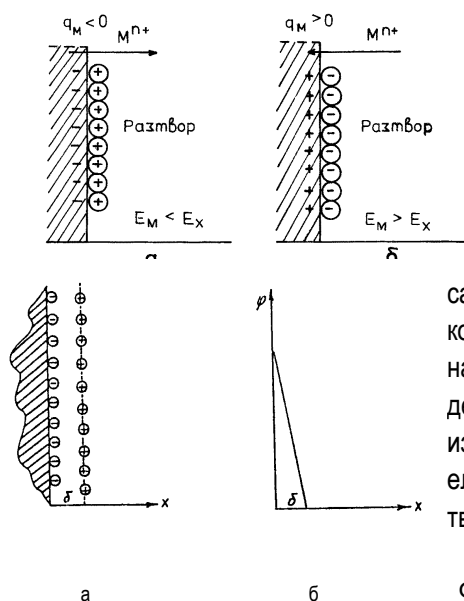
Възникване и строеж на двоен електричен слой

При поставяне на две проводящи фази в контакт помежду им, на фазовата граница възниква потенциална разлика вследствие на преразпределяне на електричните заряди и образуване на т. нар. *двоен електричен слой* (д.е.с.). Това е съвкупност от противоположни заряди, разположени на определено (много малко) разстояние помежду им. Като цяло д.е.с. е електронеутрален. Д.е.с. може да се образува по четири механизма:

1) Обмен на заредени частици между двете контактуващи фази; 2) Избирателна адсорбция на йони; 3) Ориентирана адсорбция на молекули; 4) Създаване на свободни заряди в проводник от първи род, контактуващ с електролит, с помощта на външен източник на ток – този механизъм се свежда до механизъм 1), след като вече е формиран заряд върху проводника от първи род.

При избирателната адсорбция върху повърхността на едната фаза се задържат определен вид йони от другата фаза (образува се т. нар. адсорбционен слой). По този начин задържащата повърхност се зарежда с товар с определен знак. Поради Кулонови взаимодействия йони с противоположен заряд се привличат от адсорбционния слой, насочват се към него и достигайки до повърхността му образуват втория подслой на д.е.с. При ориентираната адсорбция на молекули, полярни молекули от едната фаза се ориентират с един и същи полюс към другата фаза.

Ще се спрем по-подробно на първия механизъм. При контакт между метал и разтвор, съдържащ йоните на метала, д.е.с. се образува вследствие на преимуществено преминаване на метални йони (Me^{n+}) към разтвора или обратно. В резултат металната повърхност се зарежда отрицателно ($q_{\text{Me}} < 0$, q - заряд на металната повърхност) или положително ($q_{\text{Me}} > 0$), след което върху нея електростатично се задържат йони с противоположен заряд и се образува д.е.с. (фиг. 7.1). Количествена представа за това дали един метал, потопен в разтвор на негови йони ще отделя или приема йони може да се получи чрез сравняване на *енергията на хидратация на йона* $E_{\text{х}}$ и неговата *отделителна работа* $E_{\text{М}}$. (Под $E_{\text{М}}$ се разбира енергията, необходима за откъсване на метален йон от кристалната решетка и отвеждането му на безкрайно голямо разстояние от метала /на практика такова разстояние, че да не може да се върне обратно в металната решетка/; $E_{\text{х}}$ е енергията, необходима за освобождаването на металните йони от хидратната им обвивка). При $E_{\text{М}} < E_{\text{х}}$ металните йони преминават от металната решетка в разтвора, както е показано на фиг. 7.1а; при $E_{\text{М}} > E_{\text{х}}$ е в сила обратният процес - фиг. 7.1 б.



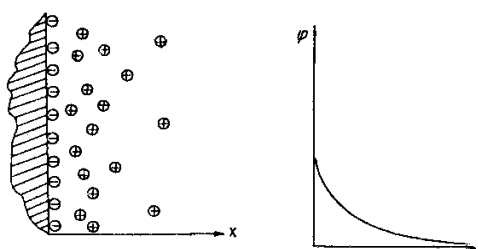
Фиг. 7.1. Образуване на двоен електричен слой на границата електрод/разтвор вследствие на обмен на електрични заряди: а) преминаване на метални йони от метала към разтвора; б) преминаване на метални йони от разтвора към метала

Съществуват редица теории за строежа на д.е.с. По-известните от тях са: Теория на Хелмхолц: според тази теория д.е.с. се разглежда като плосък кондензатор, чиито пластини съвпадат с равнини, минаващи през центровете на противоположните заряди (фиг. 7.2а). Подреждането е резултат на действието основно на електростатични сили на привличане. На фиг. 7.2б е изобразено изменението на потенциала на електрода (спрямо обема на електролита) в зависимост от разстоянието x , отчетено по направление от твърдата фаза към обема на електролита.

Фиг. 7.2. а) Строеж на д.е.с. по Хелмхолц; б) Разпределение на потенциала зоната на д.е.с. съгласно модела на Хелмхолц

Този модел на д.е.с. позволява получаването на съгласуващи се с опита стойности за капацитета на д.е.с., а при използване на експериментални данни за капацитета – правдоподобни стойности за дебелината му. Теорията на Хелмхолц не може да обясни някои важни експериментални факти, напр. зависимостта на потенциала на електрода и капацитета на д.е.с. от концентрацията на електролита.

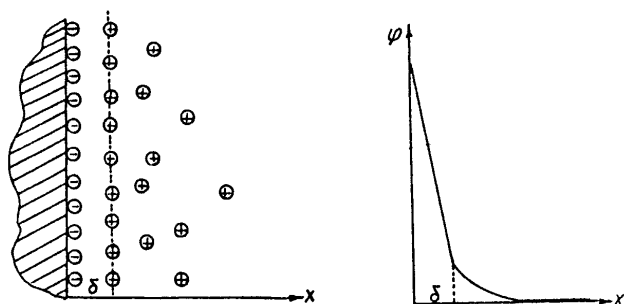
Теория на Гуи – Чапмен: Според тази теория противойоните (в д.е.с.) се разпределят дифузно вследствие топлинното движение на противойоните. При това разпределение, концентрацията на противойоните намалява експоненциално с отдалечаването им от адсорбционния слой – фиг.7.3. Гуи и Чапмен предлагат уравнения за пресмятане на потенциала на електрода и капацитета на д.е.с., в които тези величини зависят пряко от концентрацията на електролита. Но изчислените по тази теория стойности на потенциала и капацитета се различават съществено от опитно намерените.



Оказало се, че теорията на Гуи – Чапмен изяснява добре физичната картина на фазовата граница там, където теорията на Хелмхолц не е в състояние и обратно. Следователно, теория съчетаваща двата модела би дала по-добри резултати. Подобно съчетание е **теорията на Щерн**. Според тази теория част от противойоните се задържат близо до адсорбционния слой, изграждайки противослой от Хелмхолцов тип с дебелина равна на средния йонен радиус.

Фиг. 7.3. а) Строеж на д.е.с. по Гуи-Чапмен; б) Разпределение на а потенциала в зоната на д.е.с. съгласно модела на Гуи-Чапмен

Останалите йони от противослоя образуват дифузна атмосфера, като концентрацията им намалява експоненциално към дълбочината на течната фаза (фиг. 7.4). Строежът е резултат от компенсиране на електростатичните сили на привличане между противоположно заредените йони и силите на топлинно движение на противойоните.



Теорията на Щерн (с предложените уравнения) позволява обяснение на зависимостта на потенциала на електрода и капацитета на д.е.с. от концентрацията и природата на йоните в електролита. Капацитетът на д.е.с., определен с помощта на тази теория дава съгласуващи се с опита стойности.

Фиг. 7.4. а) Строеж на д.е.с. по Щерн; б) Разпределение на а потенциала в зоната на д.е.с. съгласно модела на Щерн

а

б

Теорията на Щерн за строежа на двойния електричен слой дава възможност да се дефинират три потенциала:

Потенциалът, който се измерва с работата за пренос на елементарен електричен заряд от точка вътре в обема на едната фаза (метала) до точка вътре в обема на другата фаза (електролита) се нарича **електроден (термодинамичен) потенциал**. Потенциалът, който се измерва с работата за пренос на елементарен електричен заряд в рамките на плътната част на д.е.с. се нарича **епсилоу потенциал**. Потенциалът, който се измерва с работата за пренос на елементарен електричен заряд в рамките на дифузната част на д.е.с. се нарича **електрокинетичен (дзета) потенциал**.

Електрохимични системи, електродни реакции, електроден потенциал

Процесите, които протичат с преход на електрони, се наричат **окислително-редукционни**. Веществото, което отдава електрони се нарича **редуктор**. Веществото, което приема електрони се нарича **окислител**. Процесът на отдаване на електрони се нарича **окисление**. При това редукторът се окислява и неговата степен на окисление нараства. Процесът на приемане на електрони се нарича **редукция**. В хода на процеса окислителят се редуцира и степента му на окисление намалява. Може да се твърди, че едно вещество участва в окислително-редукционен процес, ако степента му на окисление се променя в хода на процеса. Процес на приемане на електрони може да съществува само, ако има процес на отдаване на електрони и обратно, т.е. окислително-редукционната реакция е

сума от две неразривно свързани полуреакции. Следователно, реално окислително-редукционният процес е единен процес. Броят на електроните, приемани в редукционната реакция е равен на броя на електроните, загубени в окислителната реакция. Всяка окислително-редукционна реакция може да протече по два различни механизма - химичен и електрохимичен. При протичане на окислително-редукционната реакция по химичен механизъм, обменът на електрони e^- се проявява при непосредствен контакт на реагиращите частици, извършва се хаотично в двете посоки и като следствие промяната на енергията на системата се проявява под формата на топлина. По електрохимичен механизъм окислително-редукционните процеси протичат в т. нар. електрохимични системи. Едновременно протичащите окисление и редукция са пространствено разделени и свързани с външен метален проводник, осигуряващ прехода на електрони между тях. В този случай движението на e^- е насочено (протича ток), т.е. промяната на енергията на системата е под формата на електрична енергия. Появата на електричен ток може да се обясни само с извършването на *парциална електродна реакция* (полуреакция) на всеки от електродите. Тази реакция се характеризира с обмен на e^- между метала и разтвора. Общата окислително редукционна реакция е сума на двете парциални реакции (окисление и редукция).

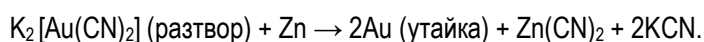
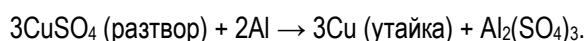
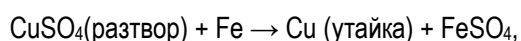
Система, изградена от проводници от първи и втори род, намиращи се в електрохимичен контакт помежду си, се нарича електрохимична система. Електрохимична система, изградена от единствен метален проводник, намиращ се в последователен контакт с една или повече неметални проводящи фази, крайната, от които е проводник от втори род се нарича електрод или полуелемент. В него на фазовата граница между проводниците от първи и втори род се извършват реакции с пренос на заряд, т. е. електрохимични реакции. Два или повече електрода (полуелемента), поставени в контакт помежду си посредством проводяща среда, наречена електролит, образуват галванична (електрохимична) верига. Галванична верига, в която за сметка на електрическа енергия от външен източник на междофазовите граници електрод / електролит се извършват химични реакции се нарича галванична вана (электролизна клетка, електролизатор). Галванична верига, която произвежда електрическа енергия за сметка на извършващи се в нея (на междофазовите граници електрод / електролит) химични реакции се нарича химически източник на ток - ХИТ. *Електродът, върху който се осъществява окисление (отдаване на електрони) се нарича анод, протичащата електродна реакция – анодна реакция (аноден процес). Електродът, върху който се осъществява редукция (приемане на електрони) се нарича катод, протичащата електродна реакция – катодна реакция (катоден процес).* Електрохимичната реакция се реализира в резултат на едновременно протичане на пространствено разделени аноден и катоден процес. Потенциалната разлика, възникваща между двата електрода е основна характеристика на ГЕ. При това, на теоретично описание подлежи само потенциалната разлика, възникваща в крайщата на обратим ГЕ (ГЕ в равновесие, т. е. когато през него не протича ток). Тази потенциална разлика се нарича електродвижещо напрежение - ЕДН. Потенциалната разлика, която възниква на границата метал / електролит се нарича електроден потенциал (потенциал на метала) - Е. Съответства на частта от ЕДН на една верига, която се дължи на протичането на едната полуреакция на окислително-редукционния процес.

Електродният потенциал, определен, когато през електрода не протича ток, се нарича равновесен електроден потенциал. Концепцията на равновесния потенциал най-лесно се демонстрира за случая на най-прост електрод – метал, потопен в разтвор на собствени йони. При контакт между метал и разтвор се формира *двоен електричен слой* (д.е.с.). Процесът на излизане на Me^{n+} от металната решетка в разтвора и на привличането им от обема на разтвора към фазовата граница протича до достигане на равновесие, когато се изравняват скоростите на двете реакции и на практика не се наблюдава пренос на заряд. Потенциалната разлика, възникваща на границата метал/електролит при тези условия се нарича *равновесен електроден потенциал*.

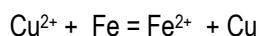
Експериментално могат да се мерят само потенциални разлики, но не и стойностите на електричните потенциали в дадена точка. Поради това Е остава неопределена величина. Но концепцията за ЕДН дава възможност за решение на проблема за стойността на електродния потенциал, като условно стойността на потенциала на един произволно избран електрод, с възпроизводим при дадени условия потенциал, (наречен стандартен електрод) е приета за 0 (при всякаква температура) и спрямо нея се определя стойността на потенциала на всички останали електроди. За такъв електрод е приет *стандартният водороден електрод* – *CBE (standard hydrogen electrode - SHE)*. Той се реализира като се потопи платиниран (за получаване на силно развита повърхност) платинен проводник в разтвор на H^+ с $a_{H^+} = 1$, през който се продухва газообразен H_2 с налягане $P_{H_2} = 101.3 \text{ kPa} (=1 \text{ atm})$. Потенциалът на всеки електрод, определен спрямо тази условна нула (т.е. спрямо $E_{2H^+/H_2} = 0.000 \text{ V}$), има характера на *относителна величина*. С използването на СВЕ, ЕДН на даден ГЕ може да се изрази като: $EДН = E_x - E_{CBE} = E_x - 0$, следователно $E_x = EДН$. В

случая E_x е относителен електроден потенциал. На базата на горните разглеждания, в съвременната електрохимия под електроден потенциал се разбира ЕДН на ГЕ, изграден от СВЕ (работещ като анод) и електрода (работещ като катод), чийто потенциал се измерва. Използването на относителни електродни потенциали вместо абсолютните им стойности не се отразява на крайния резултат за ЕДН, тъй като електродните потенциали са измерени спрямо една и съща нула и ЕДН не зависи от избора на нулата. Равновесният потенциал на даден електрод, при който концентрациите (по-коректно, активностите) на окислената и редуцирана форма са равни на единица (1 mol/l), измерен при 25 °C спрямо СВЕ, се нарича стандартен (нормален) електроден потенциал. Стандартните условия включват чисти вещества или елементи и при газове – налягане 100 kPa. Подреждането на електродите по възходящ ред на стойността на техните стандартни електродни потенциали дава т. нар. *таблица на стандартните електродни потенциали* - табл. 7.1. В таблицата всички реакции са представени като редукция. Когато при свързване на съответния електрод със СВЕ в действителност на изследвания електрод протича окисление и e^- преминават от него към СВЕ, това се отбелязва със знак „-“ пред числото, показващо стандартния потенциал на този електрод. Знакът „+“ показва, че самоволният процес при свързване на СВЕ и изследвания електрод е окисление на СВЕ и преход на e^- от него към изследвания електрод. В началото на таблицата се намират електродите, които лесно отдават и трудно приемат e^- , а в края - електродите, които лесно приемат и трудно отдават e^- . При комбинация на два електрода се получава ГЕ, в който по-горният (по-отрицателният) електрод от таблицата работи като анод (т. е. се окислява), а по-долният електрод (по-положителният) - като катод (т. е. се редуцира). Като следствие, ако в ГЕ има две окислително-редукционни двойки: $ox_1 + red_2 \leftrightarrow red_1 + ox_2$, реакцията ще протече самоволно надясно, ако: $E^{\circ}_{ox_1/red_1} > E^{\circ}_{ox_2/red_2}$. Следователно, всеки метал с по-отрицателен потенциал може да редуцира (отдели) метал с по-положителен потенциал из разтвор, съдържащ йоните на по-положителния метал. Металите с отрицателен потенциал могат да отделят водород от разтвори, съдържащи водородни йони. Металите с най-отрицателни потенциали изместват водородните йони от водата, като отделят активен водород. На основата на познаването на електродните потенциали и окислително-редукционните свойства на веществата, свързани с тези потенциали може да се направят следните изводи: а) При електролиза на водни разтвори, съдържащи няколко разтворени соли (със съизмерими концентрации), на катода се осъществява първо редукция на йоните с най-положителен електроден потенциал (в частност първо се отлагат катионите на метала с най-положителен потенциал). На анода най-лесно се окисляват йоните с най-нисък потенциал; б) При галваничните елементи и при галваничната корозия ролята на анод играе металът с най-отрицателен потенциал.

Цементацията е процес на извличане на метали от бедни разтвори, чрез изместване (редуциране) на метални йони с по-електроположителен потенциал от разтвора с помощта на метали с по-електроотрицателен потенциал. Металните йони се редуцират и падат като утайка, а други метали (цементатори, утайтели), отделят необходимите за редукция електрони и преминават в разтвора, като йони. Ето няколко примера за цементация:



Медта от сярнокиселите разтвори се циментира с желязо по реакцията:



В процеса на цементация анод се явява металът – утайтел (в случая желязото); катод е утаяваният метал (в случая мед).

Всеки електрод може да приема или да отдава e^- . При комбиниране на два *обратими* електрода, не може предварително да се каже в конкретния случай кой електрод ще *отдава* e^- и ще бъде *анод* и кой ще *приема* e^- и ще бъде *катод*, т. е. възниква неопределеност. Тя е отстранена със специална конвенция на Международния съюз по химия (IUPAC, Стокхолм, 1953 г.), според която при записване на галваничните вериги трябва да се спазват следните основни правила:

1) Отначало се записва материалът на единия електрод - проводник от първи род, след това разтворът, който е в контакт с този електрод, после разтворът, в който е потопен вторият електрод (ако този разтвор е различен от първия) и накрая вторият електрод – проводник от втори род.

2) Границата между две различни фази се означава с вертикална черта; между две течни фази - с прекъсната вертикална черта; между две течни фази при отстранен дифузионен потенциал - с две прекъснати вертикални черти;

Табл. 7.1. Стандартни електродни потенциали E° на някои електроди при 25 °C

Електрод	Електродна реакция	E°, V
$Li^+ Li$	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,045
$K^+ K$	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,925
$Ba^{2+} Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2,900
$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,870
$Na^+ Na$	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,714
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,360
$Be^{2+} Be$	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1,850
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,660
$ZnO_2^{2-} Zn$	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,220
$Mn^{2+} Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,050
$CNO^- CN^-$	$CNO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons CN^- + 2OH^-$	-0,970
$HSnO_2^- Sn$	$HSnO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Sn + 3OH^-$	-0,910
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,763
$Cr^{3+} Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,740
$S S^{2-}$	$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,510
$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,440
$[Cu(CN)_2]^- Cu$	$[Cu(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Cu + 2CN^-$	-0,429
$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,400
$Tl^+ Tl$	$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	-0,336
$Co^{2+} Co$	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,280
$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,250
$Cu(OH)_2 Cu$	$Cu(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Cu + 2OH^-$	-0,224
$Mo^{3+} Mo$	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	0,200
$Sn^{2+} Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,136
$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$W^{3+} W$	$W^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons W$	-0,050
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} Cu$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu + 4NH_3(aq)$	-0,050

$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,040
$2\text{H}^{+} \text{H}_2$	$2\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}$	0,000
$\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,150
$\text{SO}_4^{2-} \text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,200
$\text{Bi}^{3+} \text{Bi}$	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Bi}$	0,220
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,340
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,360
$\text{O}_2 \text{OH}^{-}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^{-}$	0,401*
$\text{Cu}^{+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,520
$\text{I}_2 2\text{I}^{-}$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-}$	0,530
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,770
$\text{Ag}^{+} \text{Ag}$	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,800
$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pd}$	0,830
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,850
$\text{NO}_3^{-} \text{NO}_2$	$\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,940
$\text{Br}_2 2\text{Br}^{-}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Br}^{-}$	1,065
$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,190
$\text{O}_2 2\text{O}^{2-}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,230**
$\text{Cl}_2 2\text{Cl}^{-}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$	1,360
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{2Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,360
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,500
$\text{MnO}_4^{-} \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,520
$\text{MnO}_4^{-} \text{Mn}^{4+}$	$\text{MnO}_4^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,670
$\text{Pb}^{4+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	1,69
$\text{Au}^{+} \text{Au}$	$\text{Au}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,69

*1,230 - при pH<7; **0,820 - при pH=7; 0,410 - при pH=14

ако електродът или разтворът се състоят от няколко различни вещества или са с различни концентрации, те се изреждат като се отделят едно от друго със запетая.

3) Веригата започва (вляво) с електрода, върху който се извършва окисление, т. е. с анода. Вдясно (в края на веригата) се записва електродът, върху който се осъществява редукция, т.е. катодът.

4) ЕДН на галваничната верига се определя като разлика между потенциалите на десния и левия електрод:

$$E_{ДН} = E_K - E_A \quad (7.1)$$

Ако при спазването на тези правила за изчислената стойност на ЕДН на един ГЕ се получи $E_{ДН} > 0$ значи, че реакцията в елемента се извършва *спонтанно в права посока (надясно)*. Ако се получи $E_{ДН} < 0$, реакцията в елемента не се извършва самovolно в права посока; всъщност тя протича самovolно в обратна посока.

До израз за изчисляване на ЕДН на ГЕ и извода за използването на стойността на ЕДН спрямо нулата, като критерий за самovolното протичане на електрохимичните процеси може да се достигне, като се използва известната от химичната термодинамика връзка между изменението на енергията на Гибс при протичане на дадена електрохимична реакция и максималната работа, извършвана от системата ($\Delta G = -W_{max}$). При преместване на заряд Q през електрическо поле с потенциал $E = E_{ДН}$ извършената електрическа работа, при постоянни температура и налягане, е:

$$W_{el} = Q \cdot E \quad (7.2)$$

Ако приемем, че токоносителите са електрони, тъй като

$$Q = \text{брой молове } e^- \times (\text{заряда} / \text{mol}) \quad (7.3)$$

или за n мола

$$Q = n \cdot F \quad (7.4)$$

където F - константа на Фарадей (Faraday) = 96484 C/mol(e^-), следва

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (7.5)$$

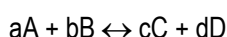
или за стандартни условия

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad (7.6)$$

Тъй като съгласно химичната термодинамика, процесите протичат самovolно при $\Delta G < 0$, следва, че електрохимичната реакция ще протече *спонтанно при*

$$E = E_{ДН} = E_K - E_A > 0. \quad (7.7)$$

Нека да разгледаме една реакция, протичаща в ГЕ и записана в най-общ вид:



където a , b - са стехиометричните коефициенти на изходните вещества A и B , c и d - стехиометричните коефициенти на продуктите на реакцията C и D . Съгласно химичната термодинамика, изменението на енергията на Гибс на системата при протичането на реакцията може да се представи с уравнението на реакционната изотерма:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_T + R \cdot T \cdot \ln [(a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)] \quad (7.8)$$

където R - универсална газова константа, J/(mol.K); T - абсолютната температура, K; a_A , a_B , a_C и a_D - неравновесни активности на веществата, участващи в реакцията, K_T - равновесната константа на реакцията и

$$K_T = (a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b) \quad (7.9)$$

където a_A^* , a_B^* , a_C^* и a_D^* - активности на веществата, участващи в реакцията при настъпило равновесие.

При равновесие $\Delta G = 0$ и

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_T \quad (7.10)$$

При комбиниране на (7.5), (7.8) и (7.10) и преобразуване, като не забравяме, че $E = E_{ДН}$, се достига до израза

$$E_{ДН} = E_{ДН}^0 + [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln [(a_A^a a_B^b) / (a_C^c a_D^d)] \quad (7.11)$$

известен като (*обобщено*) *уравнение на Нернст*, където

$$E_{ДН}^0 = [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln K_T \quad (7.12)$$

е *стандартното електродвижещо напрежение* ($E_K^0 - E_A^0$), n -брой обменени e^- (т. е. e^- , преминаващи през веригата при еднократно протичане на реакцията); R - универсалната газова константа, J/(mol.K); T - абсолютната температура, K; F - константа на Фарадей;

Да разгледаме ГЕ, изграден от електрод, чийто потенциал се измерва (изследван електрод) и СВЕ. Нека протичащата върху изследвания електрод електрохимична реакция е



където Ox - окислената форма на даден химичен вид - приема се за изходно вещество; Red - редуцираната форма на същия химичен вид - приема се за продукт на реакцията; n - брой на участващите в реакцията e^- . При прилагане на концепцията за измерване на електродния потенциал спрямо СВЕ, правилата от конвенцията на IUPAC, като се вземе пред вид (7.1) се получава:

$$E_{ДН} = E_K - E_A = E_{Ox/Red} - E_{2H^+/H_2} = E_{Ox/Red} - 0 = E_{ДН}^{Ox/Red} + [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln (a_{Ox} / a_{Red}) \quad (7.14)$$

където $E_{\text{ДН}}^{\circ_{\text{Ox/Red}}}$ - характеристика на изследвания електрод, a_{Ox} – активност на окислената форма, a_{Red} – активност на редуцираната форма.

При спазване на изискванията за запис на реакцията като редукция и приемането, че изходното вещество е окислената форма, $E_{\text{Ox/Red}} > 0$ означава, че при комбиниране на изследвания електрод със СВЕ електродната реакция (7.13) ще протича самоволно в права посока, т. е. изследваният електрод ще бъде катод (потенциалът му е *положителен* спрямо потенциала на водородния електрод ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$)). При $E_{\text{Ox/Red}} < 0$ електродът, в комбинация със СВЕ, ще изпълнява роля на анод (потенциалът му е *отрицателен* спрямо $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$). Не бива да се забравя, че уравнението на Нернст е в сила *само* когато на електрода протича една единствена окислително-редукционна реакция. От уравнението на Нернст следва, че при стандартни условия (включително при активности на участващите в електродната реакция вещества $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$) $E_{\text{Ox/Red}} \equiv E_{\text{ДН}}^{\circ_{\text{Ox/Red}}}$. Величината $E_{\text{ДН}}^{\circ_{\text{Ox/Red}}}$ (записва се $E^{\circ_{\text{Ox/Red}}}$) се нарича *стандартен електроден потенциал*. Той е равен на ЕДН на галваничната верига, съставена от изследвания електрод и СВЕ, определено при стандартни условия.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ_{\text{Ox/Red}}} + [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln (a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}) \quad (7.15).$$

Това уравнение също е известно като *уравнение на Нернст*.

Ако разглежданата електродна реакция (7.13) е редукция на метален йон, т.е.



тогава $a_{\text{Red}} = 1$ (активност на твърда фаза) и уравнението на Нернст се трансформира в:

$$E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})} = E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})}^0 + (RT / nF) \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (7.17).$$

Тази зависимост е *най-често използваната форма* на уравнението на Нернст (при пресмятане на електродни потенциали), където $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – електроден потенциал, съответстващ на дадена концентрация на йони в разтвора, $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартен електроден потенциал, R – универсална газова константа (равна на 8,314 J/(K.mol)), T – температура (K), n - валентност на метала; F – число на Фарадей (96487 C/mol), a (или C - при по-разредени разтвори) - концентрация на йоните, mol/l. При заместване на R и F с техните стойности, $T = 25^\circ\text{C}$, и при преминаване към десетичен логаритъм (41) се трансформира в:

$$E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})} = E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me})}^0 + (0,059 / n) \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}}, \text{ V} \quad (7.18).$$

Като се вземе пред вид зависимост (7.15) за ЕДН на ГЕ, изграден от два различни електрода (като нито единият не е СВЕ), може да се запише:

$$E_{\text{ДН}} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = \{E_{\text{K}}^{\circ} + [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln (a_{\text{Ox(K)}} / (a_{\text{Red(K)}}))\} - \{E_{\text{A}}^{\circ} + [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln (a_{\text{Ox(A)}} / (a_{\text{Red(A)}}))\} \quad (7.19).$$

За опитното определяне на електроден потенциал се строи ГЕ от електрода, чийто потенциал се търси и сравнителен електрод (за сравнителен електрод - виж по-долу). Електролитните части на двата електрода се свързват помежду си със солеви мост, а металните части се свързват с измерващия прибор (лабораторен потенциометър). При това се спазва компенсационният принцип - отрицателният полюс на ГЕ (електродът на метала с по-отрицателен потенциал) се свързва с отрицателния полюс на потенциометъра, а положителният полюс на ГЕ - с положителния полюс на прибора. След затваряне на веригата, приборът се включва и по дисплея се отчита ЕДН на ГЕ. На базата на измереното ЕДН на този ГЕ по формули (7.20) и (7.21) се изчислява търсеният потенциал $E_{\text{x,оп}}$.

При това, ако в галваничния елемент изследваният електрод играе роля на анод (т. е. $E_{\text{cp}} > E_{\text{x}}$) ЕДН се записва

$$E_{\text{ДН}} = E_{\text{cp}} - E_{\text{x}} \Rightarrow E_{\text{x}} = E_{\text{cp}} - E \quad (7.20)$$

ако е катод (т. е. $E_{\text{cp}} < E_{\text{x}}$), то

$$E_{\text{ДН}} = E_{\text{x}} - E_{\text{cp}} \Rightarrow E_{\text{x}} = E_{\text{cp}} + E \quad (7.21)$$

където E_{cp} и E_{x} - съответно потенциала на сравнителния и изследвания електрод. За да се прецени коя от двете формули ще се използва, вместо E_{x} с E_{cp} се сравнява стандартният потенциал на изследвания метал (или окислително редукционна двойка).

С помощта на уравнението на Нернст, напр. може да се определи кога ще спре цементицията на мед с железни стружки, като вместо активност обикновено се работи с концентрация. Прилага се зависимост (7.17).

За медта $E_0 = 0.34 \text{ V}$, за желязото $E_0 = -0.44 \text{ V}$

В процеса на цементиция концентрацията на медните йони в разтвора намалява, а на желязото нараства, съответно се променят и потенциалите на електродите:

$$E_{Cu} = 0,34 + 0,029 \cdot \lg C_{Cu^{2+}},$$

$$E_{Fe} = -0,44 + 0,029 \cdot \lg C_{Fe^{2+}}.$$

Електродвижещата сила на процеса на цементация се изразява с разликата

$$E = E_{Cu} - E_{Fe} = 0,78 + 0,029 \cdot \lg(C_{Cu^{2+}}/C_{Fe^{2+}}).$$

Цементацията ще се прекрати, когато

$$-0,44 + 0,029 \cdot \lg C_{Fe^{2+}} = 0,34 + 0,029 \lg C_{Cu^{2+}}.$$

Видове електроди

От гледна точка на участието на електрода в електрохимичната реакция, електродите се разделят на *активни* (при тях материалът на електрода участва непосредствено в електродната реакция) и *инертни* (при тях електродният материал служи само като средство за предаване на електрони в електродната реакция, но не взема пряко участие в нея).

В зависимост от някои специфични особености на електродния материал или на електродната реакция електродите се разделят на няколко вида:

Електроди от първи род – електроди, чийто потенциал зависи от активността на йоните на електродния материал (метал или неметал). Между материала на електрода и йоните му в разтвора се установява равновесие. Тези електроди могат да бъдат обратими по отношение на катиона или аниона, в зависимост от това дали електродният материал е в равновесие със свои катиони или аниони. За обратими по отношение на катиона електроди електродната реакция са записва с уравнение (7.16), а електродният потенциал се представя с израз (7.17). Пример за електрод, обратим по отношение на аниона си е селен, потопен в разтвор на негови йони. Електродната реакция е:



Потенциалът се изразява с уравнението:

$$E_{(Se|Se^{2-})} = E^0_{(Se|Se^{2-})} + [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln (a_{Se} / a_{Se^{2-}}) \quad (7.23)$$

Като се вземе предвид, че $a_{Se}=1$ (кондензирана фаза) се получава:

$$E_{(Se|Se^{2-})} = E^0_{(Se|Se^{2-})} - [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln a_{Se^{2-}} \quad (7.24)$$

Електродите от втори род са електрохимични системи, състоящи се от метал и малко разтворима негова сол (или оксид), намиращи се в контакт с разтвор, съдържащ анионите на солта. Пример за такива електроди са каломеловият (Hg, Hg₂Cl₂ | Cl⁻) и сребърнохлоридният (Ag, AgCl | Cl⁻) електроди. И при двата електрода електролитът, съдържащ определящите потенциала Cl⁻, може да бъде с различна концентрация.

При каломеловият електрод протича следната електродна реакция:



Съответно потенциалът му се определя по:

$$E_{(Hg_2Cl_2|Hg)} = E^0_{(Hg_2Cl_2|Hg)} + [(R \cdot T) / (2 \cdot F)] \cdot \ln [a_{Hg_2Cl_2} / (a_{Hg}^2 \cdot a_{Cl^-}^2)] \quad (7.26)$$

Тъй като активностите на чистата сол и метала са $a_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg} = 1$ (кондензирана фаза), се получава:

$$E_{(Hg_2Cl_2|Hg)} = E^0_{(Hg_2Cl_2|Hg)} - (R \cdot T / F) \cdot \ln a_{Cl^-} \quad (7.27)$$

При сребърно-хлоридния електрод протича следната електродна реакция:



Съответно потенциалът му се определя по:

$$E_{(AgCl|Ag)} = E^0_{(AgCl|Ag)} + (R \cdot T / F) \cdot \ln [a_{AgCl} / (a_{Ag} \cdot a_{Cl^-})] \quad (7.29)$$

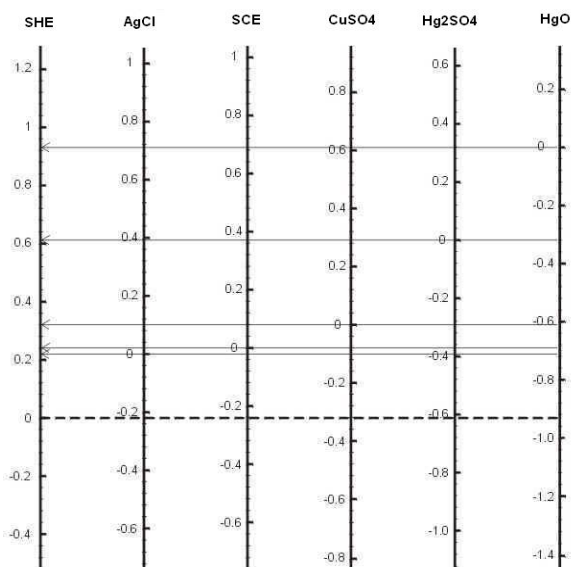
Или като се вземе предвид, че $a_{AgCl} = a_{Ag} = 1$, се получава:

$$E_{(AgCl|Ag)} = E^0_{(AgCl|Ag)} - (R \cdot T / F) \cdot \ln a_{Cl^-} \quad (7.30)$$

Характерно за двата електрода и въобще за електродите от втори род е, че потенциалът им зависи от активността (концентрацията) на анионите на металната сол в разтвора.

За стандартни условия потенциалът на наситеният (с наситен разтвор на KCl) сребърно-хлориден електрод е $E^0 = +0.2224$ V (спрямо СВЕ), а на наситеният каломелов електрод е $+0.241$ V (спрямо СВЕ). Сребърно-хлоридният и каломеловият електроди са най-често използвани в електрохимията като сравнителни електроди. Това се налага от факта, че не винаги може да се използва водороден електрод (напр. когато H₂ или платиновият катализатор реагират с някое от веществата на изследвания електрод). *Сравнителният (стандартният) електрод* е електрод със

стабилен, възпроизводим при дадена температура потенциал и с позната температурна зависимост на потенциала. Потенциалите на сравнителните електроди могат да се изчислят спрямо СВЕ и един спрямо друг – фиг. 7.5.

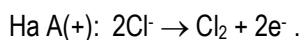
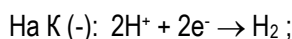


Фиг. 7.5. Графично преобразуване на потенциалите на различни сравнителни електроди

Като се има предвид определението за галванична вана (електролизатор) **електролизата** може да се дефинира като процес на едновременно протичане на окислително-редукционни реакции върху електродите за сметка на електрическа енергия от външен източник. В електролизната клетка отрицателният електрод се нарича катод - К, а положителния - анод - А, като (както в ГЕ) на анода се осъществява окисление, а на катода - редукция.

Нека в един електролизатор поставим разтвор на HCl и потопим в него два платинови проводника. Киселината се дисоциира на H^+ и Cl^- . При пропускане на постоянен ток през системата H^+ ще се насочат към катода, където се редуцират. Към анода се насочват Cl^- и там се окисляват. Протичащите

реакции могат да се запишат по следния начин:



Ако се начертае зависимостта на тока I , протичащ в електролизната клетка като функция на приложения потенциал ΔU , ще се види, че съществува една стойност на потенциала, при която протичащият ток рязко нараства. Тази стойност на потенциала се нарича *теоретично разложително напрежение* U_T (разложителна потенциална разлика). При пропускането на ток през електролизната клетка се наблюдава пад на напрежение ($I \cdot R_i$), поради вътрешното електрично съпротивление на клетката. При протичането на електролизните процеси, електродите се поляризират и свръхнапрежението на електродите също трябва да се преодолее от подаденото външно напрежение, за да може да протича процесът. Следователно *реалното напрежение* (ΔU_p), което трябва да се подаде на електролизната клетка, за да протича електролизата, се представя с израза:

$$\Delta U_p = U_T + I \cdot R_i + \eta_a + \eta_k \quad (7.31)$$

където η_a и η_k са съответно свръхнапрежението⁵ на анода и катода.

При електролиза на разтвор, съдържащ различни йони, те се разреждат върху катода по реда на намаляване на електродния потенциал на съответната окислително-редукционна двойка, до достигане на потенциала на отделяне на водород:

$$E_{\text{отд. H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} + \eta_{H_2(k)} \quad (7.32).$$

Метали, чиито потенциали са по-отрицателни от потенциала на стандартния водороден електрод могат да се отложат върху катода из кисели разтвори само, ако имат голямо свръхнапрежение на отделяне на H_2 ($\eta_{H_2(k)}$). Това позволява отлагане на такива метали като Pb, Zn, Ni, Co, Cd, Cr, Sn и Mn (последния из неутрални разтвори). Потенциалът на медта е по-положителен от потенциала на СВЕ. Това точно дава възможност да се отлага "черна мед" от разтвори, получени от излужване на мед-съдържащи материали чрез електролиза, както и да се рафинира мед /т.е "черната" мед да се разтваря на анода по реакцията: $Cu^0 - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$ и да се отлага на катода като чиста мед по реакцията: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

За електролизата са в сила *законите на Фарадей*.

⁵ Електродният потенциал променя стойността си при протичане на ток през електрода. Явлението на отнемане на потенциала на електрода от равновесния електроден потенциал се нарича *електродна поляризация*. Поляризацията отразява затрудненията при протичането на електродните реакции. Количествена мярка за поляризацията е разликата $\eta = E_i - E_r$, наречена *свръхнапрежение*.

Първи закон: "Масата (Δm) на прореагиралото в резултат на анодна или катодна реакция вещество е пропорционална на количеството електричество ΔQ , протеклото през системата":

$$\Delta m = k_e \cdot \Delta Q = k_e \cdot I \cdot \tau \quad (7.33)$$

където I - токът, A ; τ - времето за електролиза, h ; Коефициентът на пропорционалност $k_e = E / F$ е наречен електрохимичен еквивалент, $g/(A \cdot h)$; k_e е характерна за реагиращото вещество величина и е равен на прореагиралата на електрода маса при протичане на един кулон електричество през системата.

Втори закон: "При протичане на едно и също количество електричество през разтвори на различни вещества, прореагиралите количества $\Delta m_1, \Delta m_2, \dots$ се отнасят помежду си както химичните еквиваленти $E_{x_1}, E_{x_2}, \dots$ на тези вещества":

$$\Delta m_1 : \Delta m_2 : \dots = E_{x_1} : E_{x_2}$$

или

$$\Delta m_1 / E_{x_1} = \Delta m_2 / E_{x_2} = \dots = \text{const} \cdot (\Delta Q) \quad (7.34)$$

Ясно е, че броят на прореагиралите еквиваленти не зависи от природата на веществото, а само от количеството протекло електричество. При обединяването на първия и втория закон се получава:

$$(k_{e_1} \cdot \Delta Q) : (k_{e_2} \cdot \Delta Q) : \dots = E_{x_1} : E_{x_2} : \dots \quad (7.35)$$

Следователно еквивалентът на дадено вещество е пропорционален на електрохимичния му еквивалент (k_e), т. е.

$$E_x = F \cdot k_e \quad (7.36)$$

където коефициентът на пропорционалност F е наречен константа (число) на Фарадей и представлява количеството електричество, необходимо за превръщане на един еквивалент вещество на електрода.

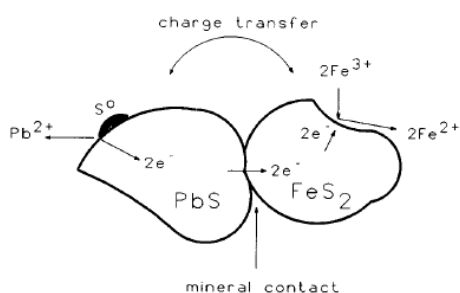
В много случаи върху электродите протичат повече от една реакции и част от електричеството се изразходва за протичане на странични (спрямо основната) реакции. За такива случаи се въвежда понятието *добив по ток* - това е отношението на действително прореагиралото по дадена електродна реакция количество вещество $m_{\text{оп}}$ към теоретичното количество m_{TEOP} , изчислено въз основа на първия закон на Фарадей (при допускането, че протича само основната реакция):

$$\text{добив \%} = (m_{\text{оп}} / m_{\text{TEOP}}) \cdot 100 \quad (7.37)$$

Във флотационния процес едновременно могат да флотират няколко сулфидни минерала. Поради различията в електродните потенциали на минералите скоростта на окислението на отделните минерали може съществено да се измени. В най-общия случай, минералите с по-отрицателен потенциал се окисляват по-бързо при наличието на по-електроположителни минерали. Така например сфалеритът се окислява много по-бързо, ако в пулпа присъстват марказит и пирит – виж таблица 7.2. Аналогично ще бъде поведението на галенита. Тези съображения се потвърждават убедително от данните в практиката.

Когато пирит и халкопирит присъстват в разтвор, пиритът, с по-висок равновесен потенциал (0.63 V), действа като катод и е защитен, докато халкопиритът (0.52 V), действа като анод и се разтваря.

Когато галенит е в контакт с пирит в разтвор на железен нитрат, скоростта на разтваряне на галенита нараства. Причината за това е, че когато галенитът не е в контакт с пирит реакцията на разтваряне е свързана с редукцията на ферийони, което се случва на повърхността на галенит. Когато галенитът е в контакт с пирит, реакцията на разтваряне е свързана с редукцията на ферийони, която се реализира на пиритната повърхност. Тъй като скоростта на редукция на ферийони е по-голяма на повърхността на пирит, в сравнение със скоростта на редукция върху повърхността на галенит, има увеличение в скоростта на разтваряне на галенита в системата галенит в контакт с пирит - фиг. 7.6.



Фиг. 7.6. Галванични взаимодействия между галенит и пирит

Трябва да се подчертае, че окислителните процеси върху повърхността на сулфидните минерали протичат отначало много интензивно върху местата, където има най-добри за целта енергетични предпоставки (ребра, ъгли и други подходящи участъци от повърхността на частиците). Окислението на минералните повърхности на сулфидите зависи от редица условия в пулпа (съдържание на кислород и други окислителни, което може да се отчете чрез E_h ; температура на средата,

pH на разтвора, наличието на адсорбирани катиони и др.) Така например, при адсорбция на различни по характер катиони върху повърхността на сулфидните минерали рязко могат да се изменят процесите на окисление върху нея.

Флотационната способност на минералите може значително да се промени чрез промяна на енергетичното състояние на повърхността на минералите - променя се коефициента на флотируемост - виж зависимост (1.2) - чрез промяна на огъването на енергийните зони в приповърхностния слой на минералите-полупроводници и преместване на нивото на Ферми. Това може да стане чрез подходящо предварително електрохимично третиране на минералите в чан за кондициониране; чрез използване в процеса на вода, подложена предварително на електролизни процеси; или чрез електрохимично въздействие директно върху флотационния пулп в процеса на флотация с подходящо подбрани системи от електроди.

Когато в дадена система (вода, флотационен пулп) съществуват две, три окислително-редукционни двойки, напр. на различни метали, с участието на по- (най- при три двойки) положителната се осъществява редукционен процес, най-отрицателната участва в окислителен процес, а третата (при наличие на такава) - в окислителен или редукционен процес в зависимост от потенциала ѝ. Когато обаче във водната и или флотационната система съществува непознат брой окислително редукционни двойки (каквото най-често е случаят в практиката), тогава се измерва интегрален параметър, наречен E_h (= окислително-редукционен потенциал ОРП = ORP = ox/red).

Таблица 7.2. Данни за потенциалите на някои минерали (спрямо медно-сулфатен електрод)

Минерал	Потенциал, mV	Минерал	Потенциал, mV
Марказит	+0,37	Борнит	+0,17
Аргентит	+0,23	Галенит	+0,15
Енаргит	от +0,18 до +0,23	Халкозин	+0,12
Молибденит	+0,20	Никелин	+0,02
Пирит	+0,18	Антимонит	от -0,17 до -0,60
		Сфалерит	от -0,20 до -0,40

Измерването се извършва с mV-метър с високо входно съпротивление. Практически апаратът мери потенциалната разлика (ЕДН) между един сравнителен електрод и един индикаторен електрод (напр платинен, златен). E_h се определя по зависимостта:

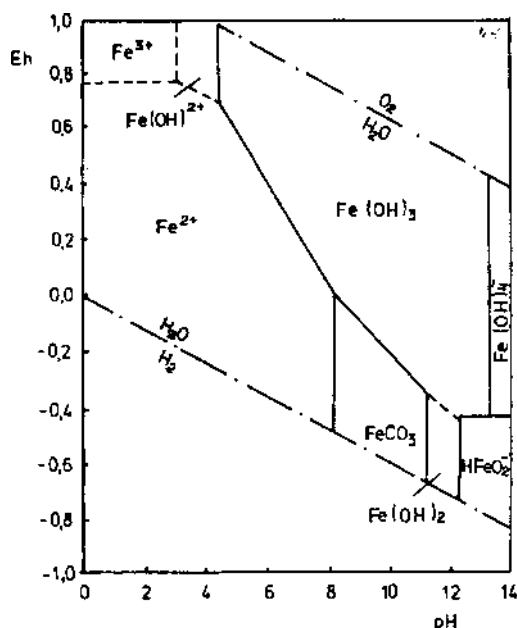
$$E_h = E_{ДН} + E_{ср} \quad (7.38)$$

където $E_{ср}$ е потенциалът на сравнителния електрод взет от таблица за съответна температура и съответна концентрация на разтвора в него.

Границите на термодинамичната възможност за протичане на даден процес и на термодинамичната стабилност на дадена форма на съществуване на даден елемент могат да се отчетат по диаграмите на Пурбе (Pourbaix). Тези диаграми представляват изотермични фазови диаграми на системата елемент-вода-въздух в координати pH – равновесен потенциал и отразяват равновесието между различните форми на съществуване на елемента. Диаграмите са съставени от графични зависимости на равновесните потенциали от pH на разтвора за три типа равновесия: зависещи от потенциала (с обмен на e^-); зависещи само от pH (без обмен на e^- , но с участието на H^+ или OH^-) и равновесия, зависещи и от потенциала и от pH (т. е., в които участват e^- , H^+ и OH^-). Някои равновесия в системата зависят не само от активността на водородните йони, но и от активността на другите йони, участващи в равновесието. Тогава в пълните диаграми на Пурбе вместо една права, съответстваща на дадено равновесие, е нанесена фамилия от прави, всяка от които отговаря на определена активност на дадения йон. На фиг. 7.7 като пример е представена E_h -pH диаграма на системата $Fe - H_2O - CO_2$.

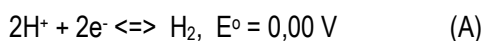
Окислително-редукционният потенциал E_h дава обобщена представа за системата. Той е „смесен“ потенциал и се отличава от теоретично пресметнатия (по активностите на редокс-двойките в системата) потенциал. Стойността му зависи от концентрацията на окислителите в системата (в частност - разтворения O_2) и от съотношението на окислените и редуцирани форми в системата (в във флотационния пулп). Показаната на фиг. 7.7 диаграма е построена при следните условия: $t^\circ = 25^\circ C$, общо налягане 101.3 kPa, обща активност на разтворения $CO_2 - 1 \times 10^{-2} M$, обща активност на $Fe^{2+} - 1 \times 10^{-6} M$, отношение $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 1$.

На диаграмата се отделят области, в които е устойчива дадена форма (съединение) на разглеждания елемент (в конкретния случай - Fe).



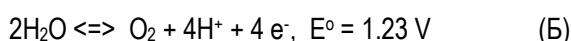
Фиг. 7.7. Eh – pH диаграма на системата Fe - H₂O - CO₂

Пунктирните линии определят границите на устойчивост на водата - описват се със зависимости (А) и (Б):



Зависимостта между pH и потенциала при 25 °C и налягане на H₂ 101.3 kPa се описва с:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 0.059 \text{ pH} \quad (7.39)$$



Зависимостта между pH и потенциала при 25 °C и налягане на O₂ 101.3 kPa се описва с:

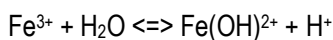
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 0.059 \text{ pH} \quad (7.40).$$

Линиите, успоредни на абсцисата се описват с уравнения, характеризиращи реакции върху които не влияе pH на системата. Пример е правата линия, разделяща областта на стабилност на Fe²⁺ и Fe³⁺ (при ниски pH стойности), която се описва с уравнение от вида:

$$Eh = E^\circ + 0,059 \cdot \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]), \quad E^\circ = +0.77 \text{ V} \quad (7.41).$$

и характеризира реакцията $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$.

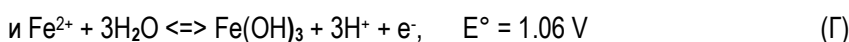
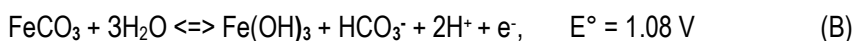
Линиите, успоредни на ординатата се описват с уравнения, характеризиращи реакции, които не са свързани с окисление или редукция. Следователно, върху тях не влияе стойността на окислително-редукционния потенциал Eh на системата. Пример е реакцията



която се описва с израз за равновесната константа:

$$K_p = [\text{H}^+].[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] \quad (7.42)$$

Графичният израз на уравнения, описващи реакции с участие на H⁺ и на e⁻ е наклонена права линия. Обикновено, това са реакции, при които поне един от компонентите на реагиращата система е твърдофазен. Напр.



Реакция (В) се описва с уравнението:

$$Eh = 1,08 + 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{HCO}_3^-] = 1,08 - 0,118 \cdot \text{pH} + 0,059 \cdot \lg[\text{HCO}_3^-] \quad (7.43)$$

Графичният израз е линията, разделяща полетата на Fe(OH)₃ и FeCO₃. Реакция (Г) се описва с уравнението:

$$Eh = 1,06 + 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+]^3 / [\text{Fe}^{2+}] = 1,06 - 0,177 \cdot \text{pH} - 0,059 \cdot \lg[\text{Fe}^{2+}] \quad (7.44).$$

Графичният израз е линията, разделяща полетата на стабилност на Fe²⁺ и на Fe(OH)₃. По подобен начин се построяват всички линии, разделящи областите на стабилност на различните форми на желязото.

Диаграми на Пурбе съществуват за всички технически важни елементи. С помощта на диаграмите на Пурбе за различните метали и неметали може да се определи термодинамичната възможност за протичане на даден процес, формите на съществуване на даден елемент при определени условия (pH и Eh), очакваните продукти на реакцията.

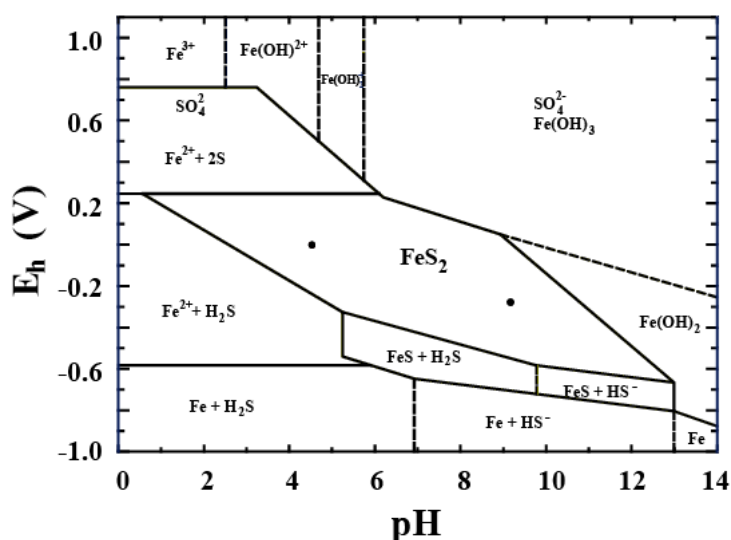
Диаграмата **не дава** информация за реалната скорост на възможните процеси, скоростта се определя от кинетиката.

Диаграми на Пурбе вече са създадени за редица сулфидни минерали и практически като се знаят (измерят) стойностите на pH и Eh на средата, може да се прецени кои от формите на съществуване на сярата и металите са налични в средата. Могат да се определят възможните да протекат окислително-редукционни процеси в пулпа.

Диаграмите на Пурбе може да се използват за определяне на състоянието на реагентите, притежаващи окислително-редукционни свойства (напр. сулфхидрилни събиратели, соли на Fe, Mn и др. модификатори).

Състоянието на повърхността на минералите, а следователно и флотационната им способност зависи от: химичния им състав, кристалната структура и електрофизичните им свойства, от физикохимичните свойства и йонния състав на течната фаза на пулпа. Познаването на състоянието на повърхността на основните минерали е необходимо, за да се направи коректен анализ на механизма на действие на реагентите и следователно - да се подберат подходящи реагенти и условия на въздействие върху минералите. Познаванията за състоянието на повърхността на минералите дава възможност да се изяснят причините и закономерностите при взаимното влияние на минералите в процеса на тяхната обработка. Електрофизичните свойства на минералите и кристалохимичният им строеж са природна даденост и влиянието на тези фактори върху състоянието на повърхността на минералите се модифицира по-трудно. Състоянието на повърхността на минералите може сравнително лесно да се промени в желана от технологична гледна точка посока чрез промяна на два основни фактора, влияещи върху него, а именно - pH и Eh на пулпа.

Познаването на pH и Eh стойностите на флотационния пулп позволява на базата на диаграмата на Пурбе за съответния



минерал да се направи извод за състоянието на повърхността на минерала и начина (реагенти и режим) на въздействие върху него с цел - постигане на желаните технологичен резултат (флотация, селекция и т.н.). Като пример ще разгледаме пирита FeS_2 . Аналогично биха могли да се изследват и други минерали.

На фиг. 7.8 е показана pH / Eh диаграмата на пирит (FeS_2). Прякно образуваната повърхност на сулфидни минерали е енергетично неустойчива и под въздействие на O_2 (от въздуха), разтворен във флотационния пулп, се окислява с образуване на различни продукти.

Фиг. 7.8. Eh-pH диаграма на системата FeS_2 - H_2O за 10^{-5} M разтворени съединения

При високи стойности на Eh на разтвора железните сулфиди се окисляват главно до Fe(OH)_3 . Обикновено в промишления пулп това е състоянието, до което се окислява повърхността на Fe сулфиди. При по-ниски стойности на Eh се получава карбонат или Fe(OH)_2 . Граничните условия за получаване на различни продукти на окислението могат да се определят по pH / Eh диаграмата. Счита се, че при отнемване на Eh на системата към отрицателни стойности, ще се предотвратява по-лесно образуването на хидрофилни корици от Fe хидроксида върху прякно образуваната минерална повърхност и по този начин ще се улеснява флотацията.

Промяната на pH на системата се осъществява чрез добавяне на киселини (най-често H_2SO_4), основи (най-често Ca(OH)_2) или на соли (най-често Na_2CO_3), които при хидролизата си водят до промяна на pH на средата. Промяната на Eh на пулпа може да се постигне чрез електрохимичната му обработка (анодна или катодна) или чрез добавяне на реагенти окислител (H_2O_2 , KMnO_4) - повишаващи Eh или редуктори (Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) - намаляващи Eh. Повишение на Eh на пулпа може да се постигне и чрез аерацията му.

С помощта на познаванията за състоянието на минералната повърхност във флотационния пулп, отчетено по диаграмата на Пурбе, може да се обясни емпирично установеното влияние на различни реагенти при флотацията на пирита. Например:

1) Установеното първоначално активизиращо въздействие на O_2 се обяснява с известна дехидратация (т. е. увеличаване на хидрофобността) на минералната повърхност. Последващото депресиращо въздействие - със значителното увеличение на Eh на средата, благоприятстващо образуването върху минералната повърхност на Fe(OH)_3 , който отново ѝ придава хидрофилни свойства;

2) Депресиращото въздействие на окислителите от типа на перманганат и бихромат също може да се обясни с повишаване на Eh на пулпа;

3) Активиращото действие на киселините може да се свърже с невъзможността да се образуват хидрофилни корици от $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - при нормално срещаните в практиката Eh стойности на пулпа;

4) Депресиращото действие на основите вероятно се дължи точно на възможността за образуване на хидрофилни корици от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (при по-ниско Eh и по-високо pH) или от $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (при по-високо Eh и по-ниско pH);

5) Двойното въздействие на Na_2CO_3 също би могло да се свърже с образуването на различни съединения върху минералната повърхност: При по-малки концентрации на Na_2CO_3 (и при слабо алкална среда) преобладава действието на CO_3^{2-} на реагента и на повърхността на минерала са получава FeCO_3 , който ѝ придава хидрофобни свойства. При по-високи концентрации на реагента (и в получената вследствие хидролизата му алкална среда) на минералната повърхност отново се образуват Fe хидроксиди (главно $\text{Fe}(\text{OH})_2$), които ѝ придават хидрофилни свойства и водят до депресия на минерала. Следователно, по измерени само pH и Eh стойности на флотационния пулп (с помощта на диаграмите на Пурбе) би могло да се оцени какво е състоянието на повърхността на пирита в пулпа и евентуално в каква посока да се променят pH и Eh (чрез какъв режим и/или реагенти), за да се получи желания технологичен резултат.

Примери за успешно използване на електрохимични явления при флотационна селекция

Флотационната селекция на сулфидни минерали е типичен пример за влиянието електрохимичните явления върху процеса и за възможността за тяхното използване.

Ясно е, че флотиремостта на минералите зависи от хидрофобността на тяхната повърхност. Хидрофобността на сулфидните минерали зависи основно от образуването на повърхността им на елементна сяра или на сулфиден слой с дефицит на метал, или метален ксантогенат и диксантоген. Реакциите, водещи до формирането на тези съединения са с електрохимичен характер. Доказано, че потенциалната разлика на фазовата граница минерал / разтвор, индикатор за която е потенциалът на пулпа, е тясно свързана с флотиремостта на сулфидните минерали.

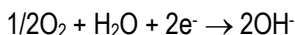
Селективната флотация на ценните сулфидни минерали от асоциираните минерални вещества, като оксиди и силикати, зависи от повърхностните окислителни продукти, образувани върху минералната повърхност. Проучванията показват, че всички метални сулфидни минерали, след излагане на въздух или водна среда, се окисляват, което води до образуването на различни повърхностни съединения с различни свойства. Степента на повърхностно окисляване на минералната повърхност е важна, защото определя естеството на повърхностния слой и способността за адсорбция на колектора. Обикновено се приема, че първоначалната стъпка за окисление на сулфидни минерали включва прехвърлянето на заредените метални йони към повърхността, последвано от разтваряне в кисели разтвори, оставяйки след себе си богата на сяра повърхност, съдържаща метал-дефицитна сулфидна решетка; докато в алкален разтвор тези метални йони хидролизат, което води до образуването на слой от метален хидроксид върху богатия на сяра сулфиден слой. След допълнително окисляване, полисулфидът може да се окисли до тиосулфат, сулфит и сулфат в неутрална до алкална среда. Богатата на сяра и с недостиг на метали повърхност е хидрофобна и следователно осигурява безколекторна флотация на минерала, докато хидрофилното повърхностно покритие на металния хидроксид депресира минералите. Механизмът на окисляване на сулфидните минерали се влияе от параметри като pH на разтвора, съдържание на кислород, както и окислително-редукционния потенциал на пулпа, тъй като механизмът включва или окисление или редукция на различни съединения на повърхността на минералите или в разтвор.

Изследвана е селективна флотационна сепарация на енаргит от халкопирит при различни потенциали на пулпа, с цел премахване на енаргита от халкопиритния концентрат. Резултатите от показват, че халкопиритът започва бързо да се окислява при много по-нисък потенциал от енаргита. Енаргитът флотира добре при потенциал по-висок от +0.2 V (спрямо наситен каломелов електрод - SCE), докато халкопиритът е напълно депресиран при потенциал по-висок от +0.2 V (спрямо SCE). Изводът е, че енаргитът може успешно да бъде отстранен от халкопирит чрез контролиране на потенциала на пулпа между +0.2 V и +0.55 V (спрямо SCE).

Пиротитът (Po) е един от най-често срещаните сулфидни минерали в обогатяването и в повечето случаи трябва да бъде отстранен. Депресирането на Po във флотацията на пенландита (Pn) е предизвикателство поради сходствата в минералния състав на двата минерала и безколекторната флотация на Po. Намерено е, че в присъствието на ксантогенати, окислително-редукционният потенциал, установен на фазовата граница минерал / разтвор, е най-важният параметър, определящ ефективността на флотацията. Поредицата от флотационни тестове при различни Eh

стойности на пулпа и схеми за използване на реагентите показват, че при нисък ОРП на пулпа, потенциалът на Рп е все още достатъчно висок, за да позволи образуването на диксантоген, който стимулира флотацията му.

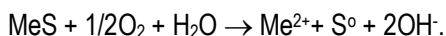
Галваничните взаимодействия между сулфидните минерали играят важна роля в процеса. Взаимодействия възникват между два сулфидни минерала (или сулфиден минерал / смесваща среда) в резултат на техния различен потенциал (потенциалът, който се установява при съответните условия). Електрохимичната активност на сулфидните минерали се определя от техния стационарен потенциал. Колкото по-голяма е разликата между стационарните потенциали, толкова по-силни са галваничните взаимодействия. При контакт на два сулфидни минерала един с друг възниква галваничен елемент, в който минералът с по-висок потенциал приема електрони от този, който е с по-нисък потенциал. По този начин на минералната повърхност с по-висок потенциал протича катодна реакция. Катодната редукция на повърхността на сулфидния минерал с по-висок стационарен потенциал може да се представи чрез уравнението:



докато анодното окисление на другия сулфиден минерал - с по-нисък стационарен потенциал се представя с уравнението:



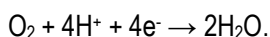
и общата реакция е:



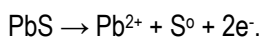
Контактът между катодните (т.е. електронни акцептори) и анодните (т.е. електронни донори) участъци води до възникването на микрогалванични елементи. Флотационните суспензии се състоят от минерали с различни електрохимични свойства. В различните системи от минерални смеси има различни галванични контакти, които повлияват минералната реактивност. Например, показано е, че галваничният контакт между пирит и сфалерит оказва влияние върху тяхното флотационно извличане. Извличането на пирита се увеличава в присъствието на сфалерит, докато извличането на сфалерит намалява в присъствието на пирит.

Изследвана е флотация на пирит в присъствието на галенит. Резултатите от електрохимичните тестове показват, че при галваничния контакт между галенит и пирит, пиритът действа като катод и галенитът - като анод - виж също фиг. 7.6. В сравнение с пирита, стационарният потенциал на галенита се оказва по-нисък при всички условия. Флотационното извличане на галенит в смес от галенит и пирит намалява в сравнение с флотацията на минерални частици само от галенит.

Галваничното взаимодействие между пирита и галенита е спонтанна реакция. Катодната полуреакция, протичаща на повърхността на пирита, е:

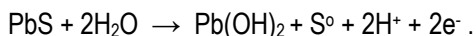


Галенитът действа като анод и анодната полуреакция се изразява както следва:



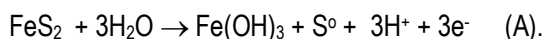
Общо, процесът протича като окислително разтваряне на галенита.

Взаимодействията на PbS електрод при флотация с ксантогенат могат да се представят със следните реакции:

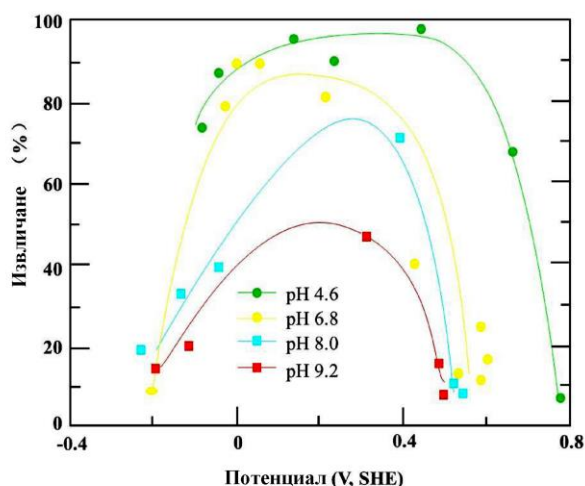


Ефектът на галваничния контакт е свързан с повишеното разтваряне на активния минерал (галенита). Металните йони хидролизират и формират хидроксо-комплекси, или утаени хидроксиди, които се адсорбират върху минералната повърхност, което я прави хидрофилна, като по този начин намалява извличането на галенита.

Влиянието на окислението на пирита върху флотацията на други ценни сулфидни минерали е важен проблем за минералната индустрия. Стационарният потенциал на свежа пиритна повърхност е -0.28 V (SHE) при pH 9.2, а при pH 4.6 е 0 V (SHE). Пиритът лесно се окислява във водни разтвори при нормални условия на околната среда, в резултат на което стационарният му потенциал става по-положителен, съответно 0.2 V (SHE) при pH 9.2 и 0.6 V (SHE) при pH 4.6. Приема се, че окислителната реакция следва уравнение (А) и/или протичат реакции, водещи до формиране на хидрофобни видове, съдържащи сяра, като сулфиди с недостиг на метални йони, полисулфиди.

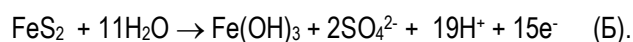


На фиг. 7.9 е представено флотационното извличане на пирита като функция на потенциала на разтвора при pH 4.6, 6.8, 8.0 и 9.2 при отсъствие на сулфидни колектори - като ксантогенат. Фигурата показва, че извличането на пирита е силно зависимо от pH и Eh на разтвора, което предполага, че повърхностната хидрофобност на пирита е функция на наличието на хидрофобни видове, съдържащи сяра - като сулфиди с недостиг на метални йони, полисулфиди или елементарна сяра и хидрофилни видове като железен хидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Фиг. 7.9. Флотационно извличане на пирита като функция на потенциала на разтвора при различно pH

Долната граница на флотация се определя от потенциала, при който се осъществява реакцията, описана с уравнение (A) или други реакции, водещи до формирането на нестехиометрични сулфиди (с недостиг на метал). Горната граница на флотация се контролира от агресивното окисление на пирита, представено от уравнение (Б), което генерира разтворими сулфати вместо хидрофобна сяра. Генерират се и хидрофилни железни хидроксида.



Този пример ясно показва значението на контрола на pH на разтвора и Eh за постигане на възможно най-доброто разделяне на ценните метални сулфиди от пирита.

Окисляването на халкопирита води до образуването на метално-дефицитен слой, с освобождаването както на железни, така и на медни йони от повърхността на халкопирита. Освобождаването на йоните на желязото е по-голямо от това на медните йони, което прави повърхността по-дефицитна спрямо желязото в сравнение с дефицита на мед. Желязото, освободено от повърхността на халкопирита, при алкални условия образува слой от железен оксид / хидроксид над слоя, богат на сяра. Сулфидът, останал в метало-дефицитния слой, може да се окисли до дисулфид, S_2^{2-} , полисулфид, S_n^{2-} и елементарна сяра. Това са химични форми, които са хидрофобни и следователно подобряват флотацията на халкопирита. При по-нататъшно окисляване или кондициониране с O_2 или H_2O_2 се образуват йони като $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Те, заедно с железния хидроксид, са хидрофилни и следователно намаляват флотацията на халкопиритни минерали. Балансът на тези хидрофобни и хидрофилни форми, за които е известно, че са повлияни от pH на разтвора, концентрация на кислород, както и от Eh на пулпа, контролира флотацията на халкопирита. Изследванията показват, че безколекторната флотация на халкопирит при кисели условия се възпрепятства, когато Eh е нисък и отрицателен. Увеличаването на Eh чрез аериране или прибавяне на окислителни реагенти води до възстановяване на извличането на халкопирит, поради образуването на повърхността на полисулфид или елементарна сяра.

Както бе споменато по-горе, общоприето е, че пиритната минерална повърхност при окисление се състои от необработен пиритен слой, който е покрит с реагирал сулфиден слой. Над този реагирал слой е слой от продукти на окислението на желязото, съставен от железни оксиди / хидроксида. Равновесието и порьозността на образувания слой е повлияно от източника на пирит, както и условията на разтвора.

Обикновено флотацията на пирита е много силна в кисела среда в присъствието на ксантогенат, но скоростта намалява с увеличаване на pH поради образуването на железен хидроксид. В някои случаи обаче пиритът проявява добри флотационни свойства при алкално pH на средата, дължащи се на активирането на пирита от медни йони, присъстващи в разтвора. Медните йони имат по-силен афинитет към тиоловите колектори, отколкото желязото. Следователно, тяхната адсорбция върху повърхността на пирита увеличава нейния повърхностен афинитет към адсорбция на ксантогенатните колектори, което е нежелателно в повечето ситуации. Най-добрият резултат за флотация на халкопирит срещу пирит е постигнат при умерено аериране. При силно аерирани условия ефективността на флотация на халкопирита значително намалява. Извличането на пирит, от друга страна, намалява непрекъснато при аериране на пулпа. Резултатите от повърхностния анализ (XPS) потвърждават образуването на по-хидрофилни химични съединения (оксиди/ хидроксида) на желязото върху пирита с нарастване на времето на аерация, което води до непрекъснато намаляване на извличането на пирита във всички халкопиритни / пиритни смеси при аериране. По

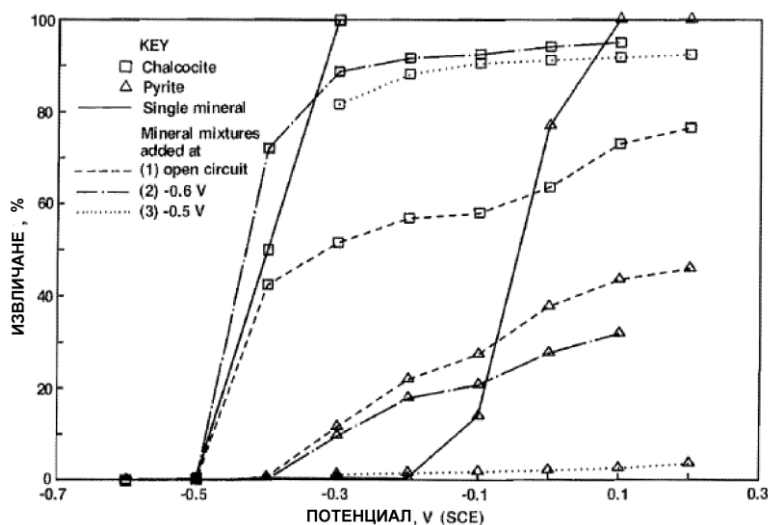
подобен начин анализът на повърхността показва, че слабата ефективност на флотация, наблюдавана за халкопирита след продължително аериране, се дължи на повишеното образуване на хидрофилни химични съединения (оксиди/ хидроксиди) на желязото върху повърхността на халкопирита.

Установено е, че степените на разтваряне на медта от халкопирит и цинк от сфалерит се увеличава значително, когато тези метали са в контакт с пирит. Разтварянето на Cu се увеличава с коефициент 4.6, когато галваничното разтваряне на $\text{CuFeS}_2 / \text{FeS}_2$ се сравнява с разтварянето на CuFeS_2 при 30 °C. Галваничното разтваряне на Zn в системата $\text{ZnS} / \text{FeS}_2$ в сравнение с разтварянето само на ZnS се увеличава с фактор 2 при 30 °C.

Въпреки всичко описано по-горе, трябва да се има предвид, че не е възможно да се обобщи еднозначно връзката между електрохимичните променливи в пулпа (като Eh и концентрация на разтворен кислород) и флотационно поведение на сулфидни минерали от различни находища, поради различия, дължащи се на различията в минералогията и електрохимичната активност на сулфидните минерали. Минералогията на сулфидните руди от различни находища и дори в едно и също находище се променя драстично. Съдържанието на различни минерали и степента на освобождаването им могат да варират значително.

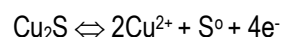
Освен степента на освобождаване, промените в минералогичния състав на входящия към флотационния процес материал влияят върху химичните, електрохимичните и галваничните реакции и тяхната кинетика във флотационния пулп. Въпреки това е ясно, че е възможно минералите да флотират или се депресират последователно, като се променят окислително-редукционните условия в пулпа и че съществуващите окислително-редукционни потенциали определят дали минералът ще флотира. Следователно, контролът на процеса на окисляване във флотационния пулп може да подобри селективната флотация. Обикновено този контрол се осъществява чрез промяна на съдържанието на разтворен кислород или на pH на пулпа (в съответствие с диаграмите на Пурбе).

Външният контрол на електрохимичния потенциал на слой сулфидни минерални частици е изследван от Бюрото по мините, като метод за контролиране на взаимодействието на частиците с органични колектори и по този начин - контролиране на флотационния процес. Цилиндрично оформен, до 300 g слой от сулфидни минерални частици се използва като работен електрод за изследването. Установено е, че концентрацията на разтворения кислород в електролита има значителен ефект върху потенциалния профил в минералния слой. Необходими са ниски концентрации на кислород за постигане на равномерно разпределение на електрохимичния потенциал в системата. Чрез контролиране на потенциала е постигната, при използване на етилксантогенат, ефективна флотационна сепарация на халкоцит от пирит, но флотационното поведение на сместа не следва флотационното поведение на отделните минерали - фиг. 7.10. Наличието на друг сулфиден минерал променя поведението на флотация с етилксантогинат в резултат на галванично взаимодействие, дължащо се на контакта между халкоцита и пирита. Продуктите за разтваряне на халкоцита имат вредно въздействие върху пиритната флотация чрез активиране на флотацията под -0.1 V (SCE) и депресия на флотация над -0.1 V. Продуктите от разтваряне на пирита нямат ефект върху флотацията на халкоцита.

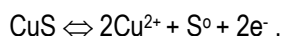
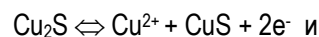


Фиг. 7.10. Флотационно извличане на халкоцит и пирит при pH 9.2 като функция на потенциала - за самостоятелно флотируми минерали и в смес

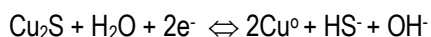
Очевидното активиране на пирита и депресията на халкоцита в смес може да бъде частично обяснено като се вземат под внимание електрохимичните реакции, които се появяват преди добавянето на колектора:



или последователно протичащите реакции



Смята се, че при потенциал под -0.55 V протичащите редукционни реакции са:



или, ако на повърхността има CuS:



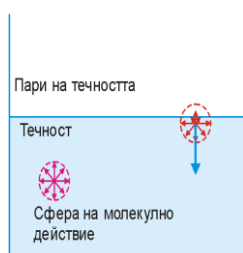
Депресията на пирита в сместа при потенциали $> -0.1 \text{ V}$ се обяснява с предположението, че пиритните частици са станали хидрофилни чрез повърхностна реакция, включваща галванично свързване с халкоцит. Ако наличието на пирит увеличава окисляването на халкоцита е възможно получените медни йони да се хидролизират и да са отговорни за наблюдаваната хидрофилна повърхност на пиритните частици. Депресията на халкоцита при контакта с пирит може да се дължи и на окислени повърхностни видове, които са резултат от повишената скорост на окисляване на халкоцита в контакт с пирит.

Когато няма възможност за галванично свързване между двата минерала окисляването на халкоцита се намалява и флотацията на халкоцита от сместа прилича на флотационното поведение на самостоятелен минерал. Производството на HS^- чрез гореописаните реакции при предварително зададения потенциал -0.6 V (случай 2 на фиг. 7.10) се счита за отговорно за наблюдаваната флотация на пирит при потенциали $< -0.1 \text{ V}$, при които пиритът сам по себе си не се очаква да флотира с етилксантогенат.

ТЕМА 8. ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАТА МЕЖДУ ДВЕ ФАЗИ - ПОВЪРХНОСТНО НАПРЕЖЕНИЕ, АДХЕЗИЯ, КОХЕЗИЯ, КАПИЛЯРНОСТ, ОМОКРЯНЕ НА ТВЪРДА ПОВЪРХНОСТ, ПРИЛЕПВАНЕ НА ТВЪРДА ЧАСТИЦА КЪМ ГАЗОВО МЕХУРЧЕ.

Повърхностно напрежение

Междуфазовите повърхности са специфични. Тази специфичност се обуславя от енергетичната характеристика на системата. За флотационния процес голямо значение имат свойствата на тези разделителни повърхности на фазите. Молекулите, влизащи в състава на граничните повърхности между фазите, притежават съвсем различни свойства от молекулите от вътрешните части на фазите. Колкото са по-дребни частиците в системата, толкова по-силно се проявяват повърхностните им свойства. Причината **за появата** на повърхностните свойства е хетерогенността на системата.



Фиг. 8.1. Възникване на некомпенсирани сили на привличане, действащи на фазовата граница

Нека да разгледаме слой течност, разположен на самата граница между течната фаза и съприкосновяващ се с нея газ (фиг. 8.1). В обема на течността, всяка молекула е обкръжена от всички страни с други молекули и поради това върху нея действат сили на привличане от всички посоки. Равнодействащата на молекулните взаимодействия в този случай е равна на нула. Повърхностите, разделящи отделните фази, се отличават от вътрешните им части по това, че притежават особен запас от енергия, наречена повърхностна. Молекулите, разположени на самата гранична повърхност или в непосредствена близост с нея, са подложени на привличане от страната на течната фаза в много по-голяма степен, отколкото от страна на газовата фаза, тъй като първата е с много по-голяма плътност. Поради тази причина на молекулите от повърхностния слой действа равнодействаща сила, насочена към вътрешността на течността във вертикално направление спрямо фазовата граница (**повърхностна свободна енергия E**). Точно тази сила поражда стремеж към свиване на свободните повърхности на течностите. Мярка за този стремеж е величината повърхностно напрежение. За да може да се пренесе една молекула от обема на течността до нейната повърхност и да се задържи там, очевидно е необходимо да се изразходва работа. Работата, необходима за създаване на единица повърхност от дадена междуфазова граница, извършена срещу силите на привличане от молекулите на течността, се нарича повърхностно напрежение σ , J/m² и

$$\sigma = A / S \quad (8.1)$$

където: A – работата, S – площта на повърхността на течността.

Тъй като промяната на енергията на Хелмхолц е мярка за необемната работа, извършена от системата, то термодинамичната дефиниция на повърхностното напрежение е: промяната на енергията на Хелмхолц за създаване на единица повърхност на междуфазова граница, извършена срещу равнодействащата на силите на привличане на течността, при постоянни обем и температура, т.е.

$$d\sigma = (dF/dS)_{V,T} \quad (8.2)$$

С увеличаване на температурата на течността, повърхностното напрежение намалява до достигане на критичната температура (най-общо - най-високата температура, при която могат да съществуват едновременно течност и нейните пари).

Стойността на повърхностното напрежение зависи от химичната природа на контактуващите фази. За да има съпоставимост, данните във физикохимичните таблици дават винаги стойностите на повърхностното напрежение на границата течност / въздух. Колкото по-полярни са молекулите на течността, толкова по-високо е повърхностното напрежение.

Повърхностното напрежение на водата при 20 °C е 72.8 mJ/m², а на повечето органичните течности е в обхвата от 20 до 40 mJ/m². За разлика от органичните съединения и водата, минералните повърхности на твърдите тела притежават значително по-голяма повърхностна енергия, достигаща стотици и дори хиляди mJ/m².

Кохезията характеризира силата на междумолекулно привличане между молекулите на едно вещество. Това е свойство присъщо на веществото. Резултат е от неравномерното разпределение на електроните (което зависи от формата и структурата на молекулите), когато молекулите се доближават една до друга. Това разпределение създава електрическо привличане, което може да поддържа микроскопична структура, като например капка вода. Едно от веществата с висока кохезия е водата, което се дължи на факта, че всяка молекула може да направи четири водородни връзки с други водни молекули в тетраедрична конфигурация.

Адхезията представлява привличането или сцеплението между молекулите на повърхността на разнородни твърди или течни вещества. В отделни случаи адхезията може да се окаже по-силна от кохезията.

Предложени са пет механизма на сцепление, за да се обясни защо един материал се придържа към друг:

- Механичен - адхезивните материали запълват празнините или порите на повърхностите и се задържат повърхностите чрез блокиране.

- Химичен - наблюдава се когато повърхностните атоми на две отделни повърхности образуват йонни, ковалентни или водородни връзки.

- Електростатичен - някои проводящи материали могат да отдадат електрони, и се получава разлика в електрическия заряд. Това води до структура, подобна на кондензатор и създава електростатична сила на привличане между материалите.

- Дифузионен - този механизъм се наблюдава, когато молекулите и на двата материала са подвижни и разтворими една в друга. Такъв е случаят при полимерни вериги, където единият край на молекулата дифундира в другия материал. Това е и механизмът, участващ в синтероването. Когато металните или керамичните прахове се пресоват заедно и се нагряват, атомите дифундират от единия материал в другия и така двата материала се съединяват.

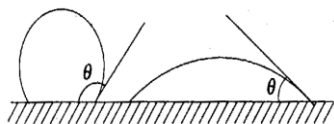
- Адсорбционен - при т. нар. дисперсионната адхезия, известна още като физисорбция двата материала се задържат заедно от междумолекулни взаимодействия, напр. Ван дер Ваалсови сили. В тази част от физикохимията, която изследва повърхностните явления, се изучава точно дисперсионната адхезия. В типична система "твърдо-течно-газ" (като капка течност върху твърдо тяло, заобиколена от въздух) контактният ъгъл се използва за индиректна оценка на адхезията.

Омокряне и контактни ъгли

Явлението на разтичане на течност във вид на тънък филм по повърхността на твърдо тяло се нарича омокряне. Когато това явление не се осъществява напълно, течността остава на капки върху повърхността на твърдото тяло. Явлението омокряне на твърдите повърхности на минералните частици е свързано със силите на взаимодействие между водните молекули и повърхността на частиците (адхезионните сили). Когато силите на привличане между водните молекули (кохезионните сили) са по-малки от адхезионните сили, водната капка поставена върху твърдата повърхност се разлива (омокря я), като измества газовата фаза от площта на омокряне. Линията, ограждаща площта е граница на трите фази и се нарича периметър на омокряне. Периметърът на омокряне характеризира равновесното състояние на системата. Степента на омокряне на твърдата повърхност се определя от хидрофобните или хидрофилните ѝ свойства и се характеризира с ъгъла на омокряне (θ).

Течно-газовата фазова граница сключва с твърдата повърхност ъгъл, наричен контактен ъгъл или ъгъл на омокряне. Тъй като на това определение отговарят два, допълващи се до 180° ъгъла, прието е ъгълът на омокряне θ да се отчита в течната фаза (фиг. 8.2). Когато системата е твърдо тяло-течно-течно θ се отчита в по-полярната течност. В зависимост от стойността на θ се говори за частично омокряне (при $0^\circ < \theta < 90^\circ$) и за неомокряне (при $\theta > 90^\circ$). Крайните гранични стойности са $\theta = 0^\circ$ - абсолютно омокряне и $\theta = 180^\circ$ - абсолютно неомокряне. Повърхностните напрежения на границите твърдо тяло-газ (σ_{SG}), твърдо тяло – течност (σ_{SL}) и течност – газ (σ_{LG}) определят еднозначно равновесната стойност на θ , съгласно уравнението на Юнг:

$$\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG} \quad (8.3).$$

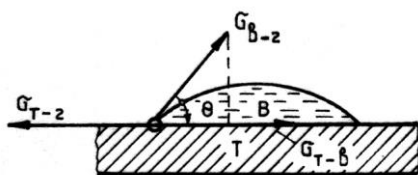


Фиг. 8.2. Определяне на контактен ъгъл

В уравнение (8.3) σ_{SG} е равновесната стойност на повърхностното напрежение при дадено парно налягане и температура. Горната зависимост може да се запише и по друг начин:

$$W_a = \sigma_{LG} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (8.4)$$

където $W_a = \sigma_{LG} + \sigma_{SG} - \sigma_{SL}$ е т. нар. работа на адхезия, т. е. работата (отнесена към 1 cm^2), необходима за разделяне на две съседни фази фиг. 8.3.



Фиг. 8.3. Повърхностни напрежения, действащи на фазовите граници при омокряне

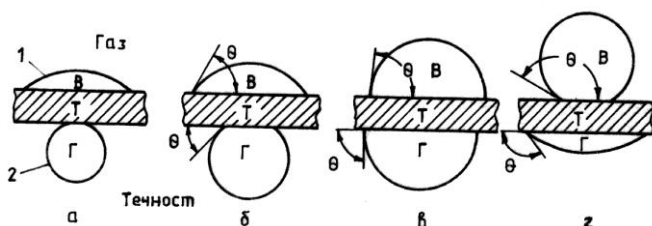
Въведено е още едно понятие, характеризиращо омокрянето и наречено адхезионно напрежение A:

$$A = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (8.5).$$

Уравнението на Юнг е изведено за идеално гладка хомогенна повърхност. Повърхността на реалните тела е грапава и нееднородна в енергийно отношение. При реалните тела видимият контактен ъгъл θ_{ef} е функция на локалните контактни ъгли θ_i и частта от общата повърхност f_i , която е заета от дадения вид нехомогенност:

$$\cos \theta_{ef} = \sum_i f_i \cos \theta_i \quad (8.6).$$

Минералите, с ъгъл на омокряне по-малък от 90° , спадат към групата на хидрофилните минерали, а тези с ъгъл на омокряне по-голям от 90° – към групата на хидрофобните. Ребиндер нарича преходното състояние на повърхността от хидрофилно в хидрофобно *инверсионна точка*. Абсолютно хидрофобни ще бъдат тези тела, за които ъгълът на омокряне ще бъде равен на 180° .

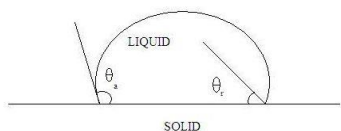


Фиг. 8.4. Различни степени на омокряне на минерални частици: 1 – водна капка; 2 – въздушно мехурче

На фиг. 8.4 са показани различни случаи на омокряне на минерална частица, чиято горна част е разположена във въздушна среда, а долната част – в течна среда. В първия вариант (а) има пълно омокряне, т.е. водната капка почти напълно се разлива по повърхността на минерала. При доближаване на въздушно мехурче към повърхността на същия минерал (във водна среда), то не може да разруши хидратния слой около повърхността на минерала и не се закрепва към нея. Това се получава при силно хидрофилни минерали. В следващите варианти (б, в, г) степента на омокряне на минералните повърхности намалява. Последният вариант е характерен за хидрофобните частици. Хидрофилните частици не могат да изплуват (не флотират) на повърхността. Хидрофобните частици ще флотират.

Ако добавим малко количество течност към капка, контактната линия няма да се промени и контактният ъгъл ще се увеличи. По същия начин, ако отстраним малко количество течност от капката, контактната линия ще бъде непроменена и контактният ъгъл ще намалее. Това явление се нарича хистерезис на контактният ъгъл. Следователно, капка, поставена върху твърдата повърхност има поредица от контактни ъгли - от така наречения контактен ъгъл при напредване (максимален - θ_a) до така наречения контактен ъгъл при отдръпване (минимален - θ_r) - фиг. 8.5. Равновесният контактен ъгъл, дефиниран от Юнг, се намира между тези стойности. Големината на хистерезиса се характеризира с разликата:

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (8.7)$$



Фиг. 8.5 Схематично представяне на контактният ъгъл на напредване (θ_a) и контактният ъгъл на отдръпване (θ_r)

Уравнението на Юнг е напълно коректно за плоска повърхност, но дори при гладка повърхност капката има хистерезис на контактният ъгъл. Хистерезисът на контактният ъгъл води до забавяне на движението на трифазния периметър на омокрянето по твърдата повърхност.

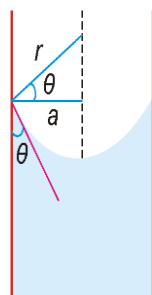
Хистерезисът се разглежда, като явление с молекулен характер. Той зависи от трайността на закрепването на молекулите на водата или на въздуха върху твърдата минерална повърхност.

Относно влиянието на хистерезиса на омокрянето върху флотационните свойства на минералите, Ребиндер прави следните изводи:

- Действието на флотационните реагенти – събиратели се свежда до въздействието върху големината на хистерезиса на омокрянето;
- Хистерезисът на омокрянето нараства при закрепването на събирателя върху минералната повърхност и достига максимум при насищане на адсорбционния слой;
- Значителен брой минерали, характеризиращи се с добри хидрофобни повърхности, притежават значителен хистерезис на омокряне, при липса на реагенти – събиратели;
- Хистерезисът на омокрянето расте в зависимост от грапавостта на минералната повърхност.

Ъгълът на омокрянето обяснява пенния флотационен процес, **преди** да започнат да се използват флотационните реагенти. Изплуването на минералните частици и образуването на съответните ципи върху повърхността на водата е пряко свързано с мокрещите свойства на минералната повърхност. Тези свойства се определят с ъгъла на омокряне. Много наблюдения показват, че между естествената флотационната способност на минералната повърхност и ъгъла на омокряне съществува определена зависимост.

От уравнението на Юнг се вижда, че стойността на θ се променя при промяна на стойностите на трите повърхностни напрежения. На практика това най-често се постига чрез адсорбцията на ПАВ на границите течност-газ и твърдо тяло-газ. σ_{SL} (или σ_{SG}) може да се промени чрез предварително обработване на твърдата повърхност, напр. оксидиране, нитриране, нанасяне на органично вещество. По този начин твърдите повърхности могат да се хидрофилизират или хидрофобизират, т. е. да се направят омокряеми или неомокряеми от водата. Важна роля в тези процеси играе ориентацията на дифилните молекули на ПАВ в адсорбционния слой, образуван на повърхността на твърдото тяло.



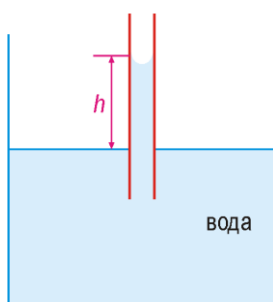
Капилярност

Изменението на нивото на течностите в тесни тръбички или цепнатини, предизвикано от повърхностното напрежение, се нарича **капилярност**.

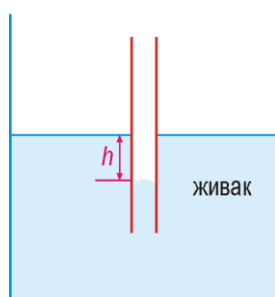
Капилярните явления включват всички ефекти, свързани със съществуването на повърхностно напрежение - фиг. 8.6.

Фиг. 8.6. Възникване на капилярните явления

На фигура 8.7а,б са представени стъклени капиляри, потопени във вода (мокреща течност) и в живак (немокреща течност). Свободната повърхност на течността в капилярите и в двата случая има характерна сферична форма, която се нарича **мениск**. При мокреща течност менискът е **вдлъбнат**, а при немокреща течност той е **изпъкнал**.



а



б

Фиг.8.7. Капилярност при

а) мокреща течност, б) немокреща течност

Може да се докаже, че в капилярна тръбичка с радиус a една мокреща течност се издига на височина h над свободната повърхност на течността в широкия съд (фиг.8.9) , която е

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{a g \rho} . \quad (8.8)$$

Тук σ е повърхностното напрежение на течността, θ - ъгълът на омокряне, a - радиусът на капилярата, ρ - плътността на течността, а g - земното ускорение; при вдлъбнат мениск знакът е "-".

Прилепване на твърдите частици към газовите мехурчета

Образуването на флотационен комплекс минерална частица / въздушно мехурче е основен акт на процеса на пенната флотация.

Агрегатите (минерал / мехурче) се образуват при сблъскване на хидрофобни частици с въздушните мехурчета или чрез отделяне на газови мехурчета от разтвора и закрепването им към повърхността на хидрофобизирани минерални частици. Това са основните пътища за минерализация на мехурите при флотацията.

Термодинамично разглеждане на процеса на прилепване на минералната частица към въздушното мехурче при сблъскване

Съгласно химичната термодинамика, при постоянна температура и налягане, всеки процес протича с определена скорост в направление, насочено към намаляване на свободната енергия на дадена система. Равновесно състояние на системата се получава при минимум на свободната ѝ енергия. Минерализираните мехури са по-стабилна система, с по-малко свободна енергия, в сравнение със системата, състояща се от неминерализирани мехурчета и минерални частици, подготвени за флотация. Следователно основният акт на флотацията се осъществява с намаляване на

свободната повърхностна енергия (E) на флотационната система (т.е. на **повърхностната енергия на граничните повърхности**).

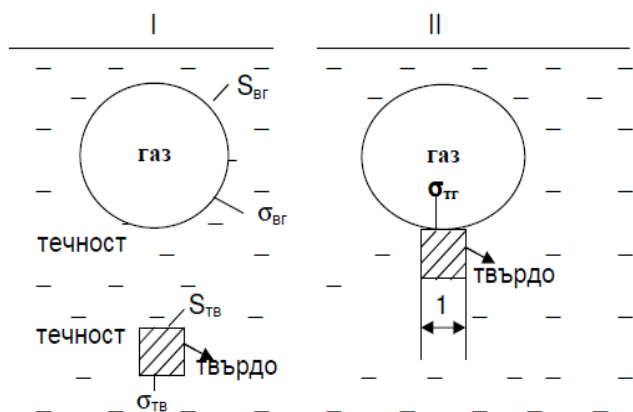
Повърхностната свободна енергия на флотационната система до момента на прилепване на минералната частица към въздушния мехур (фиг. 8.8 – I) се дава с израза:

$$E_1 = S_{ТВ} \cdot \sigma_{ТВ} + S_{ВГ} \cdot \sigma_{ВГ} \quad (8.9)$$

където $S_{ТВ}$ - площта на граничната повърхност твърдо / вода, $S_{ВГ}$ - площта на граничната повърхност вода / газ, $\sigma_{ТВ}$ и $\sigma_{ВГ}$ - повърхностните енергии за същите гранични повърхности.

След прилепването на минералната частица към въздушния мехур (фиг. 8.8 – II), свободната повърхностна енергия се дава с израза:

Фиг. 8.8. Състояние и сравнение на повърхностната енергия за двата случая: I – преди прилепването, II – след прилепването



$$E_2 = (S_{ТВ} - S_{ТГ}) \cdot \sigma_{ТВ} + (S_{ВГ} - S_{ТГ}) \cdot \sigma_{ВГ} + S_{ТГ} \cdot \sigma_{ТГ} \quad (8.10)$$

където $S_{ТГ}$ е площта на образуваната при прилепването

гранична повърхност твърдо/газ, а $\sigma_{ТГ}$ - повърхностната ѝ енергия.

Намаляването на повърхностната свободна енергия на системата може да се изрази по следния начин, (като се приеме, че $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТВ} = \sigma_{ВГ} \cdot \cos \theta$ и $S_{ТГ} = 1$):

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \sigma_{ВГ} \cdot (1 - \cos \theta) \quad (8.11)$$

Уравнението (8.11) изразява вероятността за прилепване на минералната частица към газовото мехурче. Колкото по-голям е ъгълът на омокряне (т.е., колкото по-хидрофобна е минералната повърхност) и колкото по-голяма е повърхностната енергия $\sigma_{ВГ}$, толкова по-вероятно е образуването на агрегата частица / мехурче.

Прието е изразът в скобите на уравнение (8.11), да се обозначава с:

$$F = 1 - \cos \theta, \quad (8.12)$$

където F се нарича фактор на флотация. Когато $\theta = 0^\circ$ (т.е. за абсолютно хидрофилни повърхности), факторът на флотация има стойност нула. При $\theta = 90^\circ$, факторът на флотация има стойност единица, а при $\theta = 180^\circ$ (т.е. абсолютно хидрофобни повърхности), факторът на флотация има максимална стойност две.

Термодинамично разглеждане на процеса на отделяне на въздушното мехурче от разтвора

Разтворимостта на газовете във вода (когато не реагират с водата) е толкова по-малка, колкото е по-ниско налягането им над водата. Ако водата съдържа разтворени газове, в количество близко до насищане, понижението на налягането в пулпа ще предизвика отделянето на дребни газови мехурчета, които се закрепват върху хидрофобни минерални повърхности. Прилепналото мехурче, отделено от разтвора върху повърхността на частицата, не винаги е в състояние да увлече частицата в пяната. Към това мехурче прилепва по-едро мехурче (слепва се = коалесцира с него), закрепва се към частицата и при достатъчно подемна сила я изнася в пенния слой. Образуваните в пулпа мехурчета имат свободна повърхностна енергия. Работата за образуване на новата гранична повърхност е:

$$A_1 = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \sigma_{ВГ} \quad (8.13)$$

където: R - радиусът на въздушното мехурче.

Ако мехурчето възниква върху твърдата минерална повърхност, а не в обема на водата, работата е:

$$A_2 = S_{ВГ} \cdot \sigma_{ВГ} + S_{ТГ} \cdot \sigma_{ТГ} - S_{ТВ} \cdot \sigma_{ТВ} \quad (8.14)$$

Работата за образуване на газово мехурче върху твърда повърхност е по-малка от работата за образуване на мехурче в обема на водата, т.е. $A_2 < A_1$. При това, колкото по-голям е ъгълът на омокряне θ или колкото по-хидрофобна е повърхността на минералната частица и колкото по-малко е повърхностното напрежение на течността, толкова по-вероятно е образуването на газови мехури, отделени от разтвора, върху частицата.

Механизъм на образуване на комплекса "минерална частица / въздушно мехурче", при сблъскване на въздушно мехурче и частица

Срещата на въздушните мехурчета с минералните частици и тяхното закрепване се свързва с динамиката на частично разкъсване на тънкия слой вода между повърхността на минералните частици и газовите мехурчета. Основните етапи на прилепване на минералната частица към мехура са:

- приближаване на частицата и въздушното мехурче;
- разрушаване на водния слой между тях;
- закрепване на частицата към въздушното мехурче.

Във флотационния пулп съществуват условия за приближаване и удар на минералната частица с въздушното мехурче. Между приближаващите се частица и мехурче има слой вода, който изтича сравнително лесно и бързо. След това хидратните слоеве, обкръжаващи частицата и мехурчето се допират. Водните молекули в хидратните слоеве са разположени в силовото поле на повърхностите и тяхното разрушаване не може да протича произволно. До момента на допиране на хидратните слоеве, изтъняването на водния слой между тях не е придружено с изменение на свободната енергия на системата (т.е. на повърхностна енергия на граничната повърхност между частицата и мехурчето). Изтичането на обикновения слой вода, се извършва при чисто хидродинамични съпротивления, толкова по-бързо, колкото по-силен е ударът между частицата и мехурчето и колкото по-малка е площта на процепа между тях. Изтъняването на водния слой увеличава свободната повърхностна енергия на системата, тъй-като в хидратните слоеве взаимното сцепление на молекулите е голямо и при намаляване на дебелината им, расте съпротивлението им срещу разрушаване. За да прилепне частицата към мехурчето, трябва да се преодолее енергийна бариера. Това означава, че е необходима допълнителна работа, извършвана от външни сили, за да се преодолее възникналото енергийно противодействие.

В пулпа такива сили са: силата на теглото на частицата, силата на действащите потоци и вихри и ударите при разбъркването на пулпа. Щом общата дебелина на хидратния слой достигне достатъчно малка стойност, наречена критична дебелина на скъсване, изтъняването, а от там и сближаването на частицата и мехурчето, ще се осъществят самопроизволно с голяма скорост, тъй като свободната енергия на тънкия слой рязко намалява. Мехурчето и частицата прилепват скокообразно. Образува се допирна площ с диаметър, контурът на която представлява трифазен периметър на омокряне. Той се разширява при достатъчно голяма хидрофобност на повърхността. След сближаване на частицата и мехурчето, върху допирната площ остава тънка водна ципа (с дебелина няколко молекулни диаметъра), която е свързана много здраво с твърдата повърхност. Отстраняването на тази водна ципа е свързано с увеличаване свободната енергия на системата. Това става с изразходване на голямо количество външна енергия. При по-голяма хидрофобност, остатъчната ципа е по-тънка и здравината на прилепване – по-голяма.

От значение за прилепването е и формата на минералните зърна. Приближаването на зърното с по-острия му край или с присъстващо на повърхността му мехурче, подобрява условията за разрушаване на хидратните обвивки и за изтичане на водата между тях.

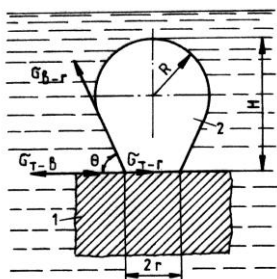
Механизъм на образуване на комплекса минерална частица / въздушно мехурче, при отделяне на газови мехурчета от разтвора (пулпа)

Понижаването на налягането в пулпа води до пресищането му с разтворени газове. За определен интервал от време газовите молекули се натрупват в определени места в пулпа, като разкъсват връзките между водните молекули. След това газовите молекули се обединяват, под действието на молекулни сили и образуват зародиши на мехурчета, с радиус R_{min} . Капилярното налягане в мехурчето е обратно пропорционално на радиуса му, т.е. ако радиусът на мехурчето е много малък, капилярното налягане е достатъчно голямо, за да предизвика разтваряне на газовото мехурче. Зародишът на мехурчето ще съществува, ако налягането на газа в него не превишава външното налягане на газа, при което течността е наситена спрямо разтворения газ. Мехурчето нараства, поради дифузия на разтворените газове от разтвора към него. Колкото тъгълът на омокряне на дадена частица е по-голям, толкова по-лесно възниква газовото мехурче върху минералната ѝ повърхност. В този случай откъсването на водните молекули от повърхността на частицата се извършва по-лесно.

Закрепване на минералната частица върху мехурчето

Здравината на прилепването на частицата към мехурчето се определя от това, че при откъсването ѝ се повишава свободната повърхностна енергия. На откъсването се противопоставя и увеличаването на тъгъла на омокряне,

поради влиянието на хистерезиса на омокряне. Това води до голяма сила на прилепване = сила на адхезия (фиг. 8.9).



Фиг. 8.9. Схема за определяне закрепването на газово мехурче към частицата

Силата на прилепване F_1 , задържа мехурчето върху повърхността на минерала и действа по периметъра на допирната площ мехурче / минерал. Тази сила се изразява чрез формулата:

$$F_1 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_{\text{вг}} \cdot \sin \theta \quad (8.15)$$

където r - радиус на кръга, по който мехурчето се закрепва към твърдата повърхност, θ - ъгъл на омокряне, $\sigma_{\text{вг}}$ - повърхностното напрежение на границата течност - газ, $\sigma_{\text{вг}} \sin \theta$ - вертикалната компонента на силата на повърхностното напрежение на границата течност - газ.

Течността действа на мехурчето с хидростатична подемна сила F_2 , която се дава, съгласно закона на Архимед, с израза:

$$F_2 = v \cdot \rho \cdot g \quad (8.16)$$

където: v - обем на мехурчето, ρ - плътността на течността, g - земното ускорение.

Заедно със силата F_2 за откъсването на мехура от частицата, действа и силата F_3 - която се образува от излишното налягане в мехура:

$$F_3 = \pi \cdot r^2 \left(\frac{2 \cdot \sigma_{\text{вг}}}{R} - H \cdot g \cdot \rho \right) \quad (8.17)$$

където: H - височината на мехура; R - радиуса на мехура.

При равновесие на силите в системата се получава равенство на откъсващите и задържащите сили:

$$F_1 = F_2 + F_3 \quad \text{или} \quad 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_{\text{вг}} \cdot \sin \theta = V \cdot \rho \cdot g + \pi \cdot r^2 \cdot \left(\frac{2 \cdot \sigma_{\text{вг}}}{R} - H \cdot g \cdot \rho \right) \quad (8.18)$$

Във флотационния пулп възникват различни по характер сили, които влияят на откъсването на частицата от мехурчето. Това са: масата на частицата, силите на удар между мехурчетата и между частиците и частите на машините и инерционните сили, които зависят от характера на движението (напр. центробежните сили). Откъсването на мехурчето от твърдата повърхност започва със съкращаване големината на допирната площ. Хистерезисът на омокрянето се противопоставя на това явление до пълното изчезване на допирателната площ, след което частицата се отдалечава от мехура, преодолявайки енергийната бариера. Ако силата, откъсваща частицата от мехурчето, се окаже недостатъчна за бързото преодоляване на енергийната бариера, частицата може отново да прилепне към въздушното мехурче.

От уравнението (8.18) могат да се направят следните изводи:

- Колкото по-малък е радиусът на мехура, толкова по-голям ъгъл на омокряне е необходим за да се извърши минерализацията;
- При по-голяма контактна повърхност между мехура и частицата, за да се осъществи прилепването е необходимо да се намали размерът на мехура;
- Намалването на повърхностното напрежение на границата газ / течност, не влияе върху трайността на закрепването на частицата към мехура.

Изхождайки от уравнението (8.18) е изведено уравнението за равновесие на малка частица, прилепнала към сравнително голям въздушен мехур:

$$P = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_{\text{вг}} \cdot \sin \theta - \frac{4 \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\text{вг}}}{R} \quad (8.19)$$

където: P - теглото на частицата във вода.

При преобразуване на уравнението, може да се определи ъгълът на омокряне θ за равновесно състояние:

$$\sin \theta = \frac{P}{4 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_{\text{BF}}} + \frac{r}{R} \quad (8.20)$$

Това уравнение показва, че равновесният ъгъл на омокряне зависи от теглото на частицата, радиуса на мехура и размера на площта на прилепването, т.е. от фактори, които водят до деформация на мехура.

Предложена е следната опростена формула за определяне на ъгъла на омокряне:

$$\theta = 5.36 \cdot \sqrt{\frac{P}{R}} \quad (8.21)$$

където θ е минималният ъгъл на омокряне, необходим при задържане на частицата за мехура, в градуси; P – теглото на частицата във вода, 10^{-5} N; R – радиусът на мехура във върха му, cm.

Процесът на флотация включва няколко последователни стадия. Общата вероятност за осъществяване на успешна флотация за даден тип частици може да се представи като произведение от вероятностите за осъществяване на отделните етапи:

$$PFI = P_C \times P_A \times P_S \times P_F \quad (8.22)$$

където отделните вероятности отчитат:

P_C – вероятност за среща на частиците с мехурчетата; може да се изчисли като масата на частиците, сблъскали се с мехурчета за единица време към общата маса на всички частици в пулпа;

P_A – вероятност за закрепване на частиците при удар с мехурче; представлява отношението на масата на закрепилите се частици към масата на частиците, които са се сблъскали с мехурчета;

P_S – вероятност за устойчиво съхранение на контакта частица-мехурче, докато мехурчето достигне пенния стълб; равна е на отношението на масата на частиците достигнали до пяната, към общото количество захванати частици;

P_F – вероятност за задържане на частица в пяната; представлява отношението на масата на частиците, извлечени в концентрата, към общата маса на частици попаднали в пяната.

Колкото е по-голяма вероятността за всеки един от тези процеси, толкова по-голяма е общата ефективност на флотационния процес. Тези етапи се определят от различни фактори и съществуват различни подходи за тяхното теоретично описание, които позволяват моделиране и оптимизиране на процесите.

Изчисляването на вероятността за среща на частицата с мехурче (P_C) трябва да отчете хидродинамичното взаимодействие между тях. Последното зависи по сложен начин от редица фактори като размер, плътност и форма на частицата, вискозитет на средата, наличие на ПАВ и др. Като количествена мярка на този процес се използва т. нар. "коефициент на захващане" E . Експерименталните изследвания и теоретичните пресмятания показват, че E расте с увеличаването на размера и плътността на частиците, ако те са много по-малки от мехурчетата. Ако размерът на частиците стане близък до размера на мехурчетата, ефективността на захващане намалява. Уместно е да се разглеждат отделно случаите на потенциално обтичане на мехурчето ($R_e \gg 1$) и на Стоксово обтичане ($R_e < 1$), където R_e е числото на Рейнолдс.

За потенциално обтичане (големи мехурчета) коефициентът E може да се оцени с формулата на Съдерланд:

$$E \cong 3 r / R \quad (8.23)$$

като означенията на r и R са както е описано по-горе.

За Стоксово обтичане (малки мехурчета) може да се използва формулата на Фукс, която отчита и приноса на гравитацията:

$$E \cong 3/2 (r / R)^2 [1 + \Delta \rho / (1 + r / R)] \quad (8.24)$$

където $\Delta \rho$ е разликата в масовите плътности на частицата и водата.

Вероятността за закрепване на частицата към мехурчето (P_A) зависи главно от хидродинамичните и повърхностните взаимодействия в тънкия филм, който се образува между частицата и повърхността на мехурчето. За големите частици съществено значение играят инерционните сили, които притискат частицата към мехурчето (оптималната скорост на относително движение на частицата и мехурчето е около 5 cm/s). По-малките частици могат да се закрепят по време на прихлъзването на частицата по повърхността на мехурчето. В този случай най-съществено значение имат повърхностните сили (Ван дер Ваалсови, електростатични и др.) между мехурчето и частицата. При малките частици закрепването може да се осъществи или чрез образуване на равновесен филм, или чрез скъсване на филма при някаква критична дебелина и образуване на трифазна контактна линия. По правило,

големите частици се закрепват само по втория механизъм (трифазен контакт). Микронните и подмикронни частици могат да достигнат повърхността и да се закрепят още благодарение на Брауновото си движение или в резултат на завихряне на течността около изплуващото мехурче, ако скоростта му е достатъчно голяма.

Взаимодействието между частицата и мехурчето през тънкия филм може да се характеризира количествено със зависимостта на разклинящото налягане от дебелината на филма, $\Pi(h)$, или със специфичната енергия на взаимодействие във филма, $f(h)$. Трябва да се имат предвид следните особености: i) филмът е асиметричен, което означава, че ван дер Ваалсовото взаимодействие може да е на отблъскване, а електростатичното на привличане; ii) хидрофобното взаимодействие може да играе много съществена роля и даже да бъде определящо за закрепването на частицата; iii) може да се образува равновесен филм с ненулева дебелина, а може и филмът да се скъса при някаква критична дебелина, така че частицата да се закрепи с образуване на истинска трифазна контактна крива. Обикновено във втория случай закрепването е много по-здраво; iv) често процесите протичат толкова бързо, че може да имаме неравновесно разпределение на компонентите в системата.

Оптималният размер на частиците за процеса на закрепване е около 50-100 μm . По-малките частици нямат достатъчно кинетична енергия, за да преодолеят бариерата, дължаща се на хидродинамичните и повърхностни сили, а по-големите частици имат прекалено голяма кинетична енергия и отскачат еластично от мехурчето или даже могат да се откъснат от него след като е бил скъсан водния филм.

Малките частици се флотират много по-добре, ако въздушните мехурчета се образуват на повърхността на частиците при вакуумна или компресионна флотация.

При несферични частици имат значение формата и ориентацията на частицата. Обикновено "ръбатите" частици се закрепват с по-голяма вероятност от сферичните, при еднакви други условия.

Вероятност за запазване на контакта частица-мехурче (P_s) зависи от силата на закрепване на частицата (контактен ъгъл, размер, форма, и др.) и силите, които се стремят да откъснат частицата (гравитация, инерционни сили и т.н.).

Отчитането само на гравитационните и капилярните сили и силата на прилепване води до израз (8.18). С други думи, теглото на частицата и капилярното налягане ще се стремят да откъснат частицата от мехурчето, а повърхностното напрежение действащо по трифазната контактна линия ще се стреми да я задържи.

Вероятността за задържане на частицата в пенния стълб (P_F) в реалните флотационни процеси е между 20 и 60 %. Значителна част от частиците изпадат при удара на мехурчето в дъното на пенния стълб, в резултат на коалесценцията на мехурчетата в пяната или при движението на пяната към колектора.

ТЕМА 9. АДСОРБЦИЯ. КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА НА АДСОРБЦИОНЕН ПРОЦЕС ВЪРХУ ТЪВЪРД АДСОРБЕНТ. ПОВЪРХНОСТНА АКТИВНОСТ. АДСОРБЦИЯ ВЪРХУ ТЕЧНА ПОВЪРХНОСТ. ОСОБЕНОСТИ ПРИ АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦАТА МИНЕРАЛ – ВОДА. ФЛОТАЦИОННИ РЕАГЕНТИ – ПАВ.

Твърди тела със силно развита повърхност (въглен, пемза, кизелгур, силикагел и др.) при контакт с газове или течности са способни да погълнат или задържат на повърхността си част от газа или разтворено в течността вещество. Това явление се нарича сорбция. Всъщност, сорбцията е процес, при който се променя концентрацията на даден компонент на граничната повърхност между две фази. Когато частиците на едната фаза проникнат дълбоко във вътрешността на другата фаза, явлението се нарича абсорбция. Когато частиците на едната фаза се задържат на повърхността на другата фаза (обикновено фазата с по-голяма плътност), явлението се нарича адсорбция. Причина за адсорбцията е наличието на неувравновесени сили на граничната повърхност между двете фази. Същността на адсорбцията се свежда до образуване на слой от молекулите на газа или тези на разтвореното вещество в непосредствена близост до твърдата повърхност, в който концентрацията на тези молекули е много силно повишена. Твърдото тяло, на чиято повърхност протича адсорбционния процес се нарича адсорбент, адсорбиращото се вещество – адсорбтив, а същото вещество в адсорбирано състояние – адсорбат. Слой от молекули на адсорбата върху твърдата повърхност се нарича адсорбционен слой.

Молекулите на адсорбтива се задържат върху твърдата повърхност и образуват адсорбционния слой, поради наличие на взаимодействия между тях и повърхността. Когато силите на взаимодействие са от Ван дер Ваалсов тип (ориентационни, индукционни и дисперсионни), тогава говорим за физична адсорбция. Физичната адсорбция се извършва много бързо. Тя е екзотермичен процес, но адсорбционната топлина е малка – 10 – 20 kJ/mol. Адсорбираните молекули при този вид адсорбция запазват своята индивидуалност и продължават да извършват топлинното си движение в две посоки по повърхността на адсорбента. Може да се оформи полимолекулен адсорбционен слой. Когато адсорбционният процес е предизвикан от химични взаимодействия между молекулите на контактуващите фази, с фактическо образуване на ковалентни връзки, имаме хемисорбция. Формира се един слой от адсорбирани молекули. Адсорбционната топлина е значително по-голяма, в сравнение с физичната адсорбция. Хемисорбцията на много газове върху метални повърхности се извършва лесно, без да е необходима активизираща енергия. Химичната адсорбция, за която е необходима активизираща енергия, се нарича активизирана. Тя значително се ускорява при повишение на температурата. Такава е хемисорбцията върху сулфиди и оксиди, която обаче се извършва сравнително бавно, тъй като за нея е необходима активизираща енергия. Тази енергия може да се определи от Арениусовата зависимост, като се измерва скоростта на адсорбцията. Активизиращата енергия при химична адсорбция е от порядъка на активизиращата енергия при химичните реакции. Между различните видове адсорбция не може да се постави рязка граница. Възможно е да се наблюдават двата вида адсорбция при една и съща система. Обикновено активизираната хемисорбция се предшества от физична адсорбция.

След формиране на адсорбционния слой, при определени условия, преди всичко понижение на налягането (респективно на концентрацията) на адсорбтива, се наблюдава частично разрушаване на този слой. Молекулите на адсорбата се връщат обратно в адсорбтива до установяване на сорбционно равновесие, отговарящо на понижената стойност на налягането (концентрацията). Този процес се нарича десорбция.

Както адсорбцията, така и нейния обратен процес – десорбцията, зависят от два основни фактора, а именно – стойностите на термодинамичните параметри (температура, налягане или концентрация на адсорбтива) и състоянието на повърхността. Трябва да отбележим, че последният фактор играе твърде голяма роля при адсорбция върху твърд адсорбент. Това е така, защото всички твърди тела имат повърхност с твърде сложна микрогеометрия, състояща се от хаотично разположени изпъкналости и вдлъбнатини, чиито размери и форма зависят от начина и степента на обработване на повърхността. Освен това, повърхността на добрите адсорбенти е набраздена с фини каналчета, които проникват дълбоко под нея. Тези каналчета се наричат пори, при диаметър от порядъка на 10^{-4} – 10^{-6} cm и капиляри, когато той е приблизително равен на 10^{-7} cm. Повърхността на стените на порите и капилярите винаги участва много активно в адсорбционния процес. Поради наличие на сложен микрорелеф и порестост, действителната повърхност на даден твърд адсорбент е винаги много по-голяма от неговата видима повърхност, т. е. повърхността, отговаряща на неговите геометрични размери. Действителната повърхност на твърдите адсорбенти се нарича специфична повърхност, която се дефинира като истинска повърхност, участваща в адсорбционния процес, отнесена спрямо един cm^2 видима повърхност или спрямо 1 g от твърдия адсорбент.

Върху изследване на скоростта на адсорбция работи Лангмюир. При извода на израз за скоростта на адсорбция (строгий извод е за адсорбция на газ върху твърда повърхност) той прави следните допускания:

- адсорбция се осъществява само върху отделни активни участъци (адсорбционни центрове) от повърхността на адсорбента;

- на 1 адсорбционен център се адсорбира само 1 молекула;
- адсорбираните молекули не си взаимодействат;
- здравината на връзката адсорбирана молекула – адсорбционен център не зависи от статуса на съседните адсорбционни центрове;
- броят на адсорбционните центрове на 1-ца повърхност не зависи от протеклия адсорбционен процес, а от химичната природа на адсорбента и от начина на приготвяне на повърхността му.

За случая на *бавен* адсорбционен процес, скоростта на адсорбция v_a се представя с израза:

$$v_a = dN/d\tau = k_1 \cdot N^* \cdot P \quad (9.1)$$

където $dN/d\tau$ - брой адсорбирани молекули за време $d\tau$, N^* - брой налични на повърхността на адсорбента центрове, P – налягането на газа над адсорбента, k_1 - скоростната константа на адсорбция и

$$k_1 = (\chi \cdot S) / (\sqrt{\pi} m k_B T), \quad (9.2)$$

където χ - вероятност за връщане на процеса на адсорбция към изходното състояние, S – сечение на адсорбиращата се молекула, m - маса на адсорбиращата се молекула, k_B - константа на Болцман, T – температурата в Келвини. Когато χ практически не зависи от температурата и $\chi \cong 1$ говорим за неактивирана адсорбция. Когато χ зависи от температурата, говорим за активирана адсорбция и зависимостта следния вид:

$$\chi = \text{const} \cdot \exp [-E_{a, \text{адс}} / (R \cdot T)] \quad (9.3)$$

където $E_{a, \text{адс}}$ - активираща енергия на адсорбция, R – газовата константа, T – температурата.

При сравняване на горните зависимости става ясно, че скоростта на неактивираната адсорбция намалява слабо с нарастване на температурата, докато на активираната – нараства.

За случая на *бърз* адсорбционен процес, скоростта на адсорбция v_a се представя с израза:

$$v_a = dN/d\tau = k_1 \cdot (N^* - N) \cdot P - k_2 \cdot N. \quad (9.4)$$

където k_2 - скоростната константа на десорбция, $N^* - N$ – налични за процеса (все още незапълнени) адсорбционни центрове.

Величината N^* се определя трудно експериментално и затова вместо нея се работи с експериментално лесно определямата величината $\theta = a / a_\infty$, където a е количеството адсорбирано вещество на единица повърхност на адсорбента, a_∞ е максимално възможното количество адсорбирано вещество върху същата повърхност. Тогава

$$v_a = k_1 \cdot (1 - \theta) \cdot P - k_2 \cdot \theta. \quad (9.5)$$

При адсорбция из течности върху твърда повърхност се наблюдават известни особености, в сравнение с адсорбцията на газове: а) Заедно с адсорбиращия се компонент се адсорбира и разтворител, б) Процесът е по-бавен, по-трудно се установява равновесие, в) По-слабо е влиянието на температурата.

При установяване на адсорбционно равновесие, т. е. при изравняване на скоростите на адсорбционния и десорбционния процес, върху повърхността на адсорбента остава известно количество трайно задържан адсорбат. При дадена температура, това количество зависи само от налягането (концентрацията) на адсорбтива. Зависимостта на количеството адсорбирано вещество от налягането (концентрацията) на адсорбтива, при постоянна температура, се нарича адсорбционна изотерма. Основните адсорбционни изотерми са изотермите на Фройндлих и на Лангмюир.

За не много ниски и не много високи (средни стойности) на налягания и концентрации, адсорбционното равновесие може да се изрази чрез простата опитно изведена зависимост на Фройндлих, а именно:

$$a = K_F \cdot P^n; \quad a = K_F \cdot C^n \quad (9.6)$$

където P и C са съответно налягането на газа и концентрацията на адсорбиращия се компонент от разтвора, K_F и n са константи, характерни за даден адсорбционен процес, като при това $0.1 < n < 1$ при благоприятен адсорбционен процес и $n > 1$ - при неблагоприятен процес. K_F се разглежда като индикатор за адсорбционния капацитет на адсорбента.

Изотермата на Фройндлих (9.6) е емпирична зависимост, която описва нееднослоен (и в повечето случаи многослоен) адсорбционен процес, протичащ на хетерогенни повърхности, с взаимодействие между адсорбирани молекули.

Адсорбционната изотерма на Лангмюир се представя с изразите, съответно за адсорбция на газ или адсорбция из течна фаза върху твърда адсорбент:

$$q_e = K_L \cdot q_{\text{max}} \cdot P / (1 + K_L \cdot P); \quad q_e = K_L \cdot q_{\text{max}} \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (9.7)$$

където q_e е количеството адсорбирано вещество на единица маса адсорбент при равновесно налягане P (равновесна концентрация C_e) на адсорбтива, q_{max} е максимално възможното количество адсорбирано вещество, K_L е константа, чиято числена стойност зависи от природата на адсорбента и адсорбтива. K_L се разглежда като мярка за енергията на адсорбция.

Изразът, описващ изотермата се получава след преработване на израз (9.5), като се вземе предвид, че при равновесие $v_a = 0$ и K_L се дефинира като отношение на скоростните константи на адсорбция и десорбция.

Изотермата Лангмюир предполага монослойно покритие на адсорбент с равномерна повърхност с ограничен брой еквивалентни адсорбционни центрове, които могат да се насищат. Максималният капацитет на адсорбцията се постига, когато всички центрове са наситени с адсорбати. Предполага се, че няма взаимодействие между адсорбираните молекули и че адсорбцията върху един център не влияе върху адсорбцията върху съседен център.

Дефинира се безразмерен параметър R_L на модела на Лангмюир, който се определя от уравнението (9.8):

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (9.8)$$

където K_L е константата на Лангмюир и C_0 е началната концентрация на адсорбата в разтвор. Адсорбцията е: (i) благоприятна, когато $0 < R_L < 1$; (ii) неблагоприятна, ако $R_L > 1$; (iii) описва се с линейна изотерма при $R_L = 1$; и (iv) необратима при $R_L = 0$.

Константите в изотермите на Фройндлих и Лангмюир могат да бъдат определени на базата на експериментални данни, след подходящо математично обработване на изотермите до уравнения на права.

Гореописаните изотерми представят коректно адсорбционното равновесие при адсорбция на газ, на неелектролит и на йони от разреждени разтвори на електролити. При адсорбция из концентрирани разтвори на електролити се наблюдават а) еквивалентна и б) избирателна адсорбция. При еквивалентната адсорбция добре адсорбиращите се йони се адсорбират заедно с противоположно заредените им йони, които иначе не се адсорбират добре. Запазва се еквивалентността на йоните в адсорбтива. При избирателната адсорбция адсорбентът адсорбира специфично единия йон, а другият остава в разтвора. Кой йони ще се адсорбират върху адсорбента, изграден от йони, се определя правилото на Панет-Фаянс: на граничната повърхност адсорбент / течност се адсорбират онези йони из разтвора, които образуват с противоположно заредените йони на адсорбента малкоразтворимо или слабоелектролитно дисоциируемо съединение. Частен случай на избирателната адсорбция е (йонно-) обменната адсорбция. В този случай намиращите се на повърхността на адсорбента даден вид йони, при съответни условия, в допир с подходящ електролит, се заменят чрез адсорбция с други йони пак със същия знак, при което електронеутралността на адсорбента и разтвора се запазва. Например, това е случаят на замяна на SO_4^{2-} с Cl^- върху адсорбент $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$. Когато в адсорбцията участват водородни или хидроксилни йони, разтворът може да придобие кисела или алкална реакция.

Повърхностна активност

При прибавяне на някои вещества към дадена течност може да се наблюдава понижение на повърхностното напрежение на свободната гранична повърхност на течността с въздуха. Веществата, които имат свойството да предизвикват понижение на повърхностното напрежение, се наричат повърхностно активни вещества (ПАВ). Веществата, които не променят или повишават повърхностното напрежение, са повърхностно неактивни.

Мярка за повърхностната активност на различните вещества представлява производната G на повърхностното напрежение спрямо концентрацията.

$$G = - \delta \sigma / \delta C \quad (9.9).$$

Знакът на G дава възможност да се определи дали дадено вещество е ПАВ или не. Очевидно, $G > 0$ при наличие на повърхностна активност (намаление на повърхностното напрежение) и $G = 0$ или $G < 0$, ако липсва повърхностно активно действие на прибавеното вещество.

Повърхностната активност на веществата може да бъде обяснена с взаимодействията между молекулите на прибавеното вещество и тези на течността. Когато привличането между молекулите на течността и прибавеното вещество е по-голямо от привличането между отделните молекули на течността, тогава молекулите на прибавеното вещество проникват дълбоко в течността. Повърхностният слой на последната е подложен на допълнително привличане от разположените под него чужди молекули, с което стремежът към свиване на този слой се увеличава, т. е. повърхностното напрежение нараства, прибавеното вещество не проявява повърхностна активност. Ако привличането между молекулите на течността и тези на прибавеното вещество е по-малко от привличането между самите молекули на течността, тогава молекулите на прибавеното вещество не могат да проникнат под течния повърхностен слой, остават върху него, формирайки по този начин адсорбционен слой, който поема част от привличането на молекулите от вътрешността на течността. Следователно, повърхностното напрежение намалява и прибавеното вещество има повърхностно активно действие.

Повърхностна активност проявяват вещества, молекулите на които съдържат полярна група ($-NO_2$, $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ и пр.) и неполярен радикал. Такива молекули се наричат дифилни. Съществуват и ПАВ с 2 въглеродни вериги.

Най-често ПАВ се класифицират според полярната си част. Ако зарядът е отрицателен, ПАВ се нарича анионни, ако зарядът е положителен - катионни. Ако ПАВ съдържа полярна част с две противоположно заредени групи, то се наричат цвистер-йони. Съществуват и нейонни ПАВ - те нямат йони в полярната си част. Анионните ПАВ съдържат

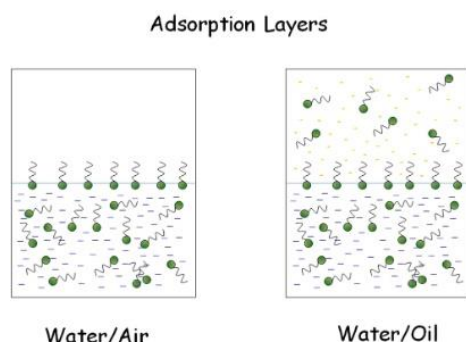
анионни функционални групи, като сулфатна, сулфонатна, фосфатна и карбоксилатна. Катионните ПАВ съдържат - рН-зависими първични, вторични или третични амини, които стават положително заредени при $pH < 10$, постоянно заредени кватернерни амониеви соли или октенидин дихидрохлорид. Цвистер-йонните (амфотерни) ПАВ имат както катионни, така и анионни центрове, прикрепени към една и съща молекула. Катионната част се основава на първични, вторични, третични амини или кватернерни амониеви катиони. Анионната част може да бъде по-променлива и включва сулфонати, карбоксилатна група, фосфатен анион.

Нейонните ПАВ имат ковалентно свързани кислород-съдържащи хидрофилни групи, които са свързани към хидрофобни структури. Водоразтворимостта на кислородните групи е резултат от формирането на водородна връзка. Стабилността на тази връзка намалява с повишаване на температурата и следователно разтворимостта във вода на нейонни ПАВ намалява с увеличаване на температурата. Нейонните ПАВ са по-малко чувствителни към твърдостта на водата в сравнение с анионните повърхностно активни вещества и се пенят по-малко. Представители на нейонните ПАВ са етоксилати на мастни алкохоли, мастни киселини и на алкилфенол, етоксилирани мастни естери, етоксилирани амини и / или амиди на мастни киселини, мастни кисели естери на глицерол, сорбитол, захароза, амин оксиди, сулфоксиди, фосфин оксиди.

Слоят от повърхностно-активно вещество, който се образува върху повърхността на течността, най-често е мономолекулен и има специфичен строеж. Молекулите от този слой са ориентирани спрямо водата с хидрофилната (полярната) си група. Повърхностно активните вещества могат да действат като детергенти, омокрящи агенти, емулгатори, пенообразуватели и диспергиращи средства.

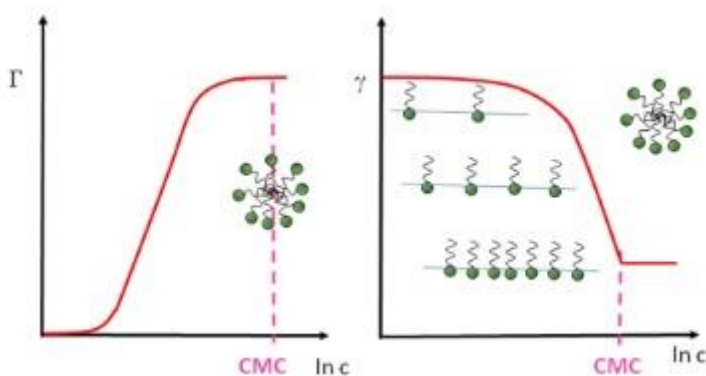
Адсорбция върху течна повърхност

Когато към система от две несмесващи се течности (масло/ вода, като под "масло" се разбира органична течност с неполярни молекули) се добави ПАВ, то се адсорбира на фазовата граница. При тази адсорбция липофилният край на ПАВ ще бъде ориентиран към маслената фаза (далеч от водата). Хидрофилната част на ПАВ ще бъде ориентирана към водна фаза - фиг. 9.1. При по-ниска концентрация на ПАВ, неговите молекули ще се разпределят на повърхността и повърхността няма да бъде напълно покрита. С нарастване на концентрацията на ПАВ, повърхността се запълва постепенно и накрая се насища с ПАВ, което води до подчертано намаляване на повърхностното напрежение. След насищането на повърхността на течността молекулите на ПАВ ще се преместят в по-голямата си част в обема на течността и се свързват в малки агрегати, наречени мицели. Мицелите обикновено са със сферична форма и размери $0.001 - 0.5 \mu m$. Всяка мицела съдържа около 50 - 100 молекули ПАВ.



Фиг. 9.1. Схематично представяне на адсорбция на ПАВ на границата "вода/въздух" (а) и "вода/масло" (б)

Вътре в полярни течности полярните групи на ПАВ ще бъдат ориентирани към водната фаза, а неполярните групи ще бъдат ориентирани към центъра на сферичната структура на мицела. В неполярни течности неполярните групи от ПАВ ще бъдат ориентирани към неводната фаза (масло), а полярните групи ще бъдат ориентирани към центъра на сферичната структура на мицела.



Фиг. 9.2 Зависимост на повърхностната концентрация (Γ) на ПАВ и на критичната концентрация на мицелообразуване от концентрацията на ПАВ в разтвора (а) и на повърхностното напрежение от концентрацията на ПАВ в разтвора (б)

Най-ниската концентрация на повърхностно-активното вещество в обема на течността, при която започва образуването на мицели, се нарича критична концентрация на мицелообразуване (ККМ=CMC) - фиг. 9.2. Мицелите обикновено са сферични по форма, но

се смята, че се пренареждат в ламеларна форма при по-висока концентрация на ПАВ. При ККМ образуването на мицели ще доведе до значителна промяна във физичните свойства, като проводимост, плътност, вискозитет, осмотично налягане и др. Тези промени могат да се използват за определяне на ККМ.

ПАВ са амфифили, които съдържат както полярни, така и неполярни групи в рамките на една молекула. Характеристиките и приложението на ПАВ се основават на фракцията от полярни или неполярни групи, присъстващи в молекулата. Балансът между частите с хидрофилен и липофилен характер се изразява със стойността на хидрофилно-липофилния баланс (HLB).

Хидрофилно-липофилният баланс на ПАВ е мярка за степента, до която то притежава хидрофилни или липофилни свойства. Най-често се изчислява по метода на Грифин (строго коректен за нейонни ПАВ):

$$HLB = 20 \times M_h / M \quad (9.10)$$

където M_h е молекулната маса на хидрофилната част на молекулата и M е молекулната маса на цялата молекула, което дава резултат по скалата от 0 до 20. Стойност на $HLB = 0$ съответства на напълно липофилна (хидрофобна) молекула, и стойност на $HLB = 20$ съответства на напълно хидрофилна (липофобна) молекула.

Стойността на HLB може да се използва за прогнозиране на свойствата на ПАВ на молекулата:

- < 10: Липидно разтворимо ПАВ (неразтворимо във вода)
- > 10: Водоразтворимо ПАВ (неразтворимо в липиди)
- 1 до 3: средство против пенообразуване
- 3 до 6: Емулгатор за стабилизиране на емулсии от типа W / O (вода в масло) - виж тема 11
- 7 до 9: омокрящо и разнасящо се по повърхността средство
- 13-16: почистващ препарат, детергент
- 8 до 16: Емулгатор за стабилизиране на емулсии от типа емулгатор O / W (масло във вода) - виж тема 11
- 16 до 18: разтворител.

Особености при адсорбция на границата минерал – вода

Повърхностното напрежение на водата има важно значение за пенната флотация. Естествената му големина не е предпоставка за образуване на трайна минерализирана пена на повърхността. Затова се стремим към намаляване повърхностното напрежение на водата. От химичната термодинамика се знае, че самоволните процеси протичат при намаляване на свободната енергия. Във водата се добавят вещества, намаляващи повърхностното напрежение.

Концентрирането на ПАВ върху граничната повърхност на течната фаза се дължи на адсорбция. В този случай адсорбционна изотерма (изотерма на Гибс) има вида

$$\Gamma = - \frac{C}{R.T} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C} \quad (9.11)$$

където: Γ – концентрацията на ПАВ в повърхностния слой, C – концентрацията на разтвореното вещество (ПАВ) в обема, R – газова константа, T – абсолютна температура, $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ - изменение на повърхностното напрежение, с

изменение на концентрацията при постоянна температура.

Ако с повишаване на концентрацията C , повърхностното напрежение σ намалява, то производната $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ е отрицателна величина. В този случай стойността на величината Γ е положителна, т.е. концентрацията на ПАВ е по-голяма на повърхността, отколкото в обема на разтвора.

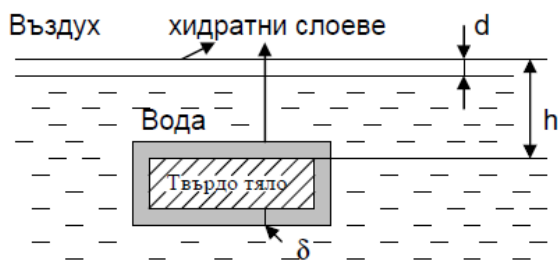
Хидратирането на минералните повърхности, според Ребиндер се обуславя от наличието на свободни повърхностни сили и адсорбцията на хидратирани йони. Влиянието на твърдата фаза върху промяната в структурата на течността се проявява на разстояние $10^{-6} - 10^{-5}$ cm. Хидратните слоеве около твърдата фаза имат полимолекулен характер и техните свойства се различават от тези във вътрешността на обема на течната фаза. Предполага се, че особените свойства на хидратните слоеве се определят от характера на разполагането на диполите на водата (перпендикулярно или успоредно на твърдата повърхност). Въздействието на хидратните слоеве при флотацията се свързва не само с явления, които предизвикват образуването на съответните ъгли на омокряне, но и с кинетични фактори, които са свързани със свойствата и движението на хидратните слоеве. Важна роля при флотацията на минералите играе кинетиката на изтъняване на хидратния слой и образуването на остатъчен хидратен слой и съответен ъгъл на омокряне. Дебелината на минималните хидратни слоеве, при прилепването на въздушните мехури към минералната повърхност, според изследванията на Фрумкин, варира от $3 \cdot 10^{-10}$ до $400 \cdot 10^{-10}$ m.

При промяна на разстоянието (h) между твърдата и газовата фаза (фиг. 9.3), се изменя и повърхностната енергия на хидратния слой между фазите.

Ако двата хидратни слоя (d и δ) не се допират, т.е. $h > d + \delta$, повърхностната енергия е постоянна величина, тъй като липсва взаимодействие и се определя с равенството:

$$E_1 = \sigma_{гв} + \sigma_{тв} \quad (9.12)$$

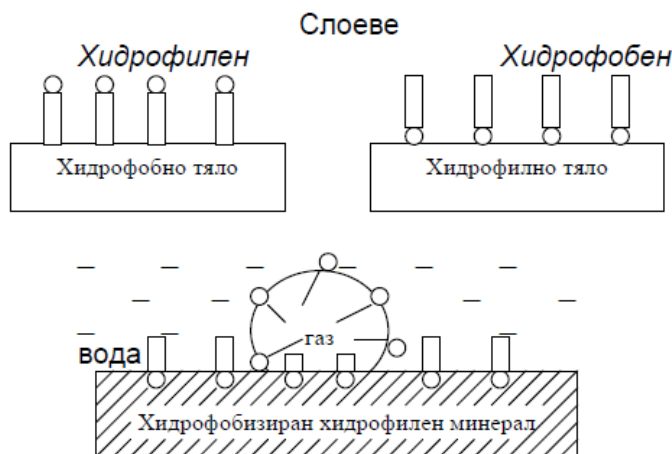
където: E_1 е относителна повърхностна енергия между двете фази; $\sigma_{гв}$ и $\sigma_{тв}$ са относителните повърхностни енергии на границите, между фазите, съответно газ / вода и твърдо тяло / вода.



Фиг. 9.3 Изменение на повърхностната енергия на хидратния слой, в зависимост от дебелината му d – дебелина на хидратния слой между течната и газовата фаза, δ – дебелина на хидратния слой между твърдата и течната фаза, h – дебелина на водната прослойка между газовата и твърдата фаза

Допирането и взаимодействието на двата хидратни слоя ще доведе до промяна и на повърхностната енергия. За да се доближат двете фази трябва да се извърши работа (за разкъсване на хидратния слой на водната повърхност), равна по стойност на енергийната бариера. При приближаването действат два вида сили: сили на привличане и сили на отблъскване. Тези сили зависят пряко от повърхностната енергия, от разстоянието между фазите и от хидрофилността или хидрофобността на твърдото тяло. Свойствата на фазите се оптимизират, чрез обработване на пулпа с флотационни реагенти. Реагентите регулират състоянието на съответния хидратен слой и променят неговите енергийни характеристики.

Важно значение за пенната флотация има адсорбцията на ПАВ върху твърдите тела. Адсорбираните на граничната повърхност "твърдо/течно" молекули на ПАВ се ориентират с подобната си по полярност част към твърдото тяло. Ако твърдата повърхност е хидрофобна ПАВ се адсорбира на нея с неполярната си част, а полярната им група е насочена към водата. Това води до хидрофилизация на твърдата повърхност (т.е. до подпомагане на депресията на минерала). Ако повърхността на твърдото тяло е хидрофилна, ПАВ се адсорбира на нея с полярната си част, а неполярната е насочена към течността. Това увеличава хидрофобността на минералната повърхност и вероятността да се закрепят въздушните мехурчета, т.е. да се активира (фиг. 9.4).



Фиг. 9.4 Схема на ориентирана адсорбция на хетерополярни молекули на олеати върху хидрофилни и хидрофобни минерали и прикрепване на въздушното мехурче към хидрофобизираната повърхност на хидрофилен минерал (апатит)

Флотационни реагенти – ПАВ

ПАВ са реагентите – събиратели и пенообразуватели. **Събирателите** са органични съединения, които се концентрират на граничната повърхност минерал / вода. Те намаляват здравината на хидратните слоеве, обкръжаващи

минералните частици и ги хидрофобизират, като увеличават скоростта и здравината на прилепване на частиците на флотируемите минерали към въздушните мехурчета. Молекулите на повечето събиратели са хетерополярни. Аполярните групи в молекулите на различните събиратели представляват въглеводородните вериги или пръстени. Според характера на полярната група събирателите се делят на:

- съединения, съдържащи в полярната си група двувалентна сяра (тиосъединения) – сулфхидрилни събиратели;
- киселини (органични, мастни) и техните соли – оксихидрилни събиратели - те се класифицират **по-скоро** като реагенти-електролити;
- органични производни на амоняка – катионни събиратели;
- масла (продукти от дестилацията на земното масло и катраните) – аполярни събиратели.

Анионни събиратели: Активната част на тези събиратели е полярната или наречена още солидофилна група. В зависимост от вида на полярната група, хетерополярните събиратели се делят на йоногенни (склонни към дисоциация) и нейоногенни (не се дисоциират). Аполярната група на хетерополярните събиратели обикновено представлява въглеводороден радикал, с 2 до 18 въглеродни атома във веригата си. При дисоциация на йоногенните хетерополярни събиратели, солидофилната група може да бъде част от анионна или от катионна. В зависимост от това йоногенните събиратели се делят съответно на анионни и катионни. Органичните или карбоновите киселини съдържат в молекулата си карбоксилна група ($-\text{COOH}$). Според характера на въглеводородния радикал едно основните киселини могат да бъдат:

- наситени едноосновни киселини, когато R е едно валентен радикал. Те имат обща формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (напр. HCOOH – мравчена, CH_3COOH – оцетна, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – палмитинова, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеаринова киселина и т.н.);

- ненаситени едноосновни киселини, когато въглеводородния радикал съдържа една или повече двойни или тройни връзки. По-важни са киселините с една двойна връзка. Те имат обща формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ (напр. олеиновата киселина $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$);

- нафенови (циклокарбонови) киселини, когато въглеводородния радикал е пръстеновиден (цикличен) и съдържа само прости връзки. Те имат обща формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$;

- ароматни едноосновни киселини, когато въглеводородния радикал е получен от бензоловите въглеводороди (напр. бензоената киселина $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

Разтворимостта във вода, обусловена от хидрофилната хидроксилна група, влизаща в състава на карбоксилната група, намалява бързо с нарастване на дължината на въглеводородния радикал.

Алкалните соли се получават при неутрализиране на киселината с алкални карбонати и бикарбонати. Във воден разтвор алкалните соли се дисоциират почти напълно. Йоните силно се хидратират и затова алкалните соли са много по-разтворими във вода, отколкото самите киселини.

Хидрофобизирането на минералните повърхности се извършва от аниона RCOO^- . Органичните киселини имат значително по-слабо събирателно действие, в сравнение с ксантогенатите и аерофлотите, при една и съща дължина на въглеводородната верига. Това се дължи на съдържанието на полярната карбонилна група ($=\text{C}=\text{O}$) в аниона R-COO^- . Карбонилната група има голямо сродство към водата и при малка дължина на въглеводородната верига, хидрофобизиращото действие на аниона е слабо. По тази причина органичните киселини и техните алкални соли (сапуни), с по-малко от 8 въглеродни атома във веригата си, не се използват, като флотационни реагенти. От друга страна, удължаването на въглеводородната верига, води до намаляване на разтворимостта на органичните киселини и техните соли. Затова във флотационната практика се използват такива, които са с по-малко от 18 – 20 въглеродни атома. По-ефективно действие на тези събиратели се постига при интензивно разбъркване и нагряване на пулпа до 40 – 60 °C. По този начин се постига по-добра разтворимост.

За разлика от ксантогенатите и аерофлотите, карбоновите киселини и техните алкални соли (сапуни) образуват с алкалоземните метали (калций, магнезий, стронций, барий) трудно разтворими соли. Това осигурява закрепването на анионите на органичните киселини върху минералите, съдържащи алкалоземни катиони. Алкалоземните соли на низшите мастни киселини имат значителна разтворимост във вода, което ограничава използването им във флотацията. Когато за флотацията се използва твърда вода (съдържаща разтворени калциеви и магнезиеви соли), карбоксилните събиратели реагират с алкалоземните катиони в обема на пулпа и образуват утайки, а това увеличава разхода им. От друга страна тези утайки попадат върху минералните повърхности и изменят флотационните свойства на минералите.

Действието на карбоксилните събиратели зависи от pH на средата. В кисела среда електролитната им дисоциация е затруднена и реагентите са главно в молекулна форма, която не е събирател. Тези събиратели са ефективни в неутрална и действат още по-добре в основна среда (напр., оптималното pH за олеиновата киселина има стойност 10). Органичните киселини и техните сапуни имат и пенообразуващо действие, което е по-силно при ненаситените киселини и сапуни (напр. на олеинова киселина). Това явление спестява разходи от използването на пенообразуватели, но затруднява регулирането на пенообразуването.

Карбоксилните събиратели намират приложение при флотация на несулфидните минерали на алкалоземните метали. С тях могат да се флотират и разтворими във вода соли на алкалните и алкалоземните метали, ако флотацията се извършва в пулп, наситен с тези соли.

Катионните събиратели - съдържат въглеводороден радикал в катиона. Най-важни катионни събиратели са амините и четвъртичните амониумови соли. Амините могат да се разглеждат, като производни на амоняка, в чиято молекула някои или всички водородни атоми са заместени с въглеводородни радикали. За флотацията са важни

мастните и някои ароматни амини. Според броя на въглеродородните радикали в молекулата на амините, те се разделят на: първични – с един радикал; вторични – с два радикала; третични – с три радикала.

В четвъртичните амониеви соли азотът е свързан, чрез атомни връзки, с четири въглеродородни радикала и чрез йонна връзка с киселинния остатък (напр. четириетиламониев хлорид $[(C_2H_5)_4N]^+Cl^-$, бутиламин $C_4H_9NH_2$, метилетиламин $CH_3NHC_2H_5$, триметиламин $(CH_3)_3N$, фениламин (анилин) $C_6H_5NH_2$ и т.н.).

Ароматните амини са безцветни течности. С удължаване на въглеродородната верига, разтворимостта им във вода намалява. Във флотационния пулп, амините образуват повърхностно активни катиони. Смята се, че тези катиони се закрепват във външната част на двойния електричен слой, без да взаимодействат химически с минералната повърхност, като намаляват хидратацията на минералите, увеличават ъгъла на омокряне и намаляват силно времето на прилепване на минералните частици към въздушните мехурчета. Колкото по-дълга е въглеродородната верига в амините, толкова по-слабо се хидратират образуваните в пулпа катиони и действието им при флотация се засилва. За по-трудно флотиращи минерали се използват амини със 16–18 въглеродни атома във веригата. Механизмът на взаимодействие на катионните събиратели с минералите обяснява техните технологични свойства. Закрепването във външната част на двойния електричен слой (за разлика от образуването на повърхностни съединения, както е при хемосорбцията) е слабо и при промиване на минералните частици със студена вода, катионните събиратели лесно се десорбират. Концентрирането на катионните събиратели върху минералните повърхности протича бързо (контакт 1 – 3 минути) и неизбирателно. Във външната част на двойния електричен слой, могат да се адсорбират всички йони, намиращи се в разтвора, докато във вътрешната част е възможно закрепване при определено съотношение между размерите на адсорбиращите се йони и тези, образувачи повърхността на минерала. Затова степента на проникване на катионите на събирателя във външната част на двойния електричен слой, зависи от съдържанието на други йони (катиони) в пулпа (напр. водородни катиони).

Влиянието на рН върху действието на катионните събиратели е многостранно. В зависимост от рН, аминът съществува в три форми: колоидно-дисперсна, молекулна и йонна. Така изменението на концентрацията на водородните катиони влияе върху съдържанието на катионите на събирателя. В силно основна среда ($pH = 12 - 13$), образуването на комплексните катиони се затруднява. В силно кисела среда, част от водородните катиони се свързват с молекулите на амина, а останалите проникват в двойния електричен слой (ДЕС) и намаляват концентрацията на комплексните катиони на събирателя в него, с което влошават флотируемостта на минералната повърхност. Затова събирателното действие на тези реагенти се проявява в сравнително тесен интервал на рН стойности.

Върху действието на катионните събиратели влияе и температурата. С повишаването ѝ, те се диспергират по-равномерно в пулпа и действат по-ефективно. В присъствие на шламови частици, флотацията с катионни събиратели се влошава поради концентрирането им в ДЕС и образуването на устойчива пяна, тъй като тези събиратели имат и пенообразуващо действие. Съдържанието на многовалентни катиони в пулпа, влияе отрицателно на действието на тези събиратели. За разлика от мастните киселини и сапуни, катионните събиратели могат да се използват и в твърда вода.

Катионните събиратели се използват при флотация на окисни минерали (кварц, хематит, хромит), силикати и алумосиликати (слюда, талк, фелдшпати), разтворими соли, окисни цинкови минерали (след сулфидизация) и др. Средният им разход е 50 – 250 g/t руда.

Селективното действие на събиратели, с един и същ вид полярна група (събиратели от един и същи хомоложен ред), зависи от дължината на въглеродородната верига в радикала. Събирателите с по-къса въглеродородна верига имат по-малка флотационна активност и по-висока селективност на закрепване (закрепват се върху най-активните центрове на повърхността на минералите). Събирателите с по-дълги въглеродородни вериги се закрепват и върху по-малко активните части на минералните повърхности. Това води до по-пълно извличане на полезния компонент в концентрат, но при наличие на повече примеси. В допълнение, събирателите с по-дълги въглеродородни вериги имат по-слаба разтворимост във водата и пулпа.

За да не се влошава селективността е необходимо да се намалява концентрацията и разхода на флотационния събирател с по-дълги въглеродородни радикали.

В практиката често се използват съвместно два или повече събиратели с различна ефективност. С по-слабия събирател се регулира флотационния процес, а с по-силния, който се подава в по-малко количество, се флотират и по-трудно флотиращи се минерални зърна. Използването на различни по строеж събиратели създава условия за разделяне на едни минерали от други. Селективното действие на събирателите се подпомага и от други реагенти, като активатори, депресори и регулатори на средата.

Понякога, като събиратели, се смесват ксантогенати и аерофлоти. При аерофлотите с по-дълги въглеродородни вериги се засилват пенообразуващите свойства и това допълнително ограничава разхода им.

Хидрофобизиращото действие на събирателя зависи изключително от дължината на въглеродородния радикал и от неговата структура. Колкото по-голяма е дължината на въглеродородната верига, толкова по-слабо се хидратират молекулите на събирателя от водните диполи (т.е. образуваният около адсорбционния слой на събирателя върху минералната повърхност хидратен слой е по-тънък и нестабилен). Хидрофобизацията на минералните повърхности нараства с увеличаване дължината на въглеродородната верига на събирателя. Хидрофобизиращото действие нараства дотолкова, че при сравнително малък разход се флотират повече или по-малко всички сулфидни минерали в пулпа и избирателното (селективното) действие на реагентите рязко намалява.

Образуваните на повърхността на минералите метални ксантогенати, дитиофосфати и олеати, значително намаляват разтворимостта си при удължаване на въглеродородната верига. Това води до нарастване здравината на закрепване на събирателя върху минерала, но и до влошаване на селективността. В практиката почти не се използват ксантогенати с повече от 5 въглеродни атома, докато за по-добре разтворимите алкилсулфати и мастни киселини броят на въглеродните атоми може да бъде 16 – 18.

Събирателите с разклонена въглеродородна верига и техните соли имат по-голяма разтворимост (по-малко хидрофобизиращо действие) от тези с нормална въглеродородна верига. Събирателите с отворена верига, при еднакъв брой на въглеродните атоми, имат по силно събирателно действие от тези със затворена (циклична) верига, съдържаща един или повече бензолови пръстени.

Мярка за хидрофобизиращото действие на събирателя върху минералната повърхност може да бъде ъгълът на омокряне (θ), когато се постави капка от воден разтвор на събирателя върху минерала и се изчисли $\cos \theta$. С увеличаване дължината на въглеродородната верига на събирателя се увеличава θ и се намалява стойността на $\cos \theta$.

Може да се обобщи, че адсорбцията на повърхностноактивните вещества върху минералната повърхност е основен процес, контролиращ флотацията. Адсорбцията се контролира от различни физико-химични процеси в пулпа, включващи взаимодействия между минералните частици, повърхностно активните вещества, разтворените неорганични съединения, различни разтворители и други добавки, като напр. полимери. Адсорбцията може да се разгледа като селективно разпределяне на ПАВ в повърхностния слой в резултат на енергийно по-благоприятни взаимодействия между адсорбата (ПАВ) и твърдото вещество, отколкото между ПАВ и молекулите в обема на разтвора. Взаимодействията, водещи до адсорбцията, включват формиране на химични връзки, електростатично взаимодействие, десолватиране на полярната група на ПАВ и минерална повърхност, формиране на водородни връзки, Ван дер Ваалсови взаимодействия и т.н. ПАВ може да съществува в различни форми в зависимост от рН на разтвора и концентрацията на повърхностно активно вещество. Съставът на водата играе важна роля в процеса на адсорбцията, като засяга равновесието "ПАВ в разтвора $\leftrightarrow$ адсорбирано ПАВ". Минералите в пулпа могат да бъдат подложени на разтваряне, като степента на разтваряне зависи от условията в разтвора, такива като рН, йонна сила и концентрация на присъстващите йони. Разтворените минерали могат допълнително да взаимодействат с минерални твърди частици, което води до повърхностна конверсия на минералите, както и до взаимодействие между ПАВ и минералните частици. Взаимодействията в пулпа включват дисоциация, мицелообразуване, утаяване на повърхностно активното вещество; разтваряне на малко количество твърди вещества, последвано от хидролиза, комплексообразуване и утаяване на разтворените видове; взаимодействия между разтворения минерал и ПАВ, което води до утаяване на съединения с участие на ПАВ на повърхността на твърдите частици или в обема на пулпа. Всички тези процеси може значително да повлияят на адсорбцията на ПАВ върху минералната повърхност и следователно – на резултатите от флотацията. Пълното разбиране на различните взаимодействия в системата ПАВ - пулп е от съществено значение за разработването на ефективни схеми за сепарация и флотация.

ТЕМА 10. КОЛОИДНИ РАЗТВОРИ. ВИДОВЕ КОЛОИДИ. СТРОЕЖ НА КОЛОИДИТЕ. АГРЕГАТНА УСТОЙЧИВОСТ. КОАГУЛАЦИЯ И ФЛОКУЛАЦИЯ. МОЛЕКУЛНО-КИНЕТИЧНИ, ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧНИ И ОПТИЧНИ СВОЙСТВА НА КОЛОИДИТЕ. СТРУКТУРИРАНИ СИСТЕМИ. МИЦЕЛООБРАЗУВАНЕ. ИЗПОЛЗВАНЕ НА КОАГУЛАНТИ И ФЛОКУЛАНТИ ВЪВ ФЛОТАЦИОННИТЕ ПРЕДПРИЯТИЯ

Природни системи, изградени от две или повече вещества, молекулите на едно от които са разпределени равномерно в целия обем на системата, а на останалите са разпръснати (диспергирани) под формата на отделни молекули или молекулни агрегати, се наричат дисперсни системи.

Веществото, чиито молекули са равномерно разпределени, се нарича дисперсна среда. Дисперсната среда представлява непрекъсната, хомогенна част на системата. Частта от системата, която съществува под формата на молекулни агрегати или отделни молекули на други вещества, хаотично разпръснати в дисперсната среда, се нарича дисперсна фаза.

От гледна точка на големината на частиците на дисперсната фаза, дисперсните системи могат да се разпределят в две групи:

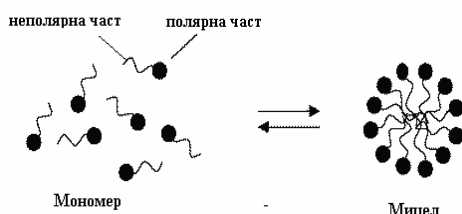
а) Грубо дисперсни (микрохетерогенни) системи. Частиците на дисперсната фаза на тези системи са с големина от 10^{-5} до 10^{-7} m.

б) Колоидно-дисперсни системи (ултрамикрохетерогенни системи). Те са също хетерогенни системи с големина на частиците от 10^{-7} до 10^{-9} m.

От гледна точка на афинитета между дисперсната среда /д.с./ и дисперсната фаза /д.ф./ колоидно-дисперсни системи се разделят на лиофобни /слаби взаимодействия между д.с. и д.ф./ и лиофилни колоиди /силни взаимодействия между д.с. и д.ф./.

Леофобните колоиди са термодинамично нестабилни, докато лиофилните са термодинамично стабилни и при високи концентрации на д.ф. - табл. 10.1.

В зависимост от вътрешната структура на д.ф. се различават а/ типични колоиди (суспензии) – обикновено неорганични малкоразтворими съединения, като AgCl, PbS, Me хидроксида и др.- най-често това са лиофобни колоиди; б/ молекулни колоиди – разтвори на ВМС, изградени от макромолекули с размери, съизмерими с колоидния и мицеларни (ПАВ с дифилна молекула). При определена концентрация дифилната молекула се ориентират с неполярната си част навътре, полярната - навън и образуват мицели, с размери близки до колоидните - фиг. 10.1 .



Фиг. 10.1. Мицеларен колоид

Получаването на вещества в състояние на висока дисперсност, необходимо при изграждането на дисперсната фаза на колоидно-дисперсните системи, може да се постигне по три начина:

- Чрез раздробяване на по-едри частици от дисперсната фаза до частици с желана големина - дисперсионни методи;

- Чрез уедряване (агрегиране) на молекули или йони до молекулни агрегати с желаната степен на дисперсност – кондензационни методи;

- Чрез диспергиране и последващо кондензиране на частиците на веществото, предназначено за дисперсна фаза на съответната дисперсна система – дисперсионно-кондензационни методи. Тези методи не намират широко приложение в практиката;

По-главните дисперсионни методи са:

1. Механични. Раздробяването на твърдите вещества до частици с колоидна дисперсност по механичен начин се постига чрез смачкване, удар или триене. В твърдото вещество се предизвикват вътрешни напрежения, които в крайна сметка водят до разпадането му на дребни частици. Течностите могат да бъдат диспергирани на фини капчици, посредством изхвърлянето им през дюза под високо налягане или чрез подлагане на вибрации.

2. Действие на ултразвук. Тук раздробяването се постига чрез въздействие на ултразвук върху късовете дисперсна фаза. Ултразвуковият източник се потапя в съд с течност (обикновено минерално масло). В същия съд се потапят късовете вещество, които ще бъдат раздробени. Ултразвуковите трептения се предават и усилват от течността, въздействат на твърдото вещество, което постепенно се разрушава. Освен при твърди, ултразвуковият метод се използва и при диспергирането на течни вещества.

Табл. 10.1. Сравнение на свойствата на лиофилните и лиофобните колоидни системи

Свойства	Леофобни колоиди	Леофилни колоиди
Термодинамична стабилност	Стабилни само при ниски концентрации на дисперсната среда	Обикновено много висока, дори при високи концентрации на диспергираната фаза
Стабилност при добавяне на електролит	Нестабилни, лесно се утаяват	Слабо влияние при ниска концентрация; "Изсолване" (отделяне на диспергираната фаза) при добавяне на електролит с висока концентрация или на електролит, съдържащ многовалентни противойони
Стабилност при диализа	Нестабилни при продължителна диализа	Стабилни при продължителна диализа
Поведение при изсушаване	Необратима коагулация	Остатъкът след изсушаване често спонтанно се диспергира
Поведение след коагулация	Образуване на агрегати от частици	Често се получава гел
Разсейване на светлина	Интензивно разсейване на светлината и ясен Тиндалов ефект	Обикновено показват слаб Тиндалов ефект
Повърхностно напрежение	Повърхностното напрежение се повлиява слабо от наличието на диспертирани частици	Повърхностното напрежение на колоидната система обикновено е по-ниско от това на дисперсната среда
Вискозитет	Вискозитетът е близък до този на дисперсната среда	Вискозитетът е често много по-висок от този на дисперсната среда

3. *Чрез разтваряне.* Методът представлява разтваряне на късовете твърдо вещество. Посредством прибавяне на специални реактиви-стабилизатори се предотвратява пълното разтваряне на твърдото вещество и преминаването му изцяло в йонно-молекулен разтвор.

Кондензационните методи са диаметрално противоположни на дисперсионните. При тях има преминаване на веществото от молекулна или йонна степен на диспергираност до колоидна или микрохетерогенна. По-важните кондензационни методи са:

1. *Кондензация на пари.* Дисперсната фаза и дисперсната среда се изпаряват в затворено пространство под вакуум, смесват се и се охлаждат, при което те кондензират и по този начин се получава дисперсната система (колоидният разтвор).

2. *Чрез отстраняване на част от разтворителя.* Намалява се количеството на разтворителя, при което концентрацията на разтвореното вещество нараства, разтворът се пресища и излишната част от него се отделя под формата на кристалчета (или капчици) в границите на желаната дисперсност. Разтворителят се отстранява или чрез изпарение, или чрез прибавяне на вещество (най-често течност), което свързва част от разтворителя по химичен път.

3. *Химична реакция.* Химичното въздействие е най-важният метод за получаване на колоидни разтвори. Свежда се до провеждане на химична реакция в газова или течна среда, в резултат на която се получава продукт във вид на малки частици с колоидна дисперсност. Тези частици заедно със средата, в която протича реакцията, образуват желаната дисперсна система.

Колоидните разтвори, получени по някои от разгледаните по-горе методи (главно чрез химични реакции) съдържат различни молекули и йони. Тези примеси често силно влияят върху свойствата на колоидния разтвор, поради което се налага да се отстранят. Използват се предимно три метода за очистване: диализа, ултрафилтрация и електродиализа.

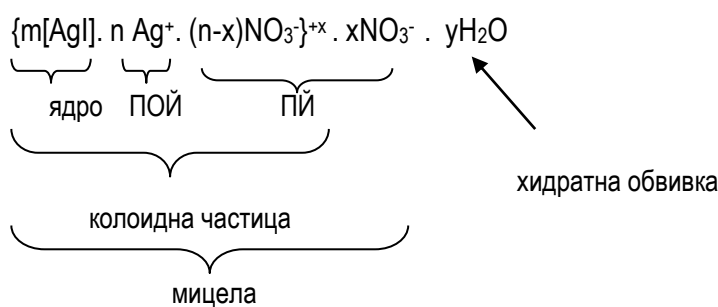
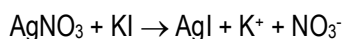
Процесът на отделяне чрез осмоза на колоидно диспергирани вещества от примеси в йонен или молекулен вид се нарича *диализа*. Същността му се състои в провеждане на осмотичен процес между колоидния разтвор и чистия разтворител с помощта на полупропусклива мембрана. Йонно-молекулните примеси минават през мембраната в разтворителя, с което се отстраняват от колоидния разтвор. При ултрафилтрацията дисперсната фаза на колоидния разтвор се отделя от дисперсната среда, в която остават онечистванията от йонно-молекулно естество. За целта се използват ултрафилтри, чиято основна съставна част са мембрани, които имат диаметър на порите си по-малък от размера на частичките на дисперсната фаза, поради което последните не могат да преминат през тях.

Електродиализата, като метод за почистване на колоидни золи, съдържащи електролити, представлява комбинация на диализа и електролиза. Колоидният разтвор, съдържащ нежелан електролит, се поставя между две диализни мембрани, с чиста вода от другата страна на мембраните. Във водните отделения се поставят електроди, свързани с източник на прав ток. Прилага се външно напрежение, което силно ускорява дифузията на йоните през мембраните към водните отделения и почистването на зола от йоните става по-бързо.

Строеж и електрични свойства на колоидно-дисперсните системи

При допир на две фази, на границата между тях обикновено възниква електрически потенциален скок, който е свързан с образуването на двоен електричен слой. Доколкото дисперсните системи винаги се състоят от две фази – дисперсна среда и дисперсна фаза, отделени една от друга с фазова граница, то при тях се образуват двоен електричен слой (ДЕС) и потенциален скок на повърхността на частиците на дисперсната фаза на дадена дисперсна система. Този двоен слой има сложен строеж. Съгласно модела на Щерн, д.е.с. се състои от два подслоя с противоположен заряд (виж. фиг. 7.4). Единият подслой е разположен върху повърхността на дисперсната фаза и е неразривно свързан с нея. Вторият подслой (наречен противослой) е изграден в дисперсната среда на системата. Част от йоните в противослоя са правилно подредени, а останалите йони образуват една дифузна атмосфера в обема на дисперсната среда.

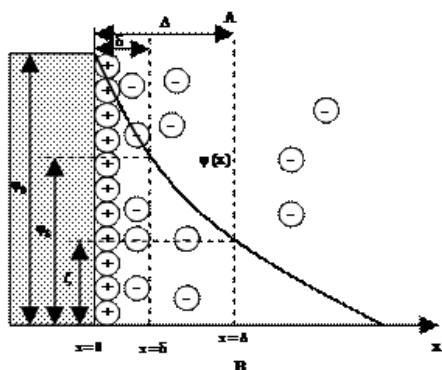
Строежът на колоидната мицела може да се представи схематично по следния начин, (напр. за зол /=колоиден разтвор/ на AgI, получен по реакцията):



където: ПОЙ – потенциал-определящи йони; ПЙ – противойони.

- ядро - твърда фаза, малкоразтворимо съединение;
- двоен електричен слой (ДЕС) - състои се от адсорбирани на повърхността на ядрото потенциал-определящи йони (катиони или аниони) и противоположно заредени на тях йони – противойони (ПЙ);
- ДЕС се състои от адсорбционна част (включва всички ПОЙ и част от ПЙ) и дифузионна част, в която се разполагат останалите ПЙ;
- колоидната частица - включва ядрото + йоните от адсорбционния слой; има заряд (+) или (-), който се определя от заряда на ПОЙ;
- мицела - колоидна частица + йоните от дифузионния слой; няма заряд.

В съответствие с дефиницията на понятието, електрически потенциал, а именно енергия за пренасяне на единичен електрически заряд между две точки в електростатично поле, следва, че стойността на потенциала ще зависи съществено от избора на точките. В зависимост от това е възможно да се дефинират няколко вида потенциал на двойния слой. При пренос на единичен заряд между точка, разположена в дълбочина на едната фаза през двойния електричен слой до точка в дълбочина на другата фаза, имаме термодинамичен потенциал. Когато преносът се реализира между две точки, разположени в плътната част на д.е.с. имаме епсilon потенциал. При пренос на заряд в рамките на дифузната част на ДЕС се говори за електрокинетичен или ξ – потенциал. Когато се разглеждат електрокинетичните явления се обръща внимание на преместването на фазите една спрямо друга. Въвежда се понятието равнина на прехлъзване - фиг. 10.2. Скоростта на течността спрямо фазовата граница в равнината на прехлъзване е =0. Слойт течност, намиращ се между равнината на прехлъзване и фазовата граница е неподвижен спрямо твърдата фаза. В движението на течността участват йони, намиращи се извън този слой. Участието на йоните в относителното движение на течността се характеризира с изменението на потенциала в подвижната част на ДЕС. Това изменение на потенциала, по-точно потенциалната разлика между равнината на прехлъзване и обема на разтвора (където зарядът е =0) е ξ – потенциалът.



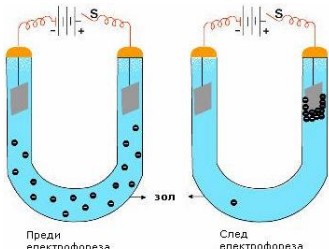
Фиг. 10.2. Модел на двоен слой по Шерн: (+) – потенциалопределящи йони, (-) – противойони, φ – потенциал, ζ – зета потенциал, стойност на потенциала на линията АВ, АВ – крива (повърхност) на хлъзгане

Кривата $\varphi(x)$ представя как се променя потенциалът с разстоянието от фазовата граница по посока на дисперсната среда.

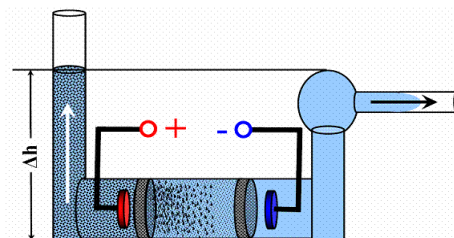
Δ – дебелина на ДЕС, при която $\varphi(x)$ – зависимостта пресича кривата на хлъзгане (А-В).

При: $x = 0$, $\varphi = \varphi_0$; $x = \delta$, $\varphi = \varphi_\delta$; $x = \Delta$, $\varphi = \xi$; $x = \infty$, $\varphi \rightarrow 0$.

Електрокинетичният потенциал има особено значение за колоидните системи. Той определя т. нар. електрокинетични явления и играе основна роля за устойчивостта на колоидите. Електрокинетичните явления са свързани с движението на носещите определен електрически заряд частици на дисперсната фаза на дисперсните системи. Движението на частиците на дисперсната фаза под действието на външно електрическо поле се нарича електрофореза – фиг. 10.3. Движението на частиците към анода се нарича анафореза, а движението към катода – катафореза. Движението на частиците на дисперсната среда през мембрана, под действието на външно приложено електрично поле, се нарича електроосмоза – фиг. 10.4.



Фиг. 10.3 Електрофореза

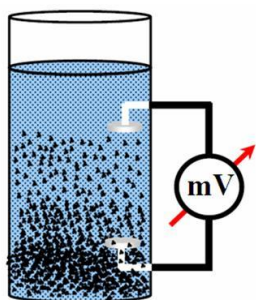


Фиг. 10.4. Схема на явленияето

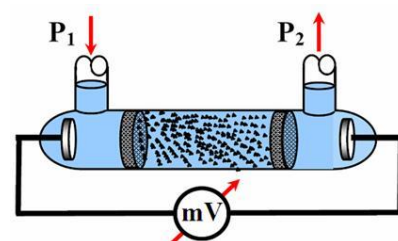
електроосмоза

При утаяване (седиментация) на дисперсните системи в долната част на съда, в който протича седиментационният процес, концентрацията на частиците на дисперсната фаза се повишава, а в горната – се понижава. Това обуславя образуването на две локални области с различна обемна плътност на зарядите, на границата между които възниква потенциален скок – потенциал на седиментация /потенциал на утаяване/ – фиг. 10.5. При протичане на дисперсната система през капилар (без прилагане на външно поле) също се получава разлика в потенциалите в началото и края на капиларата. Този потенциален скок се нарича потенциал на протичане – фиг. 10.6.

Фиг.10.5 Илюстрация на явленияето потенциал на утаяване



Фиг. 10.6.Илюстрация на явленияето потенциал на протичане



Агрегатна устойчивост на дисперсните системи

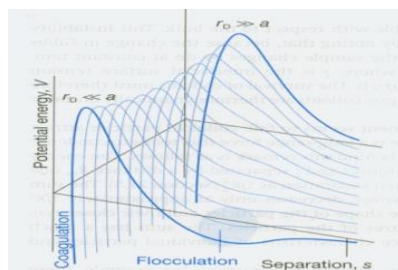
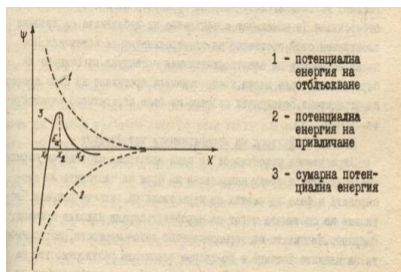
Под агрегатна устойчивост на една дисперсна система се разбира устойчивостта ѝ срещу намаляване на броя на частиците на дисперсната ѝ фаза за сметка на нарастване на техните размери чрез сливането им при сблъсък между тях. Самият процес на удряване на частиците чрез агрегация (слепване) помежду им се нарича коагулация – **необратим** процес. Получават се микрофлокули, понякога невидими с невъоръжено око. При флокулацията се увеличава размера на микрофлокулите (в резултат на сблъсъците между тях) до видими суспендирани частици. За ускоряване на флокулацията и утаяването в практиката се добавят органични полимери – флокуланти.

Сили, действащи между мицелите на дисперсните системи

- на привличане – обратно пропорционални на третата степен на разстоянието между мицелите

- на отблъскване - проявяват се, когато електрически неутралните мицели са достатъчно близо – така, че дифузните части на техния ДЕС се припокриват.

Потенциална бариера на агрегирането - височината на максимума на сумарната потенциална крива - фиг. 10.7. Агрегиране на сблъскали се мицели се наблюдава само, ако тяхната сумарна кинетична енергия е по-висока от E_a . Височината на бариерата зависи от големината на силите на отблъскване. Те намаляват с намаление на дебелината на дифузната част на ДЕС, съответно на ξ потенциала. Работата, която се изразходва за пренос на дадена частица в направление противоположно на действието на някаква сила има смисъл на потенциална енергия.



Фиг. 10.7. Сили действащи при агрегиране на колоидни системи

За да се осъществи елементарен акт на слепване на диспергирани частици една към друга, те трябва да преодолеят силите на отблъскване, които възникват, когато частиците се приближат на много малко

разстояние една от друга. Тези сили се дължат на две основни причини:

1. Електростатичните взаимодействия между дифузните части на противослоеве на двойния електричен слой на двете приближаващи се една към друга частички. Дифузните части са изградени от йони с еднакъв заряд и следователно между тях ще действат сили на отблъскване.

2. Изградената солватна обвивка от полярни молекули на дисперсната среда около мицелите. Вследствие ориентирана адсорбция на диполите на средата, върху двойния електричен слой се изгражда правилно подреден плътен солватен (хидратен) слой. Тази солватна (хидратна) обвивка играе роля на щит при среща на мицелите и сериозно затруднява тяхното агрегиране.

Силите на отблъскване, възникнали в зоната на припокриване на дифузионните атмосфери и солватната обвивка около мицелата, се наричат фактори на агрегатна устойчивост. И двата фактора зависят пряко от мощността (дебелината и обемната плътност на зарядите) на дифузната част на противослоя. Доколкото електрокинетичният потенциал зависи от същите величини – дебелина и плътност на дифузната атмосфера на мицелите, последният може да се третира като мярка за агрегатната устойчивост на дадена дисперсна система. Ако поради някаква причина дифузната йонна атмосфера започне да намалява, факторите на агрегатната устойчивост също намаляват, намалява и електрокинетичният потенциал. При пълно изчерпване на йоните от дифузната част на противослоя електрокинетичният потенциал става равен на нула. При нулева стойност на ξ -потенциала, дисперсната система се намира в изоелектрично състояние. В това състояние, системата е лишена от факторите на агрегатната устойчивост и всеки сблъсък между мицелите и води до тяхното агрегиране.

Установено е, че за започване на коагулационен процес не е необходимо системата да бъде в изоелектрично състояние. Достатъчно е ξ – потенциалът да има някаква минимална стойност, за да се реализира бърз процес на агрегиране между мицелите. Стойността на електрокинетичния потенциал, при която започва коагулационният процес, се нарича критичен потенциал.

Върху коагулацията влияят различни фактори като температура, светлина, разбъркване и др. Най-важният за практиката фактор е прибавянето на електролит към дисперсната система. Действието на електролита се обяснява с неутрализация на йоните от дифузната атмосфера на мицелата, при което факторите на агрегатна устойчивост се понижават и ξ -потенциалът достига лесно стойността на критичния потенциал. За да протече процес на явна коагулация е необходимо концентрацията на електролита да превиши някаква минимална стойност, наречена праг на коагулация. Коагулиращото действие на даден електролит се определя от известното правило за знака и валентността (правило на Шулице - Харди), което съдържа два момента.

- а) Коагулация предизвиква единият от йоните на прибавения електролит, този, който има заряд противоположен на заряда на частиците (т.е. на заряда на потенциал определящия йон).

- б) Коагулиращото действие на електролита е толкова по-голямо, колкото е по-висока валентността на коагулиращия йон. При това не съществува проста пропорционалност между валентността и коагулиращото действие. Например двувалентните йони действат 50-70 пъти по-силно от едновалентните, тривалентните 500 и повече пъти, а четривалентните имат 1000 и повече пъти по-силно коагулиращо действие.

Кинетика на коагулация

Извеждането на кинетичните зависимости се основава на 2 основни допускания:

- При стълкновение между мицелите не действат други сили, освен сили на привличане
- Въвежда се понятието "сфера на действие на силите на привличане около мицела" – с радиус от порядъка на удвоения радиус на мицелата. Ако друга мицела попадне в този радиус, между двете мицели настъпва слипване.

Бърза коагулация – осъществява се при практическа липса на потенциална бариера (при $\xi \leq$ критичния потенциал).

Скоростта на коагулация е:

$$v_f = dC/d\tau = k C^2 \quad (10.1)$$

където C е концентрацията на мицелите в колоидния разтвор

$$k = 8 \pi r D \quad (10.2)$$

където r – радиус на действие на силите на привличане, D – коефициент на дифузия на мицелите.

Бавна коагулация – съществува потенциална бариера

Скоростта на коагулация е:

$$v_s = \alpha v_f \quad (10.3)$$

където α - коефициент на слипване = вероятност за агрегиране на молекулите в момента на удара помежду им = брой слипили се при удар молекули / брой срещнали се молекули и

$$\alpha \cong \exp [-E_a / (kT)] \quad (10.4)$$

където E_a - активизираща енергия на коагулация, k - константа на Болцман, T - температурата в К.

Коагулация се наблюдава и при смесване на два зола с противоположен заряд на мицелите им. Този начин на предизвикване на коагулация се нарича взаимна коагулация. При него коагулацията се дължи на неутрализация на зарядите на мицелите на смесващите се золи.

Някои видове золи могат да бъдат успешно защитени от коагулиращото действие на електролити, ако към тях се прибавят някои високомолекулни съединения. Това явление се нарича защитно действие или колоидна защита. Съществуват различни теории за обяснение на проявата на защитно действие.

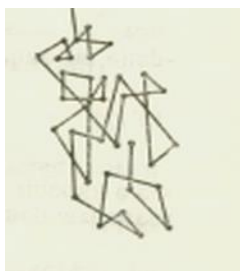
Молекулно-кинетични и оптични свойства на дисперсните системи

Молекулно-кинетичните свойства на дисперсните системи са свързани с движенията, които извършват частиците на дисперсната фаза на тези системи. Към тях спадат: осмотично налягане, дифузия, Брауново движение, седиментация и вискозитет.

Хидростатичното налягане, което трябва да се приложи върху даден разтвор, за да се прекрати осмозата, т. е. да се препятства нахлуването на молекули на чистия разтворител към разтвора през полупропусклива мембрана, която разделя разтвор от чист разтворител, се нарича осмотично налягане на този разтвор. Осмотичното налягане на лиофобните колоиди е по-ниско от това на молекулно-йонните разтвори, т. като броят на частиците в единица обем разтвор в колоидните разтвори е по-малък, а осмотичното налягане е пропорционално на този брой.

Когато плътността на частиците на дисперсната фаза на една дисперсна система е по-голяма от тази на дисперсната среда, частиците на дисперсната фаза преодоляват съпротивлението на средата и под действието на силите на гравитацията се утаяват на дъното на съда, в който е разположена системата. Този процес на отделяне на дисперсната фаза от дисперсната среда под действие на силите на гравитацията се нарича седиментация. Обратна седиментация = изплуване се наблюдава, когато частиците на дисперсната фаза са с по-малка плътност от тази на дисперсната среда.

Процесът на самоволен пренос на вещество от зона в пространството с по-висока концентрация към зона с по-ниска такава се нарича дифузия. Дифузионният процес е най-силно изразен при молекулни разтвори, значително по-слабо при колоидни и въобще липсва при грубодисперсните системи.



Частичките на дисперсната фаза на дисперсните системи се намират в непрекъснато, хаотично движение по сложни начупени траектории. Това движение се нарича Брауново движение - фиг. 10.8. Дължи се на ударите на молекулите на дисперсната среда, които последните непрекъснато нанасят върху частиците на дисперсната фаза, извършвайки самите те термично движение.

Фиг. 10.8. Брауново движение

Вискозитетът е свойство на веществата, включително и дисперсните системи, характеризиращо тяхното съпротивление при протичането им под действие на външни сили. От молекулно-кинетична гледна точка възникване на съпротивления при движение на ламинарен поток от флуид може да се обясни с формиране на слоеве от флуида в потока, движещи се с различна скорост. Тази скорост е най-голяма при слоевете, разположени в близост с геометричната ос на потока и най-малка в неговата периферия. Всеки слой, от една страна забавя движението на съседния по-бързо движещ се слой, а от друга – ускорява движението на съседния по-бавен. Движещите се слоеве се приплъзват един спрямо друг, в резултат на което се появяват сили на триене, действащи тангенциално на граничните повърхности между слоевете и насочени обратно на посоката на движението. Тези сили се наричат сили на вътрешно триене. Тяхната големина се определя от законът на Нютон:

$$F = \eta \cdot S \cdot (dU / dx) \cong \eta \cdot S \cdot G \quad (10.5)$$

където S представлява площта между триещите се пластове, $G = dU/dx$ е градиентът на скоростта, в посока перпендикулярна на посоката на движението на потока. Коефициентът на пропорционалност η в уравнението на Нютон се нарича коефициент на вътрешно триене или още динамичен вискозитет. Физическият смисъл на този коефициент се дава от уравнение (10.6):

$$\eta = (F / S) \cdot (1 / G) = P_0 / G \quad (10.6)$$

т. е. динамичният вискозитет представлява големината на силата на вътрешно триене, която действа тангенциално на единица повърхност на триещите се слоеве при градиент на скоростта равен на единица.

Динамичният вискозитет η , отнесен спрямо единица плътност на флуида ρ се нарича кинематичен вискозитет:

$$\nu = \eta / \rho, \text{ St}^6 \quad (10.7).$$

Освен динамичният и кинематичен вискозитет, понякога в практиката се използва и величината специфичен вискозитет, който представлява отношение на динамичния вискозитет на дадена течност към вискозитета на водата при 0 °C, а също така и относителен вискозитет – отношение на динамичния вискозитет на течността към динамичния вискозитет на водата при някаква температура t °C.

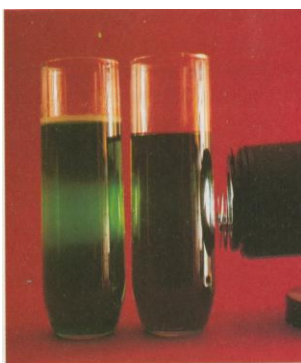
При течности, за които вътрешното триене може да се пресметне по уравнение (10.5) (Нютонови течности), вискозитетът се определя от подвижността на частиците (атоми, молекули) и от взаимодействията между тях. Поради това вискозитетът рязко намалява с повишението на температурата по общия закон:

$$\eta = A \cdot \exp [E'_a / (k \cdot T)] \quad (10.8)$$

където предекспоненциалният фактор A зависи слабо от температурата, а E'_a е активиращата енергия на вискозния поток, т. е. енергията, необходима на една молекула за преодоляване на силите, които я задържат в равновесно състояние (при което тя извършва вибрационни движения) и за прехода ѝ към трансляция по посока на протичане на потока.

Вискозитетът на колоидните разтвори, разредените емулсии и суспензии, се пресмята по формулата на Айнщайн:

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 = \alpha \cdot \omega \quad (10.9)$$



където η_0 е динамичният вискозитет на дисперсната среда, η е динамичният вискозитет на съответната дисперсна система, ω е отношението на обема на диспергираното вещество към обема на разтвора, а α е коефициент, зависещ от формата на частиците. При сферични частици $\alpha = 2.5$.

Оптичните свойства на колоидно-дисперсните системи се дължат на дифракционното разсейване на лъчи с дължина λ , съизмерима с размера на колоидните частици – $2r \approx \lambda$.

Опалесценцията е специфично разсейване на светлината, изразяващо се в помътняване и оцветяване на разтвора при наблюдение в преминала и отразена светлина.

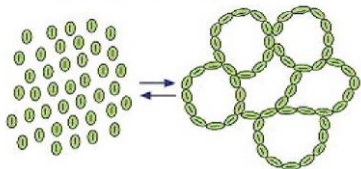
Фиг. 10.9. Тиндалов ефект

Тиндаловият ефект е конусообразното разпространение на лъч светлина пропуснат през колоиден разтвор - фиг. 10.9. Дължи се на разсейването на светлината при преминаването ѝ през оптически нехомогенна среда (колоидния разтвор), което е максимално точно при колоидната размерност.

⁶ 1 St = 10⁻⁴ m²/s

Свойства на структурираните дисперсни системи

Когато двата фактора на агрегатна устойчивост (силите на отблъскване, възникнали в зоната на припокриване на дифузионните атмосфери и солватната обвивка около мицелите) са премахнати или намалени равномерно по цялата повърхност на частичките на дисперсната фаза на дадена дисперсна система, тогава, при стълкновение между тях се извършва сливане на ядрата им, т. е. коагулационен процес. Когато това намаление не засяга цялата повърхност, а само отделни малки локални участъци от нея, при стълкновения, ядрата не се сливат, а само се "улавят" едно с друго. По този начин, частиците на дисперсната фаза изграждат вътрешна пространствена мрежа, в клетките на която остава затворена дисперсната среда. Процесът на изграждане на тази пространствена мрежа се нарича (гелообразуване, желиране) - фиг. 10.10, а дисперсни системи с изградена вътрешна структура се наричат структурирани (гели, желета).



Фиг. 10.10. Структурообразуване

Структурообразуването се благоприятства главно от две външни причини: прибавяне на електролит и понижение на температурата. Действието на електролита се свежда до десолватиране на мицелите и до разрушаване на дифузната част на противослоя в слабо защитените участъци от повърхността. Понижението на температурата намалява кинетичната енергия на частиците, поради което се понижава и вероятността от разкъсване на изградената мрежа.

От гледна точка на съдържанието на структурно свързаната дисперсна фаза в системата се различават следните видове гели:

Лиогели. Те съдържат голямо количество дисперсна среда. В някои лиогели последната достига до 99.9%.

Ксерогели. При тях структурно-свързаната дисперсна фаза е много повече и в някои случаи достига до 98% от общата маса на системата.

а) Крехки ксерогели - получават се при изсушаване на неорганични гели (силикагел, алумогел и пр.), при което последните минават в крехка пореста маса, прорязана с голям брой пори и капилари.

б) Еластични ксерогели - получават се при изсушаване на органични гели с мицеларен строеж. След изсушаването, еластичните ксерогели се превръщат в сбита, твърда, най-често роговидна маса. Такива са напр. някои части на организма, като кожа, нокти, коси, а също желатин и каучук.

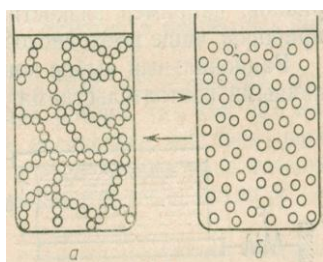
Коагели. Получават се при протичане едновременно на процеси на коагулация и структурообразуване. В резултат дисперсната фаза се отделя частично от дисперсната среда, но в получената утайка се съдържа известно количество дисперсна фаза, поради което тя има размити и неясни краища. При контакт на коагела с дисперсна среда, най-често в присъствие на вещества, наречени пептизатори, настъпва процес на превръщане на коагела в зол. Този процес се нарича пептизация.

Друга класификация (на Ребиндер) на структурираните дисперсни системи се основава на различния характер на връзката между частиците, образувачи структурната мрежа. Според нея различаваме:

Коагулационно-тиксотропни структури. Това са структури, възникнали вследствие Ван-дер-Ваалсови или електростатични сили, действащи в точките на контакт между частиците. Големината на тези сили е малка, следователно връзката, която се изгражда на тяхна основа е слаба. Изградената структура лесно се разрушава посредством механични въздействия, но след това бързо се самовъзстановява вследствие Брауновото движение на частиците и ударите между тях.

Кондензационно-кристализационни структури. При този тип структури в точката на контакт съществува химичен тип (ковалентна) връзка. Образува се електронна двойка, която принадлежи в еднаква степен на атоми от двете контактуващи частици на дисперсната фаза. Получената по този начин връзка е здрава и трудно се разрушава. Един път разрушена, кондензационно-кристализационната структура не се самовъзстановява.

При коагулационно-тиксотропните структури се наблюдава явлението тиксотропия - фиг. 10.11. То представлява изотермично самопроизволно обратимо превръщане на деструктурираните системи (зол) в структурирани (гел). Например при механично въздействие (разбъркване, разклащане, тръскане) вътрешната структура се разрушава – гелът преминава в зол. При оставяне на системата в покой се наблюдава обратния процес – самопроизволно възстановяване на структурата.



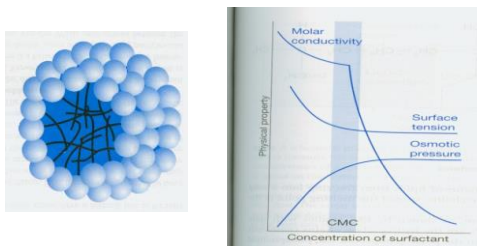
Увеличаването на обема на еластичните ксерогели при съприкосновението им с течности се нарича набъбване. В много случаи увеличението е значително и може да достигна до 100% (казеин).

Фиг.10.11 Тиксотропия

При много структурирани системи се наблюдава самопроизволно свиване на структурната мрежа, при което част от дисперсната среда, намираща се в клетките на структурната мрежа, се освобождава. Този процес се нарича синерезис.

Леофилни колоиди

Леофилните колоиди са дисперсни системи, при които диспергираните частици (мицели или макромолекули) имат значително сродство към дисперсната среда. Тези колоиди се получават чрез спонтанно разтваряне и са термодинамично устойчиви. По отношение на кинетичните, оптичните и електрокинетичните си свойства са подобни на леофобните колоиди. Основен представител на леофилните колоиди са колоидните разтвори на повърхностно-активни вещества, наричани детергенти. Те имат големи хидрофобни радикали и полярни групи със силно изразена хидрофилност. Те се разтварят с получаване на молекулен разтвор до високи концентрации. Над определена концентрация, наречена критична концентрация на мицелообразуване (ККМ), образуват агрегати, наречени мицели, с колоидни размери. Установено е, че много от свойствата на мицелообразуващи ПАВ показват рязка промяна при критичната концентрация на мицелообразуване. Напр. специфичната електропроводност на разтворите на йоногенни детергенти расте линейно с нарастване на концентрацията на разтвора (до достигане на ККМ), поради увеличение на броя на токоносителите в единица обем. Над ККМ наклонът на кривата "ККМ / концентрация" рязко намалява, т. като поради значително по-големия си размер, мицелите имат по-малка подвижност. При определянето на ККМ не е необходимо да се изчислява специфичната електропроводност χ , по абсцисата може да се нанася електропроводността G . При ККМ се наблюдава помътняване на разтвора, тъй като над тази концентрация разтворът разсейва светлината. При повишаване на концентрацията на детергента, повърхностното напрежение на разтвора намалява сравнително стръмно до достигане на ККМ. Над ККМ, внесеното в разтвора ПАВ не се адсорбира на фазовата граница и образува мицели. Следователно, при концентрация над ККМ повърхностното напрежение почти не зависи от концентрацията - фиг. 10.12.



Фиг. 10.12. Схематично представяне на сферична мицела на леофобен колоид и промяна на свойствата на леофобни колоиди при ККМ

Дълговерижните органични киселини имат склонност към образуване на колоидно – дисперсни системи и при определени физикохимични условия в разтвора, започва мицелообразуване. Хидрофобизиращият ефект на реагенти – събиратели, в мицелна форма, намалява. Мицелообразуването е вредно явление във флотацията. Преходът от йонно – молекулно състояние на реагента към мицелообразуване се осъществява при критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ). Колкото по-висока е тази концентрация, толкова по-добре ще действа карбоксилният събирател. Препоръчва се карбоксилните реагенти да се подават във флотационния процес под формата на емулсии. Колкото емулсията е по-fino дисперсна, толкова флотационното действие е по-добро. Мицелообразуването се наблюдава в сравнително тясна концентрационна област, но може да променя обемните и повърхностните свойства на реагента.

Използване на коагуланти и флокуланти във флотационните предприятия

Отпадъчните води от обогатяването на полезните изкопаеми съдържат различни замърсители - твърди частици, тежки метали, и остатъчни химични реагенти. Коагулацията и флокулацията се използват широко за пречистване на промишлени отпадъчни води. Флокуланти се добавят към водата, изпускана от предприятията на минно-добивната промишленост в естествени водни тела, с цел избистрянето ѝ и отстраняването на някои йони-замърсители чрез адсорбция/съ-утаяване и най-общо - подобряване на качеството на заустваната отпадъчна вода.

С цел улесняване на изсушаването на концентрата и обратното използването на водата в съгъстителите се добавят различни флокуланти - типично на основата на кополимер на акрил-амид-акрилата. Това подобрява кинетиката на утаяване. За постигане на по-добра ефективност е необходимо да се използват достатъчно разреждени разтвори на флокуланта. Установено е, че добавянето на хидрофобни групи към флокуланта полиакриламид (РАМ) подобрява флокулацията и обезводняването на стар фин хвост. Изследвани са РАМ-полипропиленоксид (РРО) кополимери с различни хидрофобности и молекулни тегла. РАМ-РРО съполимерите обезводняват и уплътняват стария фин хвост по-ефективно от референтния търговски анионен РАМ, тъй като РРО хидрофобните групи

намаляват количеството вода, задържана вътре във формираните флокули. В допълнение, РАМ-РРО съполимерите имат молекулни тегла десет пъти по-малки от референтния анионен РАМ флокулант, което намалява техния вискозитет, което води до по-лесното им смесване с хвоста.

В други изследвания в пилотна инсталация за преработка на минерални отпадъци, са изследвани ефектът на дозирането на анионен флокулант (35% натриев 2-пропеноат 2-пропенамид полимер, 35% вода, 2.5% полиоксиетилен лаурил етер, 25% алифатен / цикло алифатен въглеродород и 2.5% сорбитан моноолеат) и рециклирането на утайки (SR) върху отстраняването на твърдата фаза и обезводняването на утайките в предприятие за добив на молибден в Република Корея. Дозата флокулант се изчислява на базата на количеството на обработваната утайка. Установено е, че увеличаването на дозата на флокуланта не води непременно до повишена обезводняемост, въпреки че може да подобри скоростта на флокулация чрез образуване на големи флокули. Вместо това, по-добро решение е рециклирането на утайки с по-малко добавено количество на флокуланта, което води до повишена обезводняемост в резултат тясно разпределение на размера на частиците. За дългосрочната стабилност на флокулите трябва да се прилага по-малко флокулант и да се рециклира утайката. Използването на по-малки количества флокулант и подобрена обезводняемост на утайките водят до намаление на разходите за рециклиране на отпадъчните води и по този начин също допринасят за устойчивото и опазващо околната среда водоползване.

Остатъчни количества от флокуланти, обаче, при обратното използване на водата може да бъдат вредни във флотационния процес. Напр. остатъчни количества от флокуланти използвани при Cu-Mo флотация и най-вече в съгъстителите след нея, играят ролята на депресори при последващата флотация на молибдена. Конвенционалните флокуланти, като анионни полиакриламиди, са силни депресори за молибденит. Дори нискомолекулни полиакриламиди (получени след разкъсване на връзките в молекулата на РАМ), които нямат изявиени флокулиращи свойства продължават да имат изразен депресиращ ефект. Нейонен флокулант, като полиетилен оксид (РЕО), има ефективно флокулиращо действие спрямо молибденитови суспензии в широк диапазон на рН. Подобно на полиакриламидите, РЕО също потиска флотацията на молибденит.

Реагенти-флокуланти на основата на биополимери могат да се използват директно с цел депресия на определени минерали, напр. на пирит и пиротит.

ТЕМА 11. ГРУБОДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ – СУСПЕНЗИИ, ЕМУЛСИИ, ПЕНИ, АЕРОЗОЛИ - СЪЩНОСТ, СВОЙСТВА, СТАБИЛНОСТ И СТАБИЛИЗАЦИЯ. РАЗКЛИНЯЩО НАЛЯГАНЕ. ФЛОТАЦИОННИ РЕАГЕНТИ – ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ. СТАБИЛНОСТ НА ПЯНАТА ПРИ ФЛОТАЦИЯ

Грубодисперсните (микрохетерогенни) системи са тези дисперсни системи, частиците на дисперсната фаза на които са по-големи от 10^{-7} m, т. е. техните частици са по-големи от тези на колоидните разтвори. Към тази група се числят суспензиите, емулсиите, пените, аерозолите, праховете, както и порести твърди тела, сплави и др. - табл. 11.1.

Таблица 11.1. Класификация на грубодисперсните системи

Дисперсна среда	Дисперсна фаза	Наименование
Течна	Твърда	Суспензия
Течна	Течна	Емулсия
Течна	Газ	Пяна
Газ	Твърда	Аерозол (дим)
Газ	Течна	Аерозол (мъгла)
Твърда	Твърда	Твърдофазна суспензия
Твърда	Течна	Твърдофазна емулсия
Твърда	Газ	Твърдофазна пяна

Суспензиите представляват системи, дисперсната фаза на които се състои от твърди частички, диспергирани в течна среда. В таблица 11.2 са обобщени и сравнени свойствата на грубодисперсната система суспензия с тези на колоидните и истинските разтвори.

Таблица 11.2. Сравнение на свойствата на суспензии, колоиден и истински разтвор

Суспензии	Колоидни разтвори	Истински разтвори
Утаяват се, когато са в покой	Не се утаяват самопроизволно, когато са в покой	Не се утаяват самопроизволно, когато са в покой
Задържат се върху обикновена филтърна хартия	Преминават през обикновена филтърна хартия	Преминават през обикновена филтърна хартия
Задържат се от мембранен филтър	Задържат се от мембранен филтър	Преминават без промяна през мембранен филтър
Когато са бистри разсейват светлината	Разсейват светлината	Не разсейват светлината
Не проявяват колигативни свойства ⁷	Не проявяват колигативни свойства	Проявяват колигативни свойства

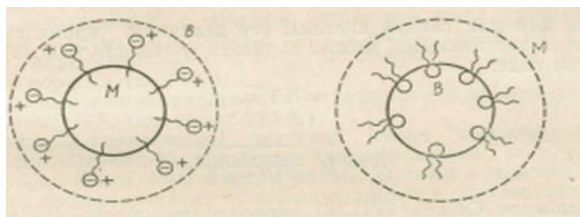
Емулсиите са образувани от капчици течност, диспергирани в обема на друга течност. Двете течности не се смесват една с друга, т. като молекулите им имат различна полярност. Прието е фазата с полярните молекули да се означава с **В** (от вода), а фазата с неполярни молекули – с **М** (от масло). Съществуват два типа емулсии: а) М / В, т. е. “масло във вода” или емулсия от I род (права емулсия) и б) В / М, т. е. “вода в масло” - емулсия от II род (обратна емулсия) - фиг. 11.1. В зависимост от условията, двата типа емулсии могат да преминат от един в друг, т. е. дисперсната фаза да се превърне в дисперсна среда и обратно.

В газови среди се образуват мъгла (дисперсна фаза капчици) и дим (дисперсна фаза твърди частички). Димът и мъглата се наричат аерозоли.

Пените са дисперсни системи, при които дисперсната фаза е газообразно вещество, а дисперсната среда е течност. При това обемът на газа превишава обема на течността. Пените се характеризират със следните свойства: а) устойчивост – показател, характеризиращ трайността на пяната. Измерва се с времето $\tau_{1/2}$, необходимо за самоволно намаление до

⁷ Колигативните свойства на разтворите са свойства, които зависят от концентрацията на разтворени молекули или йони, но не и от природата на разтвореното вещество. Колигативните свойства включват понижаване на парното налягане, повишаване на температурата на кипене, понижаване на температурата на замръзване и осмотично налягане.

половина от първоначалната височина или обем на пенния стълб; б) кратност – изразява се чрез отношението между обема на пяната и обема на съдържащата се в нея течност; в) дисперсност – определя се от средния размер на газовите мехурчета, съдържащи се в пяната.

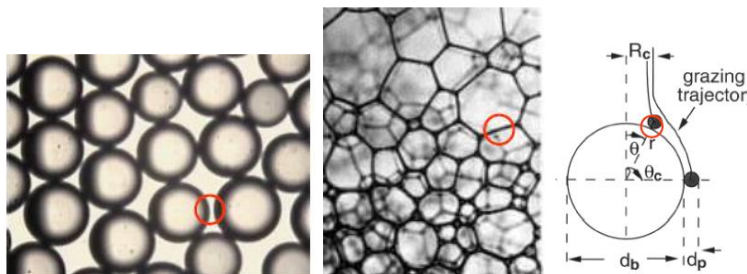


Фиг. 11.1 Формиране на емулсия: вляво "масло/вода", вдясно - "вода /масло"

Най-важният общ признак на микрохетерогенните системи е пълната липса на Брауново движение, поради което всички те са седиментационно неустойчиви. Без вземане на специални защитни мерки, те бързо се разрушават, поради отделяне на дисперсната фаза от дисперсната среда. Дисперсната фаза на суспензиите се *утаява*. В зависимост от количеството и големината на частиците на дисперсната фаза, суспензиите имат различна устойчивост и мътност. Капчиците дисперсна фаза на емулсиите *коалесцират*. При пените също се наблюдава *коалесценция*.

Стабилността на пените и емулсиите се свързва със свойствата на тънките течни филми. Понятието **тънки течни филми** обединява пенните, емулсионните и омокрящите тънки слоеве.

В емулсиите се образуват тънки филми от типа "масло / вода / масло", в пените - от типа "газ / вода / газ", а при флотацията - от типа "газ / вода / твърда фаза" - фиг. 11.2.



Фиг. 11.2.Тънък филм в емулсия, пена и флотацонен пулп

Под тънък филм се разбира филм, в който приносът на повърхностните сили е съществен. Характерната дебелина на тези филми е от порядъка на 5-50 nm. Формата им е силно анизодиаметрична, със съотношение "дебелина : латерални размери" от порядъка на 1 : 10000. Тънките филми са по принцип неравновесни образувания, защото са енергийно неизгодни. Кинетиката на изтъняване и стабилността на течните филми са определящи фактори за стабилността на емулсии и пени.

Формата на тънкия филм се поддържа от повърхностното напрежение. Всяко отклонение от първоначалната форма на филма е свързано с образуване на нова повърхност и загуба на енергия. При прекратяване на външното въздействие, повърхностното напрежение заличава неравностите и филмът възвръща първоначалната си форма. Силата, предизвикваща изглаждането на повърхността, се нарича капиларно налягане p_σ . Двете повърхности на филма са подложени на постоянно механично въздействие от страна на топлинните флукуации в системата. Перпендикулярно на повърхността на филма действа и т. нар. "разклинящото налягане" Π . То се дефинира като разлика в налягането върху повърхността на тънкия филм и налягането в хомогенна течност, от която е изтеглен филма и която се намира в равновесие с него. С използване на термодинамичните величини Π (J/m²) може да се дефинира като промяна на свободната енергия на единица площ.

$$\Pi(h) = - \frac{1}{A} \frac{\partial G}{\partial h} \bigg|_{T, P, \sigma_1, \sigma_2, N_i} \quad (11.1)$$

Общото разклинящо налягане е резултат на различни взаимодействия, които могат да се разгледат като независими едно от друго:

$$\Pi = \Pi_{vw} + \Pi_{el} + \Pi_{st} + \dots \quad (11.2)$$

където Π_{vw} отчита Ван дер Ваалсови взаимодействия между постоянни или индуцирани диполи, Π_{el} - отчита електростатичните взаимодействия между двойните електрични слоеве на частиците, а Π_{st} отчита стеричните фактори, т.е. взаимодействия между големи молекули, адсорбирани на повърхностите.

По дефиниция, положително разклинящо налягане води до отблъскване между двете повърхности на филма, а отрицателно - до привличане. При дадени условия, разклинящото налягане свива или удебелява филма до една равновесна дебелина h^* , при която $\Pi = 0$. Този филм се нарича неравновесен и се намира в неустойчиво равновесие.

За да се стигне до скъсване на тънкия филм, трябва да има привличане между двете му повърхности, т. е., $\Pi < 0$. Това е необходимо, но не и достатъчно условие за нестабилност. При възникване на деформация в тънкия филм (в следствие на флукуационните сили или външно въздействие), на тази деформация филмът реагира не само с появяващото се разклинящо налягане $\delta\Pi$, което се стреми да изтъни филма в областта на деформацията, но и с капиларното налягане δp_σ , което се стреми обратно, да върне филма в началното състояние. Знакът на сумата на тези две сили определя дали смущението на филма ще замре ($\delta\Pi + \delta p_\sigma > 0$, устойчив филм), или ще се разрастне ($\delta\Pi + \delta p_\sigma < 0$, неустойчив филм), като в граничния случай - до скъсване.

Частиците на грубодисперсните системи придобиват агрегатна устойчивост само след прибавяне на трети компонент към тях – стабилизатор, йоните или молекулите, на които се адсорбират по повърхността на частицата, образувайки защитен адсорбционен филм, препятстващ процесите на коагулация и седиментация.

Емулсиите се стабилизират чрез добавяне в тях на вещества, наречени емулгатори, които препятстват слепването на частиците (т. е. коалесценцията им). Видът на прибавения емулгатор определя дали ще се стабилизира правата или обратната емулсия. Ако към системата се прибави емулгатор, чието стабилизиращо действие е по-силно спрямо дисперсната среда, ще се предизвика обръщане на фазите на емулсиите, т. е. дисперсната среда се диспергира и се превръща в дисперсна фаза, а капчиците на дисперсната фаза се сливат в непрекъсната дисперсна среда. Емулгаторите са повече или по-малко разтворими в дисперсната среда или в дисперсната фаза съединения, най-често ПАВ. Емулгатори, които са по-разтворими във вода (по-малко разтворими в масло), обикновено стабилизират емулсии "масло във вода", докато емулгаторите, които са по-разтворими в масло, стабилизират емулсии "вода в масло". Стабилизиращото им действие се обяснява с два различни механизма: а) образуване на ДЕС, поради адсорбцията на органични йони по повърхността на капките на дисперсната фаза на емулсии от тип М / В. Защитното действие на този слой е аналогично на това на ДЕС на мицелите на колоидните разтвори; б) образуване на повърхността на капките на структуриран слой от молекулите на емулгатора с висок структурен вискозитет и висока якост. Върху този слой може да се изгради и солватен слой от молекулите на дисперсната среда. И в двата случая коалесценцията се затруднява. Стабилността на емулсията, подобно на стабилността на суспензията, може да бъде изследвана с помощта на измерване на зета потенциала, който показва отблъскването между капчици или частици.

Пените се стабилизират чрез добавяне на ПАВ, наречено пенообразувател. Пенообразувателите образуват адсорбционен слой върху тънката ципа от течност, представляваща стената на мехурчето, с което препятстват слепването на газовите мехурчета. Пенообразувателите биват два вида: а) вещества, чиято пенообразуваща способност се свързва с промяна на повърхностното напрежение на течността, след образуването на адсорбционния слой - такива вещества са карбоновите киселини, сулфокиселините, амините, фенолите; б) повърхностно-активни полуколоиди (сапонини, сапуни, белтъци) – те образуват по повърхността на течната ципа структурирани адсорбционни слоеве с повишен структурен вискозитет и повишена здравина.

Пенообразувателите се използват в обогатяването на полезните изкопаеми за изменяне състоянието и свойствата на граничната повърхност вода/въздух, като не влияят върху минералните повърхности. Адсорбират се върху граничната повърхност вода/въздух, като понижават повърхностното напрежение и заздравяват въздушните мехурчета. В чиста вода, образуваните мехурчета бързо се сливат и разрушават. С добавянето на пенообразуватели се получават трайни мехурчета, които изплуват на повърхността на пулпа и се натрупват, като образуват пяна. В пенния слой, част от тях се разрушават и сливат, но от вътрешността на пулпа идват нови мехурчета, които поддържат пяната. Молекулите на пенообразувателите са изградени от две атомни групи и имат хетерополярен строеж. Въглеродородният радикал представлява едната атомна група, която е аполярна и хидрофобна. Другата група е полярна и хидрофилна. Тя може да бъде хидроксилна ($-\text{OH}$), карбоксилна ($-\text{COOH}$), карбонилна ($=\text{C}=\text{O}$), аминна ($-\text{NH}_2$), сулфогрупа ($-\text{OSO}_2\text{OH}$ или $-\text{SO}_2\text{OH}$) и др. Хидроксилната група е силно хидрофилна и се закрепва много слабо върху минералните повърхности. Пенообразувателите, съдържащи тази група в молекулите си, се адсорбират почти напълно на граничната повърхност вода / въздух и затова не проявяват събирателно действие. Останалите видове пенообразуватели притежават и събирателни свойства. Техните полярни групи се адсорбират активно и върху минералите. Тези пенообразуватели подобряват действието на събирателите и извличането на минералите в концентрата, но влошават селективността на флотацията (когато събирателното действие се проявява и към минерали, които трябва да се депресират). Видът и броят на полярните групи влияе върху разтворимостта и

пенообразуващите свойства на пенообразувателите. Пенообразувателите с карбоксилна група (киселини) се разтварят по-добре, а с аминна или хидроксилна група (алкохоли) – по-слабо. Алдехидите и кетоните, които съдържат карбонилна група се разтварят най-слабо. Ароматните съединения с хидроксилна група (ароматни алкохоли и феноли) се разтварят по-добре от ароматните амини и киселини. Разтворимостта на пенообразувателите варира в границите от 0.001 до 4%. Тя е достатъчна за разпределянето им във водата и за проявяването на повърхностно активните им свойства. Вещества, съдържащи в молекулата си повече от една полярна група, са добре разтворими във вода, но се влошава пенообразуващото им действие. Пенообразуващото действие на реагентите е свързано и със строежа и състава на аполярната група. То нараства с удължаване на въглеродородната верига до някакъв максимум, а след това намалява. Това се обяснява с увеличаването на молекулното тегло (в един и същ хомоложен ред), което намалява разтворимостта и съединенията с дълга въглеродородна верига са практически неразтворими във вода. Например, метиловият алкохол се разтваря във вода, но не е пенообразувател. Етиловият алкохол образува пяна при високи концентрации. Пенообразуващите свойства се подобряват, с удължаване на въглеродородната верига, до октиловия алкохол ($C_8H_{17}OH$), а след това се понижават.

Повърхностноактивните свойства на пенообразувателите зависят и от строежа на аполярната част. Терпинеолите ($C_{10}H_{17}OH$) са хидроароматни алкохоли, със силно хидрофобна пръстеновидна въглеродородна група. Терпинеолите са трудно разтворими във вода и рязко понижават повърхностното напрежение. Аполярната група на фенолите също е силно хидрофобна. Фенолите са силни пенообразуватели, но лесно се окисляват, полимеризират и имат токсично действие.

Механизъм на действие на пенообразувателите при флотацията Молекулите на пенообразувателя се концентрират чрез адсорбция на граничната повърхност вода / въздух във флотационния пулп. Полярните групи на молекулите са насочени към водата и са силно хидратирани, а аполярните – към въздуха. Хидратацията на полярните групи на молекулите на пенообразувателя заздравява адсорбционния слой. Пенообразувателите понижават повърхностното напрежение на водата. За малки концентрации на пенообразувател, понижението на повърхностното напрежение, зависи линейно от концентрацията:

$$\sigma_0 - \sigma = \kappa \cdot C \quad (11.3)$$

където: σ_0 и σ - повърхностни напрежения на водата и разтвора, κ – коефициент, C – концентрация на пенообразувателя.

В присъствието на пенообразуватели, сливането на мехурчетата (коалесценцията), става при голямо сближаване, което е необходимо за изтъняване и разкъсване на хидратните слоеве около въздушните мехурчета. Сливането на мехурчетата е интензивно (дори в присъствие на пенообразувател), когато те имат много различни размери. Механизмът на сливане на две въздушни мехурчета е подобен на механизма на прилепване на твърда частица към въздушно мехурче. Молекулите на ПАВ (адсорбирани върху повърхността на мехурчетата) забавят движението им в пулпа. Увеличаването на престоя на въздушните мехурчета в пулпа благоприятства минерализирането им.

Пенообразувателите с киселинни или основни свойства се разпадат на йони в пулпа. Степента на дисоциация зависи от химичната природа на реагента, от pH на пулпа и от температурата. Чрез създаването на подходящо pH в пулпа се намалява дисоциацията на молекулите на йони и пенообразувателят е в молекулно състояние. Това е необходимо за пенообразуването, тъй като на граничната повърхност вода / въздух се адсорбират молекули, а не йони. С повишаването на температурата, обемът и устойчивостта на пяната се увеличават.

Боровото масло се получава, чрез дестилация на борова дървесина с водна пара. Полученото сурово масло се подлага на фракционна дестилация. Боровото масло е светложълта течност, с приятна миризма. По-леко е от водата. Съдържа терпинеоли, терпенови въглеродороди и др. Пенообразуващото му действие се дължи главно на терпинеолите, които емулгират терпеновите въглеродороди, във вид на дребни капчици, допринасящи за създаването на по-устойчива пяна. Боровото масло създава равномерна и лесно разрушаваща се пяна. То има незначителни събирателни свойства (поради съдържащите се в него органични киселини), но съставът и свойствата му не са постоянни, защото не е синтетичен продукт. Разходът му е от 25 до 100 g/t суровина. При селективната флотация на галенита, широко приложение, като пенообразувател е намерил циклохексанолът.

Стабилност на пяната при флотация

Известно е, че структурата и стабилността на флотационната пяна играят важна роля за определяне на извличането и селективността на флотацията на минерали. Много параметри могат да повлияят на стабилността на пяната при флотацията на минерали, например, вид на колектора, концентрация на колектора, размер на частиците, наличие на електролити и тяхната концентрация, наличие на въздушен поток и скорост на разбъркване.

Както бе споменато по-горе, двуфазната пяна е система от газ, диспергиран в течност. В структурата на пяната мехурчетата са разделени от тънък воден филм, наречен ламели, а пресечната крива на три ламели се нарича плато. Таблица 11.3 по-долу посочва силите, действащи в дисперсната система "пяна". Сред тях гравитационната сила е най-често срещаната, тя причинява оттичане на течността между въздушните мехурчета. Чрез увеличаване на вискозитета на течността в обема или чрез добавяне на твърди частици, дренването на течността може да се забави. Добавените частици могат да стабилизират пяната чрез два механизма:

Таблица 11.3. Сили, действащи в дисперсната система "пяна"

Причина	Ефект
Гравитация; разлика в налягането ламелата и платото	Дрениране на течност към основата на пяната
Разлика в налягането на газа в мехури с различен размер	Дрениране на течност към границите на платото; дифузия на газ от малки към големи мехурчета
Припокриване на двойните електрични слоеве	Повишаване на стабилността на пяната

1) Тези частици се улавят в границите на платото, което води до локално увеличаване на вискозитета и като резултат се затруднява дренването на течността; 2) Самите добавени твърди частици са ПАВ, способни чрез адсорбция да променят хидрофилно / хидрофобните отнасяния.

Твърде високата хидрофобност на добавените твърди частиците ще ги утаи и ще разруши пяната. Ако обаче частиците са само в част от молекулата си хидрофобни, те ще покажат повърхностна активност, т.е. те ще имат афинитет към интерфейса течност / въздух. Такива системи дават много стабилни пени. Когато контактният ъгъл е около 90° , се постига най-добрата стабилност на пяната, т.е. когато едната половина на частицата е в течността, а другата половина е във въздуха.

В процеса на флотация има две отделни системи от частици: пулп и флотационна пяна.

Флотационната пяна е сложна трифазна система, състояща се от въздушни мехурчета, твърди частици и вода. Способността ѝ да транспортира частици в концентрат се определя от структурата и стабилността ѝ. За разлика от двуфазните пени, които не достигат равновесна височина, флотационните пени достигат стабилна височина след определен период от време. Известно е, че структурата на пяната (включително разпределението на мехурчетата по размер, натоварването с твърди частици и съдържанието на течност) играе важна роля за определяне на качеството на концентрата и извличането, постигнати от флотационния процес.

Параметри, влияещи върху стабилността на флотационната пяна

Повърхностноактивните вещества играят важна роля за стабилността на пяната. Те се адсорбират на интерфейса газ-течност и променят междуфазните свойства. Трябва да се отбележи, че изследванията са показали, че стабилността на пяната се контролира главно от твърдите частици, а не от молекулите на ПАВ.

Движение на частиците

Съществуват два възможни типа частици - прикрепени към ламелите на мехурчетата, и частици, които не са прикачени и са свободни да се движат през границите на платото. Прикрепените частици са само хидрофобни, докато неприкрепените частици могат да бъдат хидрофобни или хидрофилни. В повечето случаи мехурчетата са значително по-големи, често до два порядъка, отколкото частиците, които са прикрепени към ламелите на мехурчетата. Поради спукването на мехурчета в горната повърхност или в резултат на коалесценцията на пяната, прикрепените хидрофобни частици се отделят от ламелите на мехурчетата и стават неприкрепени. Част от повърхността на мехурчето се губи и прикрепените частици върху тази ламела се прехвърлят към границите на платото, когато мехурчетата се слеят или разкъсат. Ролята на неприкрепените частици често е много по-значителна от тази на прикрепените, тъй като в пяната се наблюдава значителна степен на коалесценция, а също така и значителна част от въздушните мехурчета се спукват на повърхността. Неприкрепените частици се движат през граничната мрежа на платото и са склонни да следват течността.

Природа, концентрация, размери и форма на частиците

Когато присъстват хидрофилни частици, стабилността на флотационните пени е най-ниска.

Установено е, че силно хидрофилни частици с всякакви размери могат да разрушат флотационната пяна и дестабилизиращият ефект не зависи от типа на присъстващото ПАВ, освен ако последното не се адсорбира върху частиците. Подобен ефект би се появил и когато става дума за частици с твърде висока хидрофобност. Тези частици могат да разрушат пяната и да потиснат нейната стабилност, докато тези с по-ниска хидрофобност имат малък ефект върху стабилността на пяната, защото остават диспергирани в ламелите. Установено е, че наличието на частици в пяната определя общата височина на пяната, като общата височина на пяната се намалява с увеличаване на количеството частици.

Изследванията показват, че равновесната височина на пяната се увеличава, когато частиците станат по-фини, като в резултат се увеличава динамичната стабилност на пяната. Частиците могат да се подредят на интерфейса течност / газ и да стабилизируют филмите по капилярен механизъм, ако размерът на частиците е малък в сравнение с дебелината на филма. Частиците могат да разрушат флотационната пяна, ако са големи. Формата на частиците също е критична. Изтъняването и разкъсването на течния филм може да се извърши за приблизително 0.1 s чрез заоблени или сферични частици, докато частици с остри ръбове на разрушават течния филм за около 0.02 s.

Размер на мехурчетата

Мехурчетата, натоварени с хидрофобни частици, влизат в пяната от интерфейса пулп / пяна. Размерът, плътността и покритието на мехурчетата определят натоварването на частиците, което мехурчето може да носи. Частиците се намират на долната част на мехурчетата и могат свободно да се движат по повърхността на мехурчето, издигайки се през пулпа. Размерът на мехурчетата може да повлияе драстично на процеса на флотация.

Коалесценция на мехурчетата

Разкъсването на тънки течни филми, които разделят две съседни мехурчета, е една от основните причини за срастването на мехурчетата в пяна. Това се случва, когато съдържанието на течност в пяната пада под критична стойност. Наличието на частици и ПАВ стабилизира мехурчетата, поради което се смята, че те имат изключително силен ефект върху разкъсването на филма. Поради наличието на хидрофобни частици възниква коалесценция на мехурчета във флотационните пени. Сферичната частица се опитва да се придвижи към централна позиция, за да отговори на изискването за контактния ъгъл, когато влезе в слоя от флотационна пяна и свързва двата интерфейса. Постига се стабилна ориентация и животът на филма ще се удължи, ако контактният ъгъл е по-малък от отговарящия на критичната степен на омокряне. Частицата лесно ще се обезводни през двете страни на ламелата, което води до разкъсване на филма, когато частица, свързана с мехурчето има контактен ъгъл по-голям от критичния, осигуряващ омокряне.

Отделяне на хидрофобни частици

Хидрофобните частици се отделят от повърхността на мехурчетата в рамките на флотационната пяна. Откъснатите частици могат да бъдат "заловени" отново и транспортирани чрез пяната, когато се върнат в течната зона. Има няколко причини за отделянето на флотиращите частици от пяната, като коалесценцията на мехурчетата е една от основните причини. При флотационните пени, особено в основата и повърхността на пяната, срастването на мехурчетата се среща постоянно. Високата скорост на коалесценция може в крайна сметка да доведе до претоварване на пяната (максимална товароносимост) до степен, при която по-нататъшното транспортиране на флотиращи частици до концентрат не е възможно. При сравнително силно натоварена пяна или в горната част на пяната, където повърхностите на мехурчетата са изцяло покрити, отлепването на твърдите частици поради недостатъчна повърхност се очаква да бъде ефективно. В интерфейса пулп/пяна, където мехурчетата, издигащи се от течността отдолу, започват да се струпват и събират заедно, също се наблюдава до голяма степен отлепване на твърдите частици. По време на коалесценцията на две мехурчета може частиците, намиращи се на повърхността на мехурчетата, да се отделят. Адсорбцията на ПАВ, използвано за увеличаване на контактния ъгъл, води до намаляване на отделянето на частиците.

Концентрация на пенообразувателя

Коалесценцията на мехурчетата може да бъде намалена чрез повишаване на концентрацията на пенообразувателя. Коалесценцията на мехурчетата се предотвратява при достигане на определена концентрация, известна като критична концентрация на коалесценция (CCC). Коалесценцията не се проявява при концентрации на пенообразувателя, по-високи от CCC.

Технологични параметри

Времето на кондициониране на пулпа с различни химични реагенти е важен параметър. Максималната височина на пяната намалява с увеличаването на времето за кондициониране, вероятно поради увеличаване хидрофобността на частиците и надвишаване критичната стойност за стабилизиране на пяната.

Скоростта на механично разбъркване е важен параметър, защото при разбъркването се разрушават мехурчетата, които се получават от дюзата. Това от своя страна ще доведе до по-голяма повърхностна площ и ще накара частиците да се прикрепят към мехурчетата и да изплуват по-лесно.

Скоростта на въздушния поток е от голямо значение за определянето на скоростта на флотация. Доказана е пряка връзка между стабилността на пяната и флотационните характеристики с поредица от експерименти с флотация на въглища. Установено е, че увеличаването на скоростта на въздушния поток стабилизира пяната, но работата при скорости по-високи от експериментално определена критична стойност води до намаляване на селективността.

Оценка на стабилността на флотационната пяна

Разработени са различни методи за оценка на стабилността на пяна. Като цяло могат да бъдат идентифицирани два типа тестове: динамични и статични. Динамичен тест е този, при който пяната е достигнала състояние на динамично равновесие между скоростите на образуване и разпадане. Статичният тест е този, при който скоростта на образуване на пяна е нула: пяната, след като е образувана, се оставя да се разпадне без регенерация чрез допълнително разбъркване или постъпване на газ. Динамичният тест се доближава най-много до динамиката на истинска флотационна система. Въздухът непрекъснато се подава в разтвора, пяната започва да се образува на дъното на флотационната клетка / колона и след това се движи нагоре. Течността се оттича надолу, така че качеството на пяната варира с височината. След това горната част на пяната достига състояние на разпадане. Тези характеристики са подобни на реалната флотация и правят по-вероятно динамичният метод да даде истинска индикация за стабилността на пяната по време на флотационен тест.

Измерването на височината на флотационната пяна

Измерването на височината на флотационната пяна за дадена доза пенообразувател и зададена скорост на въздушния поток в измервателен цилиндър е прост, полуколичествен метод за оценка на качеството на пенообразувателя. От проучванията става ясно, че стабилността на пяната играе основна роля във флотационния процес. Въпреки това все още няма уникална мярка за стабилността на пяната. Често се използва параметърът максимална височина на пяна при равновесие.

Височината на пяната H се измерва като функция на времето t , като се използва интерфейсът пулп/ пяна като еталон, когато пяната се формира вътре във флотационната клетка и се издига нагоре. След известно време пенният стълб достига постоянна височина, $H_{\max}$, в зависимост от стабилността на пяната и условията на работа. Установено е, че когато се увеличава скоростта на въздушния поток и концентрацията на пенообразувателя, максималната равновесна височина на пяната се увеличава. Максималната равновесна височина обаче намалява при по-високи скорости на аерация и по-нататъшно увеличение на концентрацията над критичните стойности, характерни за съответните експериментални условия.

Скорост на растеж на флотационната пяна

Скоростта на растеж на флотационната пяна е скоростта на движението на пяната нагоре от предварително определена начална височина (H_0) до максималната възможна височина на пяната. Измерва се височината на пяната във флотационната клетка във времето и се търси математически модел, описващ тази зависимост. Установено е, че скоростта на нарастване на пяната се описва коректно от зависимост (11.4)

$$H = H_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (11.4)$$

където H - височина на пяната, t - време, τ - параметър, получен при моделирането на процеса.

Повърхностната скорост на газ J_g се дефинира със съотношението (11.5)

$$J_g = \text{обемен поток на газа} / \text{площ на напречното сечение на клетката} \quad (11.5)$$

Параметърът J_g се изчислява въз основа на предположението, че целият въздух, влизащ във флотационната пяна от пулпа, се е задържал в пяната и че мехурчетата на повърхността на пяната не се спукват и не се освобождава съдържащия се в тях въздух.

Може да се запише зависимост, свързваща скоростта на нарастване на пяната (U), фракцията въздух, задържана в пяната (α) и J_g :

$$U = J_g (1-\alpha) \quad (11.6)$$

Тъй като моментната скорост на нарастване на флотационната пяна може да бъде изчислена от кривата на поведение на пяната и J_g може да бъде измерена чрез скоростта на въздушния поток, е възможно изчисляването на моментната разрушаваща се фракция ($1-\alpha$) за дадена височина на пяната.

Динамичен коефициент на стабилност на пяната и време на задържане на пяна (FRT)

Динамичният коефициент на стабилност на пяната (Σ), предложен от Бикерман (1973), представлява времето на живот на мехурчето в пяната (т.е. средното време, през което газът остава задържан в пяната) и се определя като съотношение на общия обем пяна при равновесие към обемната скорост на въвеждане на газа в системата. Изразява се със зависимостта (11.7):

$$\Sigma = V_f / Q = H_{\max} A / Q \quad (11.7)$$

където V_f е обемът на пяната, Q е обемният дебит на газа, а $H_{\max}$ и A са общата височина на пяната и съответно площта на напречното сечение на съда.

В лабораторни експерименти е установено, че динамичният коефициент на стабилност на пяната намалява с увеличаване на скоростта на въздушния поток. При по-ниска концентрация на пенообразователя Σ е по-нисък, отколкото при по-висока концентрация на пенообразователя.

Увеличаването на времето за кондициониране в повечето случаи води до намаляване на стабилността на пяната, съдържанието на твърд концентрат и възстановяването на водата.

Това означава, че параметрите на процеса могат значително да повлияят върху стабилността на пяната. В някои статии времето за задържане на пяна (FRT) се използва за описване на средния живот на въздушен мехур във флотационната пяна, като от математическа гледна точка FRT е същото като Σ .

Времето на задържане на флотационната пяна (FRT) е дефинирано от Лапланте (1983), като:

$$FRT = H_{\max} / J_g, \quad (11.8)$$

където $H_{\max}$ е височината на пяната, а J_g - повърхностната скорост на газа. FRT физически е мярка за средния живот на въздушен мехур във флотационната пяна. За дадена пяна колкото по-дълго е времето за задържане, толкова по-голяма е вероятността прикрепената частица да бъде пусната обратно в пулпа. При увеличаване на височината на пяната се увеличава оттичането на вода и намалява задържането на твърдите частици, което често е желателно. От друга страна това може да доведе до намалено извличане на ценните минерали чрез пенната флотация.

Рекулперация на въздуха

Рекулперацията на въздуха (α) се дефинира като съотношение на въздуха, намиращ се под формата на неразпукани мехурчета в преливания флотационен концентрат и подадения във флотационната клетка въздух - зависимост (11.9).

$$\alpha = Q_{\text{air, concentrate}} / Q_{\text{air, pulp}} \quad (11.9)$$

където $Q_{\text{air, pulp}}$ - скоростта, с която се подава въздух в пулпа, а $Q_{\text{air, concentrate}}$ се дава със зависимост (11.10):

$$Q_{\text{air, concentrate}} = U_{\text{froth}} \times H_{\text{froth}} \quad (11.10).$$

Стойности на α по-големи от 50% се наблюдават рядко. Възстановяването на въздуха до голяма степен определя възстановяването на водата, което е свързано с извличането на отпадъка.

Време на полуживот на флотационната пяна

Време на полуживот $t_{1/2}$ на флотационната пяна е характерно време, което се използва за описание на стабилността на пяната. Това е времето, за което пяната спада до половината от първоначалната си височина ($H_{\max}$), когато газовият поток бъде преустановен. В допълнение на факта, че $t_{1/2}$ се използва за определяне на стабилността на пяната, $t_{1/2}$ заедно с α са решаващи параметри за определяне на разпада на флотационната пяна.

ТЕМА 12. ХИМИЧНИ И ФИЗИКОХИМИЧНИ МЕТОДИ ЗА ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ОТ ФЛОТАЦИЯ

Видът и концентрациите на замърсителите в отпадъчните води от флотация зависят от вида на обогатявания материал (медни, медно-молибденови, железни, оловно-цинкови, никелови и т. н. руди, сулфидни руди, окисни руди, смесен тип и т.н., индустриални минерали, въглища). Най-общо отпадъчните води съдържат: йони на тежки метали (олово, цинк, мед, кадмий, манган, молибден, желязо, никел), повишени концентрации на други метали (алуминий, калций, натрий), повишени концентрации на сулфати, съединения на арсена и селена, сулфиди, хлориди, фосфати, цианиди. Обикновено водите са с повишено съдържание на суспендирани неразтворени вещества. В таблица 12.1 са представени основните неорганични замърсители в отпадъчните води от флотацията на руди на цветни метали.

Таблица 12.1. Основни неорганични замърсители в отпадъчните води от флотацията на руди на цветни метали

Вид флотация	Основните неорганични замърсители
Флотация на медни руди	As, Sb, Cd, Cu, Co, Mn, Fe, Mo, Pb, Hg, Ni, Se, Zn, Ag, CN ⁻
Флотация на отпадък от медна металургия	As, Cd, Cu, Fe, Pb, Hg, Ni, Se, Zn, CN ⁻
Флотация на оловни руди	Pb, Zn, Hg, Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, CN ⁻
Флотация на цинкови руди	Pb, Zn, Hg, Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, CN ⁻

Често водите са замърсени с органични реагенти: събиратели (мастни и някои ароматни амини, сулфохидрилни събиратели – с основни представители ксантогенати, дитиофосфати (аерофлоти), дитиокарбамати; продукти от дестилацията на земното масло и катраните); регулатори - меркаптани (тиоалкохоли и тиофеноли); пенообразуватели – съединения, съдържащи карбоксилна (- COOH), карбонилна (=C=O), аминна (- NH₂), сулфогрупа (- OSO₂OH или – SO₂OH) и др. Обикновено водите са неутрални, но се наблюдават и случаи на изпускане на слабо кисели (pH 4.0 – 4.5) или слабо алкални (pH 8.0 – 8.5) води.

Неутрализация

Неутрализацията е химична реакция между H₃O⁺ и OH⁻, водеща до образуване на H₂O. Използва се за пречистване на кисели и алкални води. За неутрализация на промишлени отпадъчни води се прилагат следните методи:

а) Непосредствено смесване на кисели и алкални отпадъчни води, преди включването им в съответния водоприемник. За правилното протичане на процеса е необходимо да се направи баланс на водите.

б) Неутрализация чрез прибавяне на реагенти - кисели или алкални разтвори.

в) Филтруване на замърсената вода през неутрализиращи материали.

Неутрализацията може да се осъществи чрез използване на всякакъв вид алкални реагенти – CaO, Ca(OH)₂, MgCO₃, NaOH, Na₂CO₃. Когато отпадъчните води, съдържат киселини, чиито калциеви соли са малко разтворими във вода (напр. H₂SO₄), се образува голямо количество утайка, която трябва да се третира и депонира.

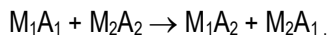
На практика най-често се неутрализират отпадъчни води, съдържащи H₂SO₄, като обикновено се работи с варно мляко или варовик. Образуваният CaSO₄ кристализира под формата на гипс - CaSO₄·2H₂O. Обемът на получената утайка е сравнително голям, отстраняването на гипса е трудоемко. Често върху частиците на гипса се адсорбират йони на тежки метали (при наличие на такива в отпадъчните води).

Неутрализацията с варно мляко се използва и когато отпадъчната вода съдържа йони на тежки метали. В резултат на алкализирането на средата тези йони се утаяват.

Неутрализацията на отпадъчната вода чрез филтруване е приложима, когато във водата няма разтворени метални йони. Тези йони биха формирали малко разтворими съединения (при pH > 7), които биха задръстили порите на филтъра. Като неутрализиращ материал за пълнеж на филтрите се използват CaO (негасена вар), CaCO₃ (варовик), CaCO₃·MgCO₃ (доломит), MgCO₃ (магнезит).

Утаяване

Химичното утаяване е процес на образуване на малко разтворимо съединение, най-често в резултат на йонообменни реакции:



където М - метален катион, А - анион.

Химичното утаяване се използва за отстраняване на йоните на тежките метали, на As, F, Р и радиоактивните елементи. Тежките метали се утаяват главно като малко разтворими хидроксиди и сулфиди (по-рядко - някои метали и като карбонати). Утаяването на металните хидроксиди се осъществява чрез добавяне на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или основи на алкалните метали (най-често NaOH). При очистването на водите от тежки метали чрез утаяване на метални хидроксиди е необходимо да се обърне внимание на дозирането на алкализирания реагент, тъй като голяма част от хидроксидите на тежките метали са амфотерни и разтворимостта им зависи от рН на средата. Разтворимостта на утайките на някои от амфотерните метали, напр. Pb, значително зависи от състава на отпадъчната вода.

Обработването на водите с алкални карбонати (Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) води до ефикасно намаляване на концентрацията на Pb, Zn, Cu, които образуват малко разтворими хидроксокарбонати PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 (обикновено с произведение на разтворимост - по-малко от това на съответните хидроксиди).

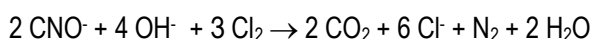
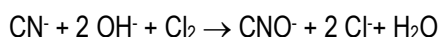
За отстраняването на йоните на тежките метали (включително Hg) и на As успешно се прилага утаяването им като малко разтворими сулфиди, като отпадъчната вода се третира чрез добавяне на Na_2S , NaHS или H_2S .

Неутрализацията чрез добавяне на реагенти и химичното утаяване се провеждат в реактори с периодично (за инсталации с по-малка производителност) или непрекъснато (за инсталации с по-голяма производителност) действие.

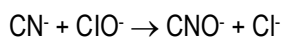
Окисление

Окислението е процес на отдаване на електрони, при който замърсителите загубват токсичните си свойства. При пречистването на отпадъчни води се прилагат химично, електрохимично и термично окисляване. Методът се използва за пречистване на промишлени отпадъчни води, когато е нецелесъобразно извличането и използването на замърсяващите вещества или прилагането на биологично окисление. Такива са например отпадъчните води, формирани в обогатителните фабрики за добив на оловно-цинкови и медни концентрати. За обезвреждането на такива води се прилагат различни окислители (Cl_2 , O_2 от въздуха, O_3 , H_2O_2 и др.).

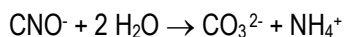
Окислението с хлор се използва за обезвреждане на цианиди, роданиди, метилмеркаптани и др. Окислението на цианидите и превръщането им в безвредни цианати се осъществява *само* в алкална среда ($\text{pH} > 9-10$). При $\text{pH} < 8.5$ може да се получи силно токсичният трихлорамин. При окислението на CN^- с Cl_2 протичат следните реакции:



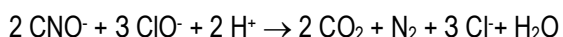
Икономически по-целесъобразно е окислението на CN^- с хлорна вар $[\text{CaCl}(\text{OCl})]$ и или с чист калциев хипохлорит $[\text{Ca}(\text{ClO})_2]$. Реакцията протича в силно алкална среда ($\text{pH} = 10-11$) и може да се изрази по следния начин:



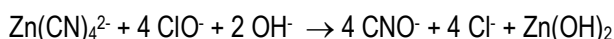
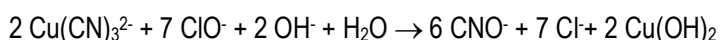
Получените цианати хидролизират:



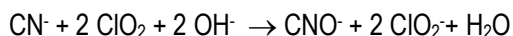
или се окисляват от излишния ClO^-



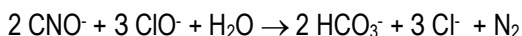
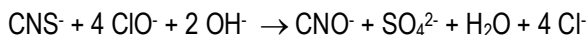
Когато в разтвора има цианиди на медта и цинка, окислението с ClO^- протича по реакциите:



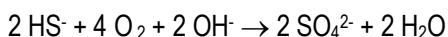
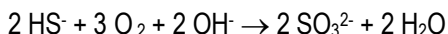
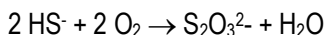
Ефикасно окисление на цианидите с хлорен диоксид (ClO_2) протича при $\text{pH} > 10$.



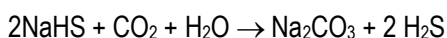
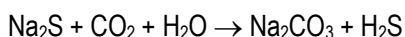
Окислението на роданидите протича по реакциите:



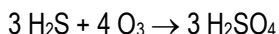
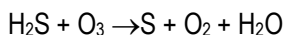
Кислородът от въздуха се използва за окисляване на промишлени отпадъчни води, съдържащи сулфиди. Процесът протича в течна фаза, при повишени температура и налягане. Хидрогенсулфидите (сероводородът), съдържащи се в замърсените води се окисляват в алкална среда по следните реакции:



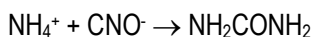
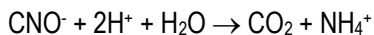
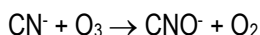
В резултат на окислителния процес рН на водата се понижава. Сулфидните съединения могат да се разрушат при взаимодействие с CO_2 , съдържащ се в димните газове, в присъствие на влага:



Окислението с озон (озонирането) се прилага за обезвреждане на отпадъчни води, съдържащи H_2S , феноли, нефтопродукти, ПАВ, комплексни цианиди. Окислението на H_2S протича по реакциите:



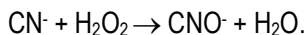
Двете реакции протичат едновременно, като в излишък на озон преобладава втората. При окислението на цианидите протичат следните реакции:



Механизмът на обезвреждане на комплексните цианиди е аналогичен.

При работа с озон и производните му трябва да се има предвид тяхното силно корозионно действие по отношение на стомана, чугун, каучук, ебонит и др., както и фактът, че озонът е токсичен за хората.

Окисление с водороден пероксид се използва за обезвреждане на отпадъчни води, съдържащи цианиди, серо- и хлор-съдържащи органични съединения. Окислението на цианидите протича (в алкална среда) по реакцията:



Коагулация и флокулация

Коагулацията е физикохимичен процес на слепване на частиците на дисперсната фаза на колоидни системи в резултат на добавянето на електролит, повишаване на температурата или други въздействия. При пречистването на отпадъчни води се използва главно въздействието на добавянето на електролит, наречен коагулант. В допълнение на действието, водещо до дестабилизиране и коагулиране на колоидно-дисперсните замърсители, солите - коагуланти хидролизират, в резултат се получават метални хидроксида със силно развита повърхност във вид на парцалеста утайка, която захваща финодисперсните примеси и се отделя от замърсената вода заедно с тях. В практиката като коагуланти се използват най-често соли на алуминия (алуминиев сулфат – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, алуминиев оксихлорид - $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, натриев алуминат - NaAlO_2 , алуминиев полихлорид-сулфат - $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_{6-n}]_m\text{SO}_{4n}$, алуминиево-калиева стипца - $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, алуминиево-амониева стипца - $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3); на желязото (железен сулфат (зелен камък) - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ферихлорид - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и на магнезия ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Използват се и смесени коагуланти - разтвор на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, смес от $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 .

За ефективно пречистване на промишлени отпадъчни води, замърсени с радиоактивни примеси, се използват смеси от фосфатни соли: $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{FeCl}_3$.

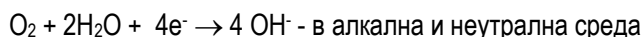
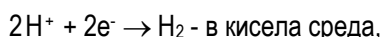
Върху степента на коагулация влияние оказват следните фактори: рН на обработваната вода, концентрацията на колоидните и финодиспергираните примеси, концентрацията и природата на разтворените във водата вещества, интензивността на разбъркването, температурата, концентрацията и природата на добавения коагулант.

Флокулантите са вещества, които интензифицират процеса на очистване на водите. Флокулацията е агрегация на частиците, която се дължи освен на непосредствен контакт и сливане на частиците на дисперсната фаза и на тяхното взаимодействие чрез молекулите на флокулантите. В практиката най-често се използват флокуланти на основата на натриевия полиакрилат, полиакриламидите и техни съполимери. Флокулантите могат да се използват самостоятелно или в съчетание с коагуланти. В последния случай флокулантите подобряват структурата, здравината и плътността на получените агрегати, които се утаяват с по-голяма скорост и като следствие се достига по-висока степен на очистване на водата. Факторите, които влияят върху ефективността на флокулацията са: природа и концентрация на замърсителите, температура и рН на отпадъчната вода, природа и концентрация на флокуланта, при едновременно използване на флокуланти и коагуланти - последователността на въвеждането и размесването им.

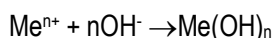
Електрохимичната коагулация е широко използван съвременен метод за очистване на отпадъчни води от колоидни и финодиспергирани минерални и органични примеси, от емулгирани вещества и от вещества, намиращи се в молекулно или йонно разтворено състояние. Методът се основава на електролиза с разтворими метални аноди (най-често алуминиеви или железни /нисковъглеродна стомана/). При подаване на напрежение от външен източник към електрокоагулатора, анодите се разтварят (с хидратация на получените метални йони) по реакцията:



На катода протича редукция — обикновено по някоя от следните обобщени реакции, в зависимост от рН на водата:

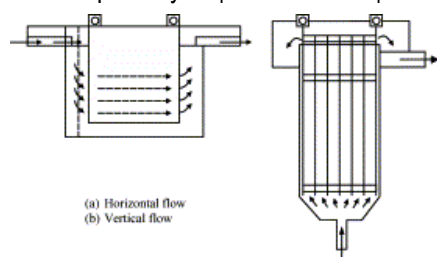


В резултат на протичащите реакции водата около катода се алкализира. В общия случай (когато прианодното и прикатодното пространство не са разделени) се получават малко разтворими хидроксиди:



Хидроксидите на алуминия и желязото (най-често използваните материали за аноди) действат като активни коагуланти. Те нарушават устойчивостта на дисперсната система, състояща се от вода и частици на замърсителите. В резултат настъпва коагулация - формира се парцалеста утайка, състояща се от коагулираните примеси и метални хидроксиди със сорбирани върху тях или сътаени замърсители. Когато замърсителите са маслени капчици, финодиспергирани във водата, образуваните хидроксиди улесняват тяхната коалесценция и се отделя маслена фаза.

Електрокоагулацията се осъществява най-често в безнапорни пластинчати електрокоагулатори от хоризонтален или вертикален тип (фиг. 12.1).



Фиг.12.1. Електрокоагулатори: а - хоризонтален, б - вертикален

Предимство на електрокоагулацията пред реагентната коагулация е, че не се повишава концентрацията на хлоридите и сулфатите в третираната вода. Други предимства на електрокоагулационния метод са: бързо образуване и утаяване на флокулите; сравнително лесно обезводняване на получената утайка; не е необходимо да се коригира рН на водата, подлежаща на третиране; не е необходимо реагентно и складово стопанство; простота на оборудването; компактност на инсталацията. Като недостатъци на метода могат да се посочат: значителните разходи на електроенергия и метал, затопляне на третираната вода, частичната пасивация на електродите (електродите се покриват с малко разтворими съединения, получени в резултат на разтварянето им и последващите реакции, често включващи участието на примесите - замърсители). За намаляване на пасивацията на електродите се прилага реверсиране на тока, използване на променлив ток и внасяне на добавки към третираната течност. За поевтиняване на третирането чрез повишаване на % на използване на метала и намаляване на средствата за метал за електроди напоследък се разработват нови конструкции на електрокоагулатори с използване на отпадъци (стърготини, стружки) като материал за направата на електроди.

Обикновено за пречистване на промишлени отпадъчни води се използват електроди от нисковъглеродна стомана. Алуминиевите електроди се прилагат главно за пречистване на питейни води.

Основните фактори, влияещи върху ефекта на пречистване са: количеството на пропуснатия ток (най-добри резултати се получават при работа с голяма плътност на тока при ниско напрежение), топологията на електричното поле (разпределението на плътността на тока в пространството), материалът на електродите, природата и концентрацията на замърсителите, скоростта на движение на водата между електродите, температурата.

Адсорбция

Прилагането на адсорбцията е икономически целесъобразно за пречистване на води с ниско съдържание на йонно и молекулно разтворени вещества. Прилага се самостоятелно или в комбинация с някой от другите методи за пречистване на отпадъчни води.

Сорбцията може да се осъществи (и да се приложи в технологията за пречистване на отпадъчни води) по два различни начина - в статични и в динамични условия. Сорбцията се осъществява в статични условия, когато частиците на течността и сорбента се движат заедно, а не се преместват едни спрямо други. Процесът се реализира чрез интензивно размесване на водата и сорбента за определено време, след което чрез утаяване, филтруване и други начини сорбентът със задържаните върху него замърсители се отделя от водата. Сорбцията се осъществява в динамични условия, когато пречистваната течност се премества спрямо адсорбента. Процесът се извършва в колони, запълнени с адсорбент или в апарати с псевдокипящ слой.

Адсорбционната способност (активността) на адсорбента се характеризира с количеството адсорбирано вещество от единица маса или единица обем на адсорбента (kg/kg ; kg/m^3). Статичната активност се изразява с максималното количество вещество, имобилизирано от единица маса или обем на сорбента, когато е достигнато равновесие, при постоянна температура на водата. Динамичната активност се изразява с максималното количество вещество, имобилизирано от единица маса или обем на адсорбента до момента на поява на сорбтива във филтратата при пропускане на замърсената вода през сорбента. Обикновено динамичната активност е 45-90 % от статичната.

Свойствата на адсорбционните материали се оценяват чрез т. нар. адсорбционни изотерми. Адсорбционната изотерма изразява зависимостта (при постоянна температура) между адсорбираното количество вещество на единица маса адсорбент и равновесната концентрация на адсорбиращото се вещество. Концентрацията на адсорбираното вещество a , mg/g се определя по зависимостта:

$$a = [(C_0 - C_p) \cdot V] / (1000 \cdot m) \quad (12.1)$$

където C_0 , mg/dm^3 и C_p , mg/dm^3 са съответно началната и равновесната (достигната след контактно време τ) концентрация на адсорбтива в разтвора, V , cm^3 - обемът разтвор, преминал през адсорбент с маса m , g . На практика при адсорбция от разтвори се следва най-често изотермата на Фройндлих:

$$a = K_F \cdot C^n, \text{mg/g} \quad (12.2)$$

където a - количество вещество, mg/g , адсорбиращо се на единица маса адсорбент; C , mg/dm^3 - равновесната концентрация на адсорбиращото се вещество; K_F и n са т. нар. константи на Фройндлих - намират се по експериментален път. K_F характеризира адсорбционния капацитет на съответния адсорбент, n характеризира формата на адсорбционната изотерма и обикновено е в границите 0.1-1 (виж също зависимост (9.6)).

Изотермата на Фройндлих описва коректно адсорбцията при средни концентрации на замърсителите във водата. В много по-широк интервал от концентрации адсорбцията се описва с уравнението на Лангмюир:

$$a = (a_{\max} \cdot K_L \cdot C) / (1 + K_L \cdot C), \quad (12.3)$$

където a е количеството адсорбирано вещество, mg/g ; C , mg/dm^3 - равновесната концентрация на адсорбиращото се вещество; $a_{\max}$ - максималното количество вещество, mg/g , което може да се адсорбира при същите условия върху същата повърхност на адсорбента; K_L - константа на Лангмюир - характеризира здравината на връзката между адсорбента и адсорбата (виж също зависимост (9.7)).

При ниски начални концентрации на замърсителите в отпадъчната вода ($1 \gg K_L \cdot C$) изотермата на Лангмюир преминава в уравнение на Хенри:

$$a = a_{\max} \cdot K_L \cdot C = K_{\text{адс}} \cdot C, \quad (12.4)$$

т. е. адсорбционният капацитет е пропорционален на концентрацията на сорбиращото се вещество в разтвора. $K_{\text{адс}}$ е адсорбционна константа на разпределение на сорбираното вещество върху сорбента и в разтвора, при равни други условия стойността ѝ зависи само от температурата.

При сорбция в динамични условия сорбционният капацитет a (g/dm³ адсорбент) до момента на появата на адсорбиращото се вещество във филтрат (момент на проскок) се определя по зависимостта:

$$a = V_0 \cdot C_0 / W, \quad (12.5)$$

където C_0 — начална концентрация на адсорбиращото се вещество в изходната отпадъчна вода, g/dm³; V_0 , cm³ - обемът на разтвора, протекъл през филтъра с адсорбент до проскока; W - обемът на адсорбента във филтъра, cm³.

Общото количество вещество, задържано от адсорбента G , g се определя по формулата:

$$G = V_0 \cdot C_0 - [(C_1 + C_2 + \dots + C_n) \cdot (V - V_0)] / n, \quad (12.6)$$

където V_0 и V , dm³ са съответно обемите на протеклия през филтъра разтвор до проскок и до изравняване на концентрацията на замърсителя в замърсената вода и в ефлуента, изтичащ от колоната със сорбиращ материал; C_0 е началната концентрация на сорбиращото се вещество в замърсената вода g/dm³; $C_1, C_2 \dots C_n$, g/dm³ са концентрациите на сорбиращото се вещество в отделните обеми филтрат; n - броят на анализирани проби филтрат.

Поради сложния състав на промишлените отпадъчни води, възможностите за адсорбция на отделните замърсители се променят в широки граници. При това, трябва да се имат пред вид следните особености:

- Повишената разтворимост на замърсителите намалява възможността за адсорбцията им;
- Органичните съединения с разклонена структура се адсорбират по-добре в сравнение със съединенията с права верига;
- По-лесно се адсорбират недисоциираните молекули, в сравнение със силно дисоциирани молекули;
- При молекули (йони) с подобна структура, по-лесно се адсорбират тези с по-големи размери;
- По-добре се адсорбират молекулите със слаба полярност.

Като сорбенти се използват различни естествени и изкуствени материали, притежаващи голяма специфична повърхност: активен въглен, глини, природни и синтетични зеолити, дървесина, торф, различни синтетични сорбенти, получени най-често чрез съполимеризация на ароматни съединения. Най-важните показатели, характеризиращи качествата на сорбентите са: химичен състав, механична устойчивост, насипна плътност, пористост, структура на порите.

В зависимост от предназначението си, сорбционното пречистване може да бъде регенеративно, при което извлечените вещества се използват повторно и деструктивно, при което извлечените вещества се унищожават.

В зависимост от използваемостта на веществата, задържани върху адсорбента, той се регенерира по различен начин. Най-общо, методите за регенерация се делят на три групи: а) Химична регенерация - това е процес на обработване на сорбента с течни или газообразни неорганични или органични реагенти при ниски температури; б) Нискотемпературна термична регенерация - извършва се под действието на газове и пари при температура 100 - 400 °C. Най-често се използва водна пара; в) Високотемпературна термична регенерация - осъществява се при температура 500 — 1000 °C в различни пещи.

Химичната и нискотемпературната термична регенерация се прилагат, когато освен регенериране на сорбента се цели и използване на адсорбираните вещества. В противен случай се прилага високотемпературна термична регенерация.

Йонен обмен

Йонният обмен е обратим процес на еквивалентна замяна на част от йоните на даден разтвор на електролит (вода) с част от подвижните йони на намиращия се в контакт с него твърд материал, способен да обменя йони и наречен йонит, при което се запазва електронеутралността на контактуващите фази.

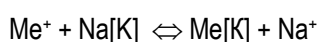
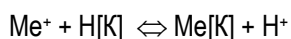
Йонообменът се прилага за пречистване на промишлени отпадъчни води. По този начин от водата се извличат йони на тежки метали, на As, на P, радиоактивни елементи и CN⁻. Методът е особено подходящ за третиране на отпадъчна вода, от която е необходимо да се извлекат само йоните, пречещи за повторното й технологично използване или заустването й във водоприемниците.

Суспендираните във водата вещества затрудняват йонния обмен, тъй като се отлагат в порите на йонита и намаляват обменната му способност. При значително количество суспендирани вещества, водата, подлежаща на йонен обмен трябва предварително да се избистри.

Технологичната схема на йонния обмен включва: сорбция на извличаните или отделяни елементи (до насищане на йонита); разрохкване на слоя йонит чрез пропускане на вода отдолу нагоре; регенериране на йонита; промиване на йонита за отстраняване на регенериращия разтвор.

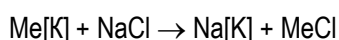
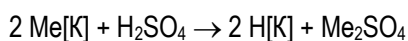
Йонитите са твърди вещества (обикновено зърнести), неразтворими във вода, но набъбващи в нея. Те биват минерални и органични, в зависимост от състава на основния скелет, носещ йоногенните групи. В зависимост от начина на получаване, йонитите се разделят на природни и синтетични. В зависимост от йоните, които могат да се обменят, йонитите биват катионити и анионити.

Най-често в природата се срещат водородни и натриеви катионити. Поради малката си обменна способност, естествените минерални катионити не са намерили широко приложение, независимо от ниската си цена. Обикновено се използват изкуствени органични силно и слабо кисели катионити. Обменните процеси, които протичат могат да се представят обобщено по следния начин:



където Me^+ - обменящ се катион от разтвора (отпадъчната вода); $[\text{K}]$ - сложният комплекс на катионита.

Регенерацията на H-катионити се извършва с разтвор на киселина (H_2SO_4 , HCl), а на Na-катионити - с разтвор на NaCl .



В промишлените отпадъчни води се съдържа смес от йони - обикновено няколко катиона на тежки метали и Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , няколко аниона. За това от съществено значение е селективността (избирателността) на йонита спрямо даден вид йони от разтвора.

Йонният обмен често представлява полезен и икономически изгоден процес за отделяне на цветни метали от отпадъчни води. Ефлуентите, получени чрез ре-екстракция на натоварените смоли, са с висока концентрация на йоните на цветните метали, като последните могат да бъдат извлечени чрез допълнителна обработка.

Наложително е избирането на подходяща катион-обменна смола, устойчива на непрекъснато променящите се химични, осмотични и механични натоварвания. За предпочитане е йонообменникът да е селективен за някои цветни метали, т.е. връзките му с йоните на тежките метали да са по-здрави, в сравнение с връзките с алкалоземните метали.

Както е показано в таблица 12.2 катионообменниците могат да бъдат класифицирани в зависимост от вида на обменните на групи на силно кисел, слабо кисел тип и комплексобразуващи. Слабокиселите йонообменни смоли са селективни спрямо йони на цветни метали. Най-висока е селективността спрямо цветни метали на йонообменните смоли с аминокарбонови киселинни групи (т.нар. хелатни смоли).

Таблица 12.2. Катион-обменни смоли

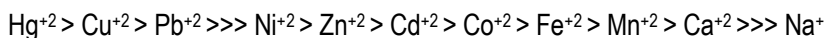
Обменни групи — SO_3H <i>силно кисели</i> — COOH <i>слабо кисели</i> — $\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ <i>хелатообразуващи</i> CH_2COOH — $\text{N} \langle$ <i>хелатообразуващи</i> CH_2COOH
<i>Сила на свързване, слабо кисели смоли - ниска селективност: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$</i>
<i>Сила на свързване за комплексобразуващи смоли, напр. Lewatit: $\text{Cu}^{2+} > \text{In}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{алкалоземни метали} > \text{алкални метали}$</i>

Таблица 12.2 показва подреждане по здравината на свързване на йоните на тежките метали с двата вида смоли по реда на намаляване на здравината на връзката. На практика това означава, че метали, които формират по-здрави връзки ще бъдат концентрирани върху смолата, дори в присъствие на странични йони, т.е. не е необходимо някакво предварително / допълнително третиране на отпадъчната вода. По този начин могат да се концентрират за

последващо извличане цветни метали от отпадъчни води / промивни киселини до достигане на концентрация до 1 mg/l в преминалия през смолата ефлуент.

Хелатните смоли Chelex могат да бъдат използвани в статични и динамични условия. Селективността на всяка отделна система зависи от pH, йонна сила и наличието на други комплексо-образуващи йони.

Най-общо, селективността спрямо различните катиони във воден разтвор при pH 4, е:



Обикновено киселините са най-ефективните средства за елуиране на металите от смолата.

Екстракция с разтворител

Екстракцията се основава на различната разтворимост на извличания компонент в две взаимно-неразтворими или ограничено разтворими течности. При екстракцията замърсителите на водата се извличат с помощта на селективни течни разтвори, съдържащи органично вещество, образуващо с извличания замърсител комплекс или сол, способни да се разтворят в органичната фаза. Обикновено целият разтвор на екстрагента в органичния разтворител се нарича екстрагент.

Разтворимостта на примесите-замърсители в екстрагента е по-голяма от разтворимостта им в отпадъчната вода. Поради това, концентрацията на замърсителя в екстрагента нараства до достигане на равновесие, което се характеризира с коефициента на разпределение K_d :

$$K_d = C_e / C_o \quad (12.7)$$

където C_e , kg/m³- концентрацията на даденото вещество в екстрагента при установено равновесие, C_o , kg/m³ - концентрация на веществото в отпадъчната вода при равновесие - виж също зависимост (6.2).

Пречистването на отпадъчната вода чрез екстракция се осъществява в апарати, наречени екстрактори - вж. фигури 6.1 - 6.3. Процесът може да се проведе по три начина:

- Еднократно или многократно обработване на един и същи обем отпадъчна вода със свежи количества екстрагенти.
- Смесване на екстрагента и водата в един апарат или движение на течностите в противоток и последващо разделяне на течностите.
- Смесване на водата и екстрагента в няколко последователно свързани апарата, работещи на принципа на противотока.

Технологичната схема за пречистване на отпадъчни води чрез екстракция зависи от състава и количеството на водата и свойствата на екстрагента, като обикновено включва четири етапа: 1) подготовка на отпадъчната вода; 2) екстракция; 3) отделяне на разтворителя от пречистената вода (реекстракция); 4) регенерация на разтворителя от екстракта. При подготовката на водата се включват някои от следните процеси: механично пречистване, утаяване, флотация, неутрализация, охлаждане и т.н.

Регенерацията на разтворителя от пречистената вода се осъществява най-често чрез дестилация на сместа. Извършва се в колона, в която отгоре се подава пречистена вода, а отдолу - силно нагрята водна пара, която извлича остатъка от екстрагента.

Екстракцията се използва главно за почистване на промишлени отпадъчни води от органични разтворители. Селективността на цялостната екстракционна технология с течен екстрагент зависи от редица фактори и важността на всеки фактор зависи от конкретната операция. Тъй като прехвърлянето на замърсители към крайния продукт може да има физична и химична природа, не е изненадващо, че механичните и химични аспекти на целия процес може да повлияят на селективността. В много случаи селективността на екстрагента, която се определя от химичната му структура е най-важният фактор, определящ селективността на целия процес. В някои случаи, обаче, pH и окислително-редукционният потенциал (Eh) на водната среда са доминиращ фактор, контролиращ селективността. В други случаи, изборът на оборудване, на схема и режим на операциите влияе значително върху селективността на целия процес.

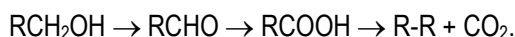
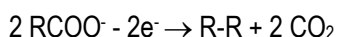
Електролиза

Електролизното (електрохимично) третиране на отпадъчни води се базира на електрохимична редукция и окисление, протичащи съответно върху катода и анода и на вторичните реакции, протичащи в електролита.

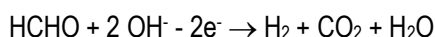
Пречистването се дължи на осъществяването на три различни типа процеси: 1) Реакции, протичащи върху катода а) редукция на метални катиони (обикновено на тежки метали); б) редукция на органични вещества; в) присъединяване на електролизно получен водород или заместване на по-електроотрицателните функционални групи на органичните съединения с електролизно получен водород; 2) Реакции, протичащи върху анода - директно електрохимично окисление на неорганични и органични аниони; 3) Индиректно електрохимично окисление на неорганични и органични замърсители, получени в резултат на електролизата. Основно значение при пречистването на отпадъчни води имат редукцията на металните йони и директното и индиректно окисление на замърсителите. Редукцията на металните йони може най-общо да се представи с уравнението:



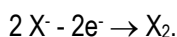
Деструктивното окисление на органичните замърсители води до получаването на нетоксични или слабо токсични съединения (CO_2 , H_2O , органични киселини и др.). Например, окислението на органични киселини с голяма молекулна маса и на алкохоли води до образуването на CO_2 и димери:



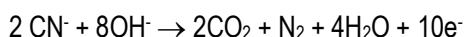
Формалдехидът може да се окисли до безвредни продукти:



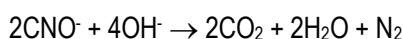
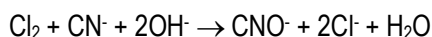
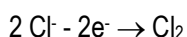
Директното окисление на халогенидите протича по обобщената реакция:



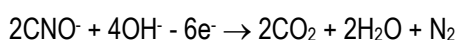
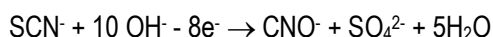
Директното окисление на простите и комплексни цианиди в алкална среда (което е често срещан случай в практиката) протича по следната обобщена реакция (върху графитен електрод):



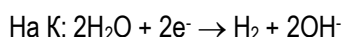
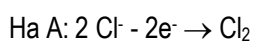
За активизиране на окислителния процес и намаляване на разхода на електроенергия в отпадъчната вода се добавят минерални соли (най-често NaCl). При добавянето на NaCl протичат следните процеси:



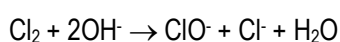
Директното анодно окисление на роданидите протича по следните реакции:



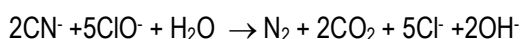
Индиректното окисление на цианидите се осъществява при електролиза на водни разтвори, съдържащи хлориди, при което са създадени условия за формиране на хипохлорит. Първоначално на анода се генерира Cl_2 , а на катода OH^- :



Когато анодното и катодното пространство не са разделени (както е в много случаи при пречистването на водите) се формира хипохлорит:



Полученият хипохлорит окислява цианидите:



При катодната редукция на електрода се отделя чист метал или смес от близки по стойности на електродния потенциал метали. В последния случай отложеният материал може да се върне към металургичното производство.

Основният проблем е, че при разредени разтвори (напр. руднични води) ефективността на процеса, определяна от протичащия граничен ток се контролира от процесите на масопренос, които в разредени разтвори са бавни. Методът обикновено се прилага за рециклиране на метали от отпадъчни води или от извлекци, получени директно от хидрометалургично третиране или след ре-екстракция. Това е "чиста" технология, която не оставя отпадъци при отделянето на металите. Ефективният електрохимично-инженерен подход в случай на разредени разтвори е да използват три-измерни електроди (packed bed electrode), като показания на фиг. 12.2.



Фиг. 12.2. Електролизна клетка за отлагане на Ag, Cu, Hg, Ni, Cd, Zn, Sn, Pb чрез редукция върху три-измерен катод и анодно окисление на CN^- , NO_2^- , Cl, EDTA

Повечето триизмерни електроди, които се използват за отлагане / концентриране на метал от разредени разтвори са от неподвижен тип. Катодният материал е графитни частици, графитен филц, раздут метал, метална вълна, графитни влакна, мрежест стъкловиден въглерод. Анодът може също да бъде триизмерен електрод или просто планарен електрод. Триизмерните електроди са ефективни при третирането на разредени разтвори, тъй като те осигуряват висока специфична повърхност и условия за много добър масопренос. При електроотлагане с този тип електроди концентрацията на металите може да бъде намалена от 100 до 0.1 ppm при резидентно време от няколко минути. Операционните разходи са по-ниски, в сравнение с класическото третиране на отпадъчните води. Пространството, което се изисква от процеса също е малко.

Металът, отложен върху катода, може да бъде възстановен като концентриран разтвор чрез химично разтваряне или чрез смяна на полярността на клетката. В последния случай, клетката ще функционира като концентратор. На анода, металът, отложен по време на предходната катодна фаза се разтваря с получаване на концентриран разтвор. Този метод изисква здрави анион-селективни мембрани, за да се предотврати изтичане на метални йони от концентрирания разтвор - анолит към разредения разтвор – католит. Алтернативна процедура за регенерация е да се използват триизмерни електроди, изработени от графитна пяна или въглероден филц, за да се възстанови депозирания метал във външна процедура, в съответствие с принципите на електро-рафинирането.

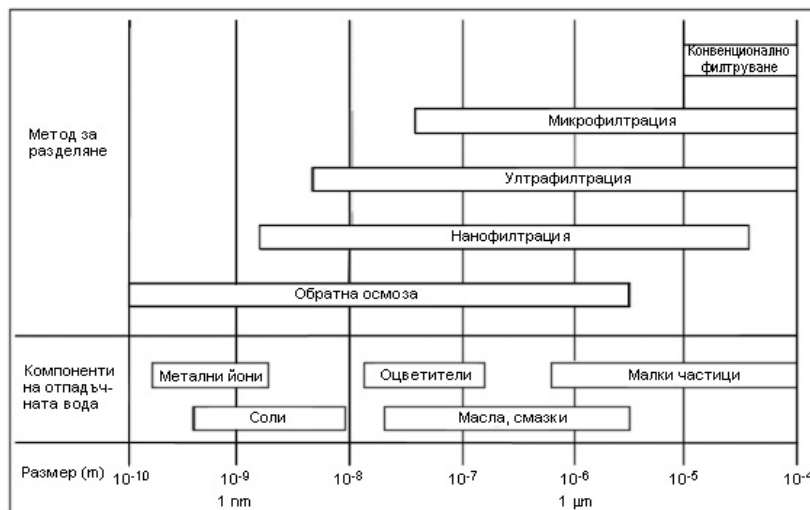
Мембранни технологии

Мембранните процеси се основават на преимущественото преминаване на един или няколко компонента на течна смес или на колоидна система през полупропусклива преграда, наречена мембрана. Фазата (течността), която е преминала през мембраната се нарича пермеат (понякога - филтрат). Задържаната фаза (течност в повечето случаи) се нарича концентрат (ретентат). Мембранните процеси се причиняват от градиент на налягането (баромембранни процеси), на електричния потенциал (електромембранни процеси), на концентрацията, т.е. химичния потенциал (дифузно-мембранни процеси) или комбинация от няколко фактора.

По принцип, мембранна технология може да се използва за целите, показани на фигура 12.3. Когато мембраният процес се използва с цел регенериране на метали, концентратът се подлага на допълнително третиране, например електролиза.

Мембраните са фолия, пластинки, тръбички или кухи влакна, изработени от полимерни материали, стъкло, керамични материали, метал. Най-използвани са мембраните от полимерни материали на основата на целулоза и нейни производни, полиамиди, полисулфони, полиестери и др. Мембраните биват: а) Монолитни, безпорести - проникваемостта им е свързана с дифузия на газове или течности в обема на мембраната; б) Порести - със система от свързани пори с постоянен размер; в) Асиметрични (двуслойни, анизотропни) - състоят се от порест силно проникваем слой (подложка) и тънък селективен дребнопорест или монолитен слой; г) Съставни (композитни) - състоят се от основа (обикновено пореста мембрана), върху която са нанесени един или няколко селективни слоя (монолитни или дребнопорести), отличаващи се по химичната си природа от материала на подложката. Изготвят се в такъв вид с цел повишаване на здравината на мембраната и осигуряване на проникваемост за даден вид компоненти от разделяемата смес.

Разделянето на веществата с помощта на мембрани е резултат от взаимодействие на компонентите на сместа с повърхността на мембраната.



Фиг. 12.3. Класификация на баромембранните технологии по възможности за разделяне

Ефективността на работа на мембраните се оценява по следните показатели:

- *Селективност*

$$R = [(C_o - C_p) \cdot 100] / C_o \quad (12.8)$$

където C_o и C_p са съответно концентрациите на разтвореното вещество в изходния разтвор и в пермеата;

- *Коефициент на разделяне*

$$K_p = [(C_{A,1} / C_{A,2})] \cdot [(C_{B,1} / C_{B,2})] \quad (12.9)$$

където $C_{A,1}$; $C_{B,1}$; $C_{A,2}$ и $C_{B,2}$ са концентрациите на компонентите А и В в началната смес и в пермеата.

- *Проницаемост* (специфична производителност) на мембраната

$$G = V / (F \cdot \tau) \quad (12.10)$$

където V е обемът течност, преминала за време τ през мембрана с работна повърхност F .

В резултат на различната скорост на преминаване на компонентите на сместа през мембраната се достига до т. нар. "концентрационна поляризация", при която на повърхността на мембраната се натрупва веществото / съединението, което преминава най-бавно през мембраната. На повърхността на мембраната могат да се утаят малко разтворими съединения (напр. карбонати), да се образува желеобразна маса от високомолекулни съединения. Всичко това води до намаляване на производителността, селективността и времето за работа на мембраната. За намаляване на концентрационната поляризация почистваният разтвор се разбърква чрез увеличаване на скоростта на движението му, създаване на условия за турбулентно движение с помощта на специални конструкции и т. н. За предотвратяване на образуването на малко разтворими съединения, водата предварително се обработва, напр. намалява се твърдостта ѝ. За предотвратяване на гелообразуването (включително и в резултат на действието на микроорганизми) към водата, подлежаща на третиране, се прибавят подходящи добавки.

Методите за почистване на мембраните се делят на механични, хидродинамични, физични и химични. Механичното почистване представлява обработване на повърхността на мембраните с еластични гъби, които нямат абразивни свойства, често с употреба на ПАВ. Хидродинамичното почистване представлява въздействие върху замърсената повърхност на мембраната с пулсираща промивна течност (най-често - вода); турбулизиране на потока; продухване на мембраната със състен въздух; рязко намаляване на налягането в системата, при което замърсителите се отслояват от мембраната и се отмиват от силна струя вода. Физичното почистване представлява въздействие върху мембраната с електрично, магнитно или ултразвуково поле. Химичното почистване се състои в промиване на работната повърхност на мембраната с разреждени разтвори на киселини или основи и др.

Към *баромембранните* процеси спадат микрофилтрацията, ултрафилтрацията, нано-филтрацията и обратната осмоза. Те се обуславят от градиент на налягането. Обратната осмоза и ултрафилтрацията се различават съществено от филтруването. При филтруването се наблюдава отлагане на продукт във вид на кристална или аморфна утайка върху повърхността на филтъра. При обратната осмоза и ултрафилтрацията се получават два разтвора, като единият е обогатен на разтвореното (разтворените) вещество(а).

В момента се прилагат технологично следните баромембранни процеси (групирани в зависимост от размерите на порите на мембраните и по молекулната маса на съединенията / елементите, които задържат):

- микрофилтрация (MF) - ($> 0.6 \mu\text{m}$; $> 500000 \text{ g / mol}$)
- ултрафилтрация (UF) - ($0.1 - 0.01 \mu\text{m}$, $1000 - 500000 \text{ g / mol}$)
- нанофилтрация (NF) - ($0.01 - 0.001 \mu\text{m}$, $100 - 1000 \text{ g / mol}$)
- обратна осмоза (RO) - ($< 0,001 \mu\text{m}$, $< 100 \text{ g / mol}$).

Микрофилтрацията е междинен процес между ултрафилтрацията и филтруването. Провежда се при работно налягане 0.02-0.1 МРа. Отличава се от обратната осмоза и ултрафилтрацията по възможността на повърхността на мембраната да се образува утайка от соли.

Ултрафилтрацията е процес на мембранно разделяне на разтворителя и вещества, чиято молекулна маса е значително по-голяма от масата на разтворителя. Движеща сила на процеса ултрафилтрация е разликата между налягането, приложено върху замърсената вода и налягането на средата, в която постъпва пречистената вода, наречена ултрафилтрат.

Принципно, порите на UF мембрани са с по-големи размери от размерите на разтворени метални йони, които съществуват във водата под формата на хидратирани йони или под формата на ниско-молекулни комплекси. За да се достигне висока ефективност на отстраняване на метални йони, се прилага мицеларно засилена ултрафилтрация (micellar enhanced ultrafiltration - MEUF) и полимерно засилена ултрафилтрация (polymer enhanced ultrafiltration - PEUF).

MEUF технологията е предложена през 1980 г. за отстраняване на разтворените органични съединения и поливалентни метални йони от водни потоци. Доказано е, че MEUF е ефективна техника за отделяне на метални йони от отпадъчни води – табл. 12.3. Тя се основава на добавянето на повърхностно-активни вещества (ПАВ) в концентрация по-висока от критичната концентрация на мицелообразуване. Молекулите на ПАВ формират мицели, към които може да се свържат металните йони и да се образуват големи „метал - ПАВ“ структури. Тези структури могат да се задържат от UF мембрана с пори с размери, по-малки от тези на мицелите. За да се получи най-висока степен на задържане се добавят ПАВ, чийто заряд е противоположен на заряда на металните йони, напр. натриев додецилсулфат.

Ефективността на отстраняване и концентриране на металите с MEUF технология зависи от природата и концентрацията на металите и на ПАВ, рН на разтвора, йонната сила, и параметрите, свързани с действието на самата мембрана. Най-общо, при съотношение „концентрация на ПАВ / концентрация на метални йони“ > 5 се постига извличане на металните йони (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) > 95 %.

Таблица 12.3. Отстраняване и концентриране на йони на тежки метали чрез MEUF и PEUF

UF тип	Мембрана	ПАВ/комплекс-образувател	Метал	Първоначал-на конц.	Оптимал-но рН	Ефективност (%)
MEUF	Керамична	Додецил-бензенсулфонова к-на, додециламин	Pb^{2+}	4.4-7.6 mg/l	7.5	> 99
MEUF	Полисулфонова	Натриев додецил сулфонат	Zn^{2+}	50 mg/l	-	92-98
PEUF	Полиетер-сулфонова	Полиетиленимин	Cu^{2+}	50 mg/l	> 6.0	> 94
PEUF	Керамична	Натриев полиакрилат	Cu^{2+}	160 mg/l	5.5	99.5

В случая ретентатът е концентриран разтвор на ПАВ и тежки метали, задържани от мембраната. ПАВ се възстановява за повторната употреба чрез обработване на ретентата с хелатообразуващи реагенти (напр EDTA) или разтвори на киселини (напр. H_2SO_4).

PEUF технологията (табл. 12.3) използва водоразтворим полимер, който свързва разтворените метални йони в комплекси и формира макромолекули, с по-високо молекулно тегло от граничното за задържане от мембраната. Ретентатът, съдържащ в концентриран вид металите, се третира за извличане на металите и регенериране на полимера. Основният проблем на PEUF е намирането на подходящи полимери. Комплексообразуващи агенти като полиакрилна киселина - PAA, полиетиленмин - PEI, диетиламиноетилцелулоза и хуминови киселини се оказали подходящи за постигане на селективно отделяне и възстановяване на тежки метали, при ниски енергийни изисквания.

Основните параметри, влияещи върху ефективността на PEUF технологията, са природата и концентрацията на металите и на полимерите, съотношението „количество метал / количество полимер“, рН на водата.

Предимствата на PEUF-технологията са висока ефективност и селективност при отстраняване на метални йони от отпадъчни водни потоци, получаване на концентрати (в които металите са силно концентрирани), които са пригодни за извличане на металите. Технологията все още не е разпространена широко в индустрията.

Нанофилтрацията (NF) е междинен процес между ултрафилтрацията и обратната осмоза. Тя е обещаваща технология за отстраняване и концентриране на йони на тежки метали, напр. мед.

Предимствата на NF са лекота на експлоатация, надеждност, сравнително ниска консумация на енергия и висока ефективност на отстраняване и концентриране на тежките метали.

Обратната осмоза - RO (хиперфилтрацията) е процес на отделяне на нискомолекулни съединения и йони от разтворителя при филтруване през полупропусклива мембрана в резултат на прилагане над разтвора на налягане по-високо от осмотичното му налягане. При концентрация на солите в замърсената вода от 2 до 5 g/dm³ се прилага налягане от 0.1 до 1 МПа, а при концентрации от порядъка 20-30 g/dm³ - от 5 до 10 МПа.

Използването на подходящи RO системи за концентриране на тежките метали от отпадъчни води с цел повторно използване на металите е широко изследвано (таблица 12.4), но RO все още не се прилага широко в практиката за подобни цели.

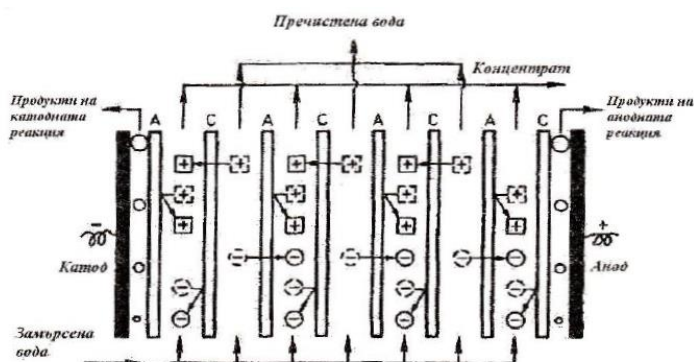
Таблица 12.4. Отстраняване и концентриране на йони на тежки метали чрез RO, NF и NF + RO

Мембрана	Метал	Начална конц. mg/l	Ефективност (%)	Условия
RO	Cu ²⁺	500	99.5	Операционно налягане 5 bar
RO	Cu ²⁺	20 ÷ 100	70 - 95	RO при ниско налягане в комбинация с електроотлагане
RO	Zn ²⁺	64 ÷ 170	98.9	Налягане 11 bar
NF	Cu ²⁺	640	47 - 65	Трансмембранно налягане 1-3 bar
RO+ NF	Cu ²⁺	2000	> 95	Операционно налягане 35 bar
RO+ NF	Cu ²⁺	15	95 - 99	Комбинация от флотация и мембранна филтрация 3.8 bar

Основните фактори, влияещи върху селективността и проникваемостта на мембраните за обратна осмоза са: приложеното над обработваната вода налягане (работното налягане), температурата и киселинността на обработваната вода, концентрацията и природата на разтворените в обработваната вода соли. При повишаване на температурата производителността G нараства, поради намалението на вискозитета на разтвора. При повишаване на температурата селективността R се променя в зависимост от природата на замърсителите. При висока температура материалът на мембраната постепенно се уплътнява, което води до влошаване на характеристиките ѝ. При повишаване на налягането се увеличава движещата сила на процеса, при което се увеличава дебитът на водата през мембраната. Едновременно с това настъпва и уплътняване на мембраната (в началото на работата ѝ), което се изразява в намаление на производителността (която на практика преминава през максимум) и известно нарастване на селективността. Скоростта на уплътняване на мембраната се намалява, ако се работи с композитни мембрани, при сравнително ниски температури и налягания.

Киселинността на водата, подлежаща на третиране влияе върху химичната стабилност на мембраните. Обикновено повечето мембрани са нестабилни в силно кисели среди (pH < 1-2). Природата на замърсителите влияе върху селективността и проникваемостта на мембраните най-общо следния начин: неорганичните електролити като правило се задържат по-лесно от мембраните в сравнение с органичните съединения със същата молекулна маса; от хомоложни съединения по-добре се задържат тези с по-голяма молекулна маса.

Електромебранните процеси (електродиализа, електрогравитационен процес, електросорбция, комбинирани диализни процеси) се обуславят от градиент на електричния потенциал. Най-широко приложение за пречистване на води и за разделяне и концентриране на разтвори е намерила електродиализата. Електродиализата (ED) е процес, при който под действието на постоянен електричен ток, в комбинация с полупропусклива мембрана, се осъществява извличането на йоните от отпадъчни води и разредени разтвори. Процесът се реализира в апарат, наречен електродиализатор (фиг. 12.4).



Фиг. 12.4. Схема на многокамерен електродиализатор: А-анионообменни мембрани, К-катионообменни мембрани

Електродиализаторът се състои от камери, разделени от катионообменни и анионообменни мембрани. В крайните камери, отделени с мембрани, проницаеми и за катиони и за аниони, са разположени електродите (един катод и един анод), изработени най-често от платиниран титан. В електродиализаторите има голям брой камери (100

- 200). При пропускане на постоянен електричен ток, катионите от отпадъчната вода (разтвора) се придвижват към катода, преминават през катионообменните мембрани и се задържат от анионообменните мембрани. Анионите се придвижват към анода, преминават през анионообменните мембрани и се задържат от катионообменните. В резултат, в някои от камерите йоните се концентрират, а в съседните водата се очисти от йони. В резултат замърсената вода се разделя на два потока: пречистена вода и концентриран разтвор, които се отвеждат по специални тръбопроводи. Газовете, отделени около електродите, също се събират в подходящи камери.

Електродиализата се използва за третиране на промишлени отпадъчни води за възстановяване на полезни материали (киселини, соли, метали) от тях. Доказана е високата ефективност на ED за отделяне и концентриране на Cu и Fe от отпадъчни води.

Електродиализните апарати са с различни конструкции и производителност от 1 до 25 m³/h. Оптималното им приложение е при концентрация на солите в замърсената вода от 3 до 8 g/m³. Работата им е ефективна при редовно промиване на приелектродните камери.

В плоскокамерните апарати между плоски листови мембрани се поставя дренажен материал. Елементите се разполагат много близо един до друг, в резултат на което се образуват мембранни канали, по които се движи замърсената вода. Полученият концентрат се извежда от апарата, а пермеатът се отвежда чрез дренажния материал в колектор. Плътноста на опаковката на мембраните в този тип апарати е сравнително малка (60-300 m²/m³) и затова подобни апарати се използват, когато дебитът на замърсената вода не е голям.

Тръбните апарати се състоят от набор порести дренажни тръби с диаметър 5-20 mm, на чиято вътрешна или външна повърхност са разположени мембрани. В съответствие с разположението на мембраните, потокът замърсена вода се движи през тръбите или в междутръбното пространство. Подходящи са за третиране на замърсена вода с по-голям дебит.

ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНА

1. М. Парлапански, Физикохимия и колоидна химия, МГУ, София, 1992.
2. Е. Вълчева, Ст. Велева, Е. Лазарова, Ц. Николов, А. Гиргинов, Физикохимия, Мартилен, София, 1999.
3. Г. Високов, М. Панайотова, Обща и неорганична химия, МГУ, София, 2000.
4. Е. Вълчева, С. Велева, Ц. Николов, А. Гиргинов, М. Христов, Е. Лазарова, Физикохимия с примери и задачи, София, „Нови Знания“, 2001.
5. М. Панайотова, М. Парлапански, Б. Великов, Ръководство за упражнения по физикохимия и колоидна химия, МГУ, София, 2002.
6. А. Цветанова, С. Калчева, М. Мачкова, А. Попова, И. Каназирски, Практикум по физикохимия и колоидна химия, София, ХТМУ, 2005.
7. Никола Раев, Химична термодинамика, Изд. УХТ- Пловдив, 2008.
8. Мария Мачкова, Асен Гиргинов, Колоидна химия, изд. ХТМУ, София, 2013.
9. Ева Соколова, Химична термодинамика, АИ "Проф. Марин Дринов", 2014.

ДОПЪЛНИТЕЛНА

1. В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. Лунин, Основы физической химии. Теория и задачи, Учеб. пособие для вузов, М., Издательство «Экзамен», 2005. 480 с., ISBN 5-472-00834-4.
2. Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry for the Life Sciences, W. H. Freeman Publishers, 2006.
3. Srdjan M. Bulatovic, Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Volume 1, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
4. Н. С. Кудряшева, Физическая химия [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие /Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск, ИПК СФУ, ISBN 978-5-7638-1734-8, 2009.
5. Peter Atkins and Julio de Paula, Elements of Physical Chemistry, Fifth Edition, Oxford University Press, ISBN-10: 1-4292-1813-9, 2009.
6. Е. В. Михеева, Н. П. Пикула, Физическая и коллоидная химия, Учебное пособие, Томск, ТПУ, 2010.
7. Ю. Я. Харитонов, Физическая химия, учебник, ГЭОТАР-Медиа, 2013.
8. Въздействие на добива и преработването на полезни изкопаеми върху околната среда, Маринела Панайотова, Елена Власева, Евгения Александрова, Светлана Браткова, МГУ, 2013, под ред. на М. Панайотова, ISBN 978-954-953-213-1.
9. Владко Панайотов, Маринела Панайотова, Обогащаване на полезните изкопаеми чрез флотационни и химични технологии, изд. къща "Св. Ив. Рилски", София, 2018.

Допълнително използвана литература при разработването на материала

- Chen Chen, Development of measurement of froth characteristics, Department of Chemical and Biological Engineering Chalmers University of Technology Gothenburg, Sweden, 2012.
- Dongping Tao, Yue Wang, Lin Li, An Electrochemical Study of Surface Oxidation and Collectorless Flotation of Pyriteq Int. J. Electrochem. Sci., 13, 2018, 5971 – 5982.
- Ebrahim Allahkarami, Abdoreza Zare Poor, Bahram Rezai, Pyrite flotation in the presence of galena. Study on galvanic interaction Physicochem. Probl. Miner. Process. 53(2), 2017, 46–858.
- Forssberg Eric K.S., Flotation of sulphide minerals 1990. – International Journal of Mineral Processig, Vol. 33, No 1-4, 1991.
- Fuerstenau M. C., Jameson G. J., Yoon R. H., Froth Flotation: A Century of Innovation, SME, 2007.
- Habashi, F. A Textbook of Hydrometallurgy; 2nd ed., Métallurgie Extractive Québec: Quebec City, Canada, 1999.
- Habashi, F. Handbook of extractive metallurgy, v. II: Primary metals, secondary metals, light metals, Wiley VCH: Weinheim, Germany, 1997.
- http://www.dce.uni-sofia.bg/shares/km/Eco_RPDS/ Разделителни процеси в дисперсни системи, 2017/18 уч. г.,
- http://www.sinterface.com/service/fundamentals/interfacial_science/index.html
- <https://www.slideshare.net/venkideshvenks/surfactants-adsorption-at-liquid-surfaceinterface>
- https://www.uacg.bg/filebank/acadstaff/userfiles/study_bg_233_LMColloids.pdf
- J.E. Gebhardt, N.F. Dewsnap, P.E. Richardson. Electrochemical Conditioning of a Mineral Particle Bed Electrode for Flotation, Report of Investigations 8951, Bureau of Mines US, 1985.
- Jin Hee Park, Young-Soo Han, Sang-Woo Jip, Investigation of Mineral-Processing Wastewater Recycling Processes: A Pilot Study, Sustainability 10, 2018, 3069.
- King R.P. Principles of Flotation – Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South African, 1982.
- Leidiane G. Reis, Roberta S. Oliveira, Thiago N. Palhares, Luciana S. Spinelli, Elizabete F. Lucas, Diógenes R.L. Vedoy, Elliott Asare, João B.P. Soares, Using acrylamide/propylene oxide copolymers to dewater and densify mature, 95, 2016, 29-39.
- Lloyd, P. J. D. 2004. Principles of Industrial Solvent Extraction. In: Solvent extraction principles and practice, 2nd ed., Taylor & Francis Group, LLC.
- Mavros P., Matis K. A. Innovations in Flotation Technology. – Kluwer Academic Publishers, 1994.
- Panayotov V., Habashi F., Panayotova M., Chemical Technology of Ore Processing, Publishing House of the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia, Bulgaria, 2015.
- Panayotova M., Panayotov V., Chapter 1. Hydrometallurgy: The Basics and Applications to Extract Some Precious, Base, and REE Metals in Hydrometallurgy: Applications, Technology and Research, Ed. Rodrigo Cabrera, Nova Science Publishers Inc., New York, 2017, p.1-91.
- Proceedings of XXIII International Mineral Processing Congress. Volume 2. – Istanbul, Turkey 3-8 September 2006.
- Wang L. K., Shammass N. K., Selke, W. A., Aulenbach, D. B. (Eds.), Handbook of Environmental Engineering series 2010, Flotation Technology, Volume 12, Springer International Publishing AG, 2010.
- Wang, Dianzuo, Flotation Reagents: Applied Surface Chemistry on Minerals Flotation and Energy Resources Beneficiation, Volume 1: Functional Principle, Volume 2: Applications, Metallurgical Industry Press Beijing and Springer Science + Business Media, Singapore, 2016.