

80
А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ТРУДЫ ИЮНЬСКОЙ СЕССИИ
ПОСВЯЩЕННОЙ ПРОБЛЕМАМ УРАЛО-КУЗНЕЦКОГО КОМБИНАТА

А. Н. ФРУМКИН

116
268
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ
ФЛОТАЦИИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт Электрохимии
г. Москва В-71
Ленинский пр. дом № 31

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
ЛЕНИНГРАД 1932
116

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ ФЛОТАЦИИ

Флотация, подобно некоторым другим физико-химическим процессам, применяемым в промышленности (например, процессам гетерогенного катализа), является ярким примером разрыва между степенью разработанности теории и технологии процесса.

Теория флотации находится в самом зачаточном состоянии: не говоря уже о трактовке процесса, протекающего в реальных условиях флотационной машины, мы не имеем до сих пор ясного представления даже о механизме, так сказать, элементарного акта флотации — прилипания пузырька газа к поверхности твердого тела в самых простейших и схематизированных условиях. Между тем, народно-хозяйственное значение флотации огромно и возрастает с каждым годом, в особенности с момента введения во флотационную практику индивидуальных реактивов и разработки методов селективной флотации. Достаточно указать, что в 1930 г. методом флотации было всего переработано около 100 млн. т руды, что ставит флотацию в ряду металлургических процессов на второе место после доменного. Расход флотореагентов пенообразователей в САСШ в 1928 г. составлял 4100 т, а собирателей 3600 т.

В настоящее время флотации подвергаются почти все медные и свинцово-цинковые руды, значительная часть свинцовых, серебряных, цинковых и золотых руд, фосфаты, флуорит, графит, сера и другие минералы.

Ввиду сравнительной бедности большинства наших руд, флотация имеет огромное значение и для развития цветной металлургии в нашем Союзе, как это и было подчеркнуто в постановлениях XVII партконференции; предполагаемая потребность в собирателях в СССР уже на 1934 г. составляет 2200 т.

При таких грандиозных масштабах всякая даже небольшая рационализация метода флотации дает уже очень крупные экономические эффекты и в этом смысле очень многое может быть сделано (и уже было сделано) и при современном уровне развития теории флотации; более же углубленное понимание сущности флотации привело бы нас быть может к совершенно новым, более эффективным и применимым к другим объектам, формам этого или родственных ему процессов. С другой стороны, независимо от своего прикладного значения, флотация должна привлекать внимание физико-химика, так как здесь он встречается с чрезвычайно любопытным комплексом поверхностных явлений, теоретическая обработка которых упирается в ряд основных проблем молекулярной физики и химической кинетики.

В наиболее распространенной форме флотационного процесса «элементарным актом» является встреча пузырька газа с частицей твердого тела; в результате этой встречи может в одних случаях произойти прилипание частицы к пузырьку и ее флотация, в других же случаях столкновение частицы и пузырька не приводит к их соединению, и частица не уносится пузырьком к поверхности жидкости.

Введение соответствующих реагентов во взвесь раздробленной руды (пульпу) имеет своей целью изменить состояние поверхности различных составных частей руды так, чтобы при флотации могло быть достигнуто разделение одних компонентов от других. Таким образом, флотация есть типично поверхностное явление; в этом легко также убедиться, сопоставляя общее количество флотируемых руд с количеством флотореагентов собирателей, которые применяются для обработки их поверхности. Не трудно убедиться, что если бы все вводимое в пульпу количество флотореагентов оставалось в виде пленки на поверхности частиц концентрата, то толщина этой пленки была бы порядка 10^{-6} — 10^{-7} см; в действительности по ряду причин такой расчет — так сказать, опыт определения толщины поверхностного слоя, проведенный в мировом масштабе, — дает преувеличенные значения, и действительная толщина тех слоев, которые являются решающими при процессе флотации, — величина порядка молекулярных размеров.

Как уже было указано, при правильной постановке вопроса явление флотации нужно было бы рассматривать кинетически; такого рода теории однако еще не существует, и в настоящее время приходится исходить из рассмотрения равновесных факторов, определяющих условия прилипания пузырька к поверхности, и постепенно вводить затем поправки, учитывающие отклонения от равновесия. По этому пути мы и пойдем сейчас, подчеркивая однако с самого начала принципиальную неудовлетворительность этого подхода.

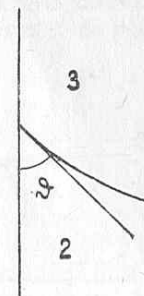
В основе всех соображений о равновесии поверхностных сил на границе трех фаз, например твердой частицы, водного раствора и пузырька воздуха или капли масла, удобнее всего положить так называемый треугольник Неймана (фиг. 1). Если мы пронумеруем эти фазы в указанном порядке цифрами 1, 2 и 3 и обозначим соответствующие пограничные натяжения через σ_{12} , σ_{23} и σ_{13} , а краевой угол, под которым жидкость 2 смачивает твердое тело, через ϑ , то правило Неймана гласит:

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}. \quad (1)$$

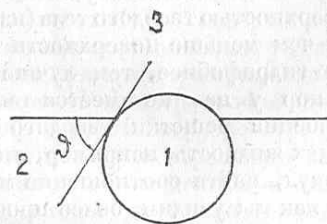
Нужно отметить, что экспериментальные проверки этого соотношения довольно немногочисленны и все они относятся к сравнительно недавнему времени (работы Когилля и Андерсена, Н. Фул и А. Городецкой), тем не менее ур. (1) представляется мне достаточно хорошо обоснованным как теоретически, так и экспериментально, и имевшие место попытки подвергнуть сомнению его применимость (Лайонс) вызваны недоразумением. Ур. (1) определяет величину угла ϑ

в зависимости от поверхностной энергии на трех границах раздела, и в первую очередь от σ_{12} и σ_{13} : не трудно установить теперь связь между краевым углом и «флотируемостью» частицы. При этом мы будем говорить о фазе, обозначенной здесь цифрой 3, в противоположность водному раствору, как о неводной фазе, причем в действительности эта неводная фаза может быть пузырьком газа или капелькой органической жидкости (масла), как в старом Эльморовском способе флотации.

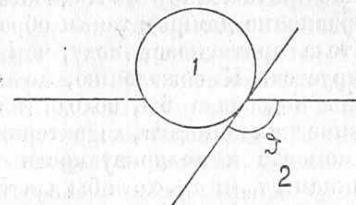
Предположим сначала для простоты, что мы можем совершенно пренебречь действием силы тяжести и что равновесие системы определяется только поверхностными силами, и найдем, как распределится твердая шарообразная частица между водной и неводной фазой, границу между которыми мы будем считать плоской. Если пренебречь действием силы тяжести, то эта плоская форма границы сохранится и в присутствии твердой частицы, и равновесное положение частицы легко определить из величины краевого угла, как это видно по фиг. 2, где нарисовано равновесное положение частицы для $\vartheta < 90^\circ$ (фиг. 2а) и для $\vartheta > 90^\circ$ (фиг. 2б). В том случае, когда $\vartheta < 90^\circ$, или, как говорят,



Фиг. 1.

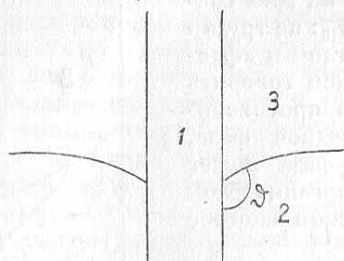


Фиг. 2а.



Фиг. 2б.

частица смачивается водой (гидрофильная поверхность), поверхностные силы стремятся оставить большую часть частицы в водной среде (фиг. 2а); в случае же $\vartheta > 90^\circ$ (гидрофобная поверхность), поверхностные силы стремятся вытолкнуть большую часть частицы из водной фазы в неводную. При значениях краевого угла $\vartheta = 0^\circ$ (полное смачивание водой) и $\vartheta = 180^\circ$ (полное несмачивание водой) частица целиком перейдет соответственно в одну или другую из этих двух фаз. Введем теперь еще силу тяжести; последняя стремится перевести частицу целиком вниз, т. е. в фазу 2. Поверхностные силы будут сопротивляться этому; под действием силы тяжести поверхность раздела будет прогибаться вниз, и поверхностное натяжение σ_{23} вдоль границы между частицей и поверхностью раздела обеих фаз получит составляющую, направленную вверх и удерживающую частицу; эта составляющая, которая и является мерой флотирующей силы, имеет определенное положительное значение, если только величина ϑ не равна нулю;



Фиг. 3.

из фиг. 2 сразу видно, что флотирующая сила должна быть гораздо больше, т. е. поверхность удерживает частицы от падения вниз гораздо сильнее, когда $\theta > 90^\circ$, чем в обратном случае.¹ Связь между краевым углом и флотируемостью частицы была впервые точно формулирована Валентином.

Если частица имеет форму призмы и стоит вертикально (фиг. 3), то сила, поддерживающая частицу, равна $P\sigma_{23} \cos \theta$, где P периметр частицы; иначе говоря, в таком положении весовая

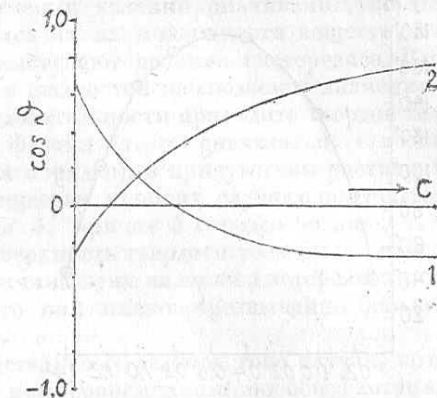
частица может удержаться в поверхности раздела, только если $\theta > 90^\circ$; Ребиндер рассматривает величину $\sigma_{23} \cos \theta$, как меру флотируемости частиц. Нужно иметь только в виду, что при других положениях частиц удержание частиц в поверхности раздела, хотя бы и с небольшой силой, возможно и при $\theta < 90^\circ$. Ур. (1) связывает величину θ со значением σ_{13} и σ_{12} ; чем меньше σ_{13} и чем больше σ_{12} , тем больше вес частицы, которая может быть удержана поверхностными силами и следовательно флотируется. Низкое значение величины σ на границе между каким-нибудь твердым телом и жидкостью указывает на большое притяжение этой жидкости поверхностью твердого тела (известное уравнение Дюпре); таким образом, чем меньше поверхность твердого тела притягивает воду, чем она гидрофобнее, тем лучше она флотируется. К сожалению, до сих пор у нас не имеется теории, которая позволяла бы, исходя из строения решетки твердого тела и физических констант, характеризующих жидкость, например, дипольного момента и поляризуемости молекул, найти соотношение между величинами σ_{13} и σ_{12} , хотя бы для того, как мы увидим, более простого случая, когда фаза 3 не воздух, а органическое соединение (масло).² Экспериментально известно, что большая поляризуемость твердого тела (металлы, сернистые соединения) благоприятствует смачиваемости неводной фазой, а наличие в твердом теле большого числа полярных групп и ясно выраженная ионная структура — смачиваемости водой; этот вывод, мне кажется, находится в согласии с современной теорией межмолекулярных (Ван-дер-Ваальсовых) сил, поскольку можно судить по тем ее наметкам, которые имеются в последних работах Лондона. Нужно отметить, что эти теории оперируют пока с самыми примитивными схемами, и мы еще очень далеки от того, чтобы дать объяснение более тонким различиям, напр., такому факту, как гидрофобность талька в противоположность гидрофильности большинства других силикатов.

¹ Можно показать, что флотирующая сила в случае сферической частицы при наиболее благоприятных условиях $= 2\pi R\sigma_{23} \sin^2 \frac{1}{2} \theta$, где R — радиус частицы.

² Этот случай в некоторых отношениях проще с теоретической стороны, кроме того различия между гидрофильными и гидрофобными телами, как показал Ребиндер, также выступают гораздо сильнее, если брать в качестве фазы 3 не воздух, а органическое вещество.

Оставаясь в рамках равновесных представлений, основную задачу, с которой приходится иметь дело во флотационной практике, можно

формулировать как поиски таких веществ, введение которых в систему уменьшало бы значение $\cos \theta$, т. е., согласно ур. (1), понижало бы величину $\sigma_{13} - \sigma_{12}$. Предположим сначала, что в качестве неводной фазы взято масло и рассмотрим возможные изменения величины $\cos \theta$ при введении какого-нибудь нового компонента в систему. Многочисленные случаи такого рода были изучены Ребиндером и его сотрудниками. Схематически изменение $\cos \theta$, по Ребиндеру, можно представить так (см. фиг. 4): кривая 1 представляет случай гидрофильной

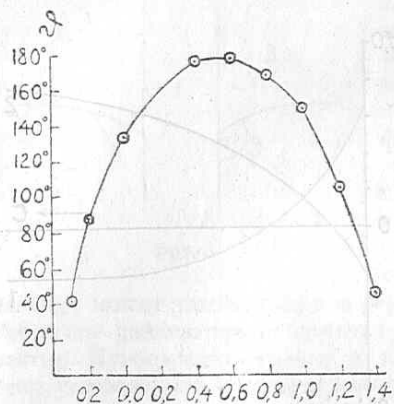


Фиг. 4.

частицы (начальное значение $\theta < 90^\circ$); в этом случае при введении в систему какого-нибудь поверхностно активного вещества величина $\cos \theta$ обычно падает (смачивание ухудшается), т. е. σ_{13} понижается больше, чем σ_{12} , пока при некотором значении концентрации c не достигается, по терминологии Ребиндера, точка инверсии ($\theta = 90^\circ$) и твердое тело делается гидрофобным. Согласно ур. Гиббса, связывающему изменение σ с адсорбцией растворенного вещества, наблюдаемый ход изменения θ означает, что введенное в систему вещество адсорбируется сильнее на границе гидрофильного твердого тела с неводной фазой, чем на границе его с водной. Эта любопытная закономерность, теоретический смысл которой еще не совсем ясен, оправдывается повидимому независимо от того, в какой из двух фаз поверхностно-активное вещество лучше растворимо. Обратные соотношения наблюдаются когда первоначально частица гидрофобна ($\cos \theta < 0$); в этом случае введение поверхностно активного вещества, как правило, улучшает смачивание, делает частицу более гидрофильной (кривая 2, фиг. 4). Особенно изящный пример такого сочетания представляет смачивание парафина водой, изученное Ребиндером и его сотрудниками; в отсутствие поверхностно активных веществ, как известно, парафин водой не смачивается ($\theta = 105^\circ$), при прибавлении же к водной фазе поверхностно активных жирных кислот наступает смачивание, и при изучении зависимости $\cos \theta$ от c обнаруживаются полностью все закономерности, характерные для адсорбции органических соединений с длинной цепью (правило Траубе).

Очень интересны изменения величины θ в зависимости от величины скачка потенциала на границе между твердой частицей и водной фазой. Явления эти были исследованы в институте им. Карнова

и могут быть проще всего наблюдаемы, если на поверхность ртути, находящейся в растворе электролита, посадить капельку какого-нибудь органического растворителя, например, толуола.



Фиг. 5.

Если потенциал ртути выбран таким образом, что заряд ее на границе с водной фазой близок к нулю (область максимума электрокапиллярной кривой), то поверхность ртути гидрофобна и толуол на ней расплывается (θ близко к 180° , см. фиг. 5); если теперь поляризовать ртуть анодно или катодно и создать на ней двойной электрический слой, то краевой угол, как это видно на фиг. 5, может быть сильно понижен и доведен почти до нуля, иначе говоря, поверхность ртути делается вполне гидрофильной. Так

как поляризация сопровождается изменением поверхностного натяжения ртуть/водный раствор согласно уравнению электрокапиллярной кривой, то эти эффекты могут быть объяснены с помощью (1). Аналогичное увеличение смачиваемости водой при сильной катодной поляризации наблюдается и в случае твердых металлов; вследствие этого металл, загрязненный жиром или минеральным маслом, очищается от этих загрязнений, если его подвергнуть сильной катодной поляризации в щелочном растворе (так наз. катодное обезжиривание). Под влиянием поляризации вода втягивается в пространство между металлом и маслом, капельки масла собираются и отрываются вместе с пузырьками выделяющегося при поляризации водорода.

Механизм этого процесса, который был подробно изучен Б. Кабановым, является в известном смысле полным обращением процесса флотации. Вместо того чтобы менять потенциал металла непосредственно поляризацией, можно получить тот же эффект, прибавляя какое-нибудь вещество, которое связывает в растворе ионы металла и этим изменяет его потенциал; такими веществами являются, например, цианистые соли, обладающие, как известно, большой способностью к комплексообразованию с рядом тяжелых металлов. И действительно, легко показать, что порошкообразное серебро, которое плавает на поверхности воды вследствие своей плохой смачиваемости, начинает смачиваться и тонет, если к воде прибавить цианистого калия. Естественно предположить, что подавляющее действие на флотацию сульфидов, на котором основано широкое применение цианистых солей во флотационной практике в качестве депрессантов, основано на таком же механизме, т. е. на изменении скачка потенциала сульфид/раствор и соответствующем ему увеличении гидрофильности поверхности. В подтверждение этого можно привести измерения краевого угла,

проведенные в Карповском институте, которые показали, что смачиваемость галенита водой при катодной поляризации его поверхности¹ возрастает (θ падает).

Заметим еще, что при изучении явлений смачивания твердых тел в присутствии адсорбирующихся на их поверхности веществ, как показал Ребиндер, очень сильно выступают явления гистерезиса. В то время как в присутствии чистых жидкостей наблюдаемое значение θ не зависит от того, в какой последовательности приводить твердое тело в соприкосновение с жидкими фазами (т. е. сначала ли с водой, а потом с маслом, или в обратном порядке), в присутствии растворенного поверхностно активного вещества в обоих случаях получаются совершенно различные значения θ , причем θ гораздо больше, т. е. смачивание водой хуже, если поверхность твердого тела была сначала в соприкосновении с маслом. Причина этих явлений гистерезиса пока еще неясна, но несомненно, что они имеют чрезвычайно большое значение для процесса флотации.

Обратимся теперь к более детальному разбору того случая, который имеет основное значение при современном способе флотации, когда фаза 3 — воздух. В этом случае на первый взгляд адсорбционная теория не может дать истолкования наблюдающегося под действием флотореагентов ухудшения смачивания. Действительно, величина σ_{13} — поверхностное натяжение твердое тело/воздух — казалось бы, должна быть постоянной, и так как адсорбция может вызвать только уменьшение σ_{12} , то в результате введения поверхностно активных веществ должно было бы всегда увеличиваться смачивание. Примером такого действия может служить уже разобранный нами смачивание парафина водой. Посмотрим, каким путем можно выйти из указанного противоречия. Разбирая случай, когда фаза 3 — органическое вещество, мы уже указывали, что натяжение σ_{13} может сильно понижаться веществами, которые растворяются по преимуществу не в фазе 3, а в фазе 2, т. е. в воде. Подобным же образом можно предположить, что и на границе твердое тело/пузырек воздуха может происходить адсорбция вещества, так сказать, заползающего на эту границу из водной фазы. Эти явления ясно выступают при наблюдении краевых углов в системе ртуть/водный раствор/пузырек газа. При поляризации ртути краевой угол пузырька меняется так же, как краевой угол капельки (фиг. 5), достигая в максимуме $102\text{--}103^\circ$ и падая при сильных поляризациях до очень неболь-

¹ Связь между зарядом и флотируемостью твердого тела очень ясно выступает также и в опытах, проведенных для проверки этих представлений Д. Талмудом. Последний показал, что ряд трудно растворимых солей, как напр. AgI , BaSO_4 , прекрасно флотируется вблизи своей изоэлектрической точки, когда поверхность их не заряжена или несет лишь небольшой заряд; флотация эта совершенно подавляется при прибавлении избытка соли с одноименным ионом (напр., AgNO_3 или KI в случае AgI), заряжающей твердую фазу. Я хотел бы подчеркнуть, что эти соображения о связи между флотируемостью и электрическими свойствами поверхности не имеют ничего общего с хорошо известной так наз. электростатической теорией флотации, в которой речь идет об электрокинетическом потенциале твердых частиц.

ших значений. Значения σ_{12} и σ_{23} для этой системы хорошо известны, так что из наблюдаемых величин β можно с помощью ур. (1) вычислить величину σ_{13} — поверхностное натяжение на границе ртуть/пузырек. Если проделать эти вычисления, то оказывается, что последняя величина не постоянна и меняется при поляризации ртути так же, как величина σ_{12} по некоторой электрокапиллярной кривой. Далее, наибольшее абсолютное значение σ_{13} (419 ед.) значительно меньше, чем поверхностное натяжение ртути в пустоте или в сухом воздухе. Эти факты показывают, что границу ртуть/пузырек нельзя рассматривать как свободную поверхность ртути, а что на этой границе имеется слой молекул воды, в который могут также входить ионы растворенных электролитов. Таким образом, и в том случае, когда фаза 3 не органический растворитель, а пузырек газа, приходится считаться с адсорбцией растворенных веществ на границе между твердым телом и этой фазой, вернее, в том тонком слое воды, который покрывает часть поверхности твердого тела, не покрытую водой в виде жидкой фазы. К аналогичным выводам приводит и изучение изменения величины β в системе ртуть/водный раствор/пузырек, которое происходит при введении в водный раствор поверхностно-активных органических веществ (неопубликованные данные Б. Кабанова). Нужно однако сказать, что до сих пор, по крайней мере поскольку речь идет о равновесных значениях краевого угла и обратимых адсорбционных процессах, не было еще найдено ни одного случая, в котором мы бы с уверенностью могли констатировать ухудшение смачивания, вызванного преимущественной адсорбцией растворенного вещества в прослойке воды на границе 1—3.¹ Иначе обстоит дело, если перейти к рассмотрению неравновесных углов.

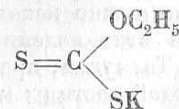
Как нашли, например Луйкен (Luyken) и Бирбрауэр (Bierbrauer), Ребиндер, Фрейндлих и др., смачивание сухого минерала, на который предварительно был нанесен адсорбированный слой, оказывается значительно затрудненным по сравнению со смачиванием чистой поверхности того же минерала.

Эффекты эти очень сильно выражены и были бы по своей величине совершенно достаточны, чтобы объяснить различное поведение разных объектов при флотации, если бы во флотационном процессе мы имели обычно дело со смачиванием или несмачиванием

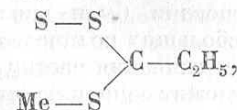
¹ Наблюдение изменений краевого угла во времени при прилипании пузырька под водой к поверхности ртути обнаруживает следующие явления. Если в водной фазе не содержится поверхностно-активных веществ, то прилипание происходит постепенно, причем краевой угол возрастает со временем, приближаясь к некоторому предельному значению. В присутствии же поверхностно активных веществ краевой угол часто сначала проходит через максимум, а затем начинает падать, причем значение его в максимуме в некоторых случаях выше равновесного значения при той же поляризации, но без капиллярно активного вещества, между тем как равновесное значение в присутствии капиллярно активного вещества в исследованных случаях всегда оказывалось ниже этой величины. Явление это можно объяснить накоплением в прослойке между пузырьком и ртутью адсорбированного вещества из двух поверхностных слоев ртути/раствор и раствор/пузырек в количестве, превышающем равновесную адсорбцию на границе ртуть/пузырек.

сухой поверхности и минерала, а не с прилипанием пузырьков к уже смоченной поверхности. Таким образом, для того чтобы можно было полностью использовать наблюдения над кинетикой смачивания для истолкования явлений флотации, не хватает еще выяснения связи между механизмами этих двух групп процессов.

Имеется, наконец, еще одна возможность выйти из затруднений, связанных с применением ур. (1), и по этому пути пошли в последнее время в особенности американские авторы. Объясняя действие флотореагентов, применяемых на практике, они вообще не рассматривают изменение поверхностных свойств твердого тела как результат равновесного адсорбционного процесса, а принимают, что под действием флотореагентов происходит необратимое изменение поверхностных слоев твердого тела, с образованием на поверхности нового химического соединения и распадом молекулы флотореагента. С этой точки зрения отпадают те ограничения, которые теория адсорбции накладывает на возможные изменения величины σ_{12} . Пользуясь нашей прежней терминологией, мы можем сказать, что по этой химической теории сущность действия флотореагента заключается в образовании на поверхности твердого тела, для которого первоначально $\sigma_{13} > \sigma_{12}$, гидрофобной пленки с новыми значениями σ'_{13} и σ'_{12} , так что теперь $\sigma'_{13} < \sigma'_{12}$. Событие же характерного для адсорбционного процесса условия $\sigma'_{12} < \sigma_{12}$, которое представляло для нас затруднения, теперь является лишним. В качестве примера образования такого поверхностного соединения можно привести действие этилксантата



по Годэну (Gaudin). Согласно этому автору, молекула ксантата на поверхности сульфида и в присутствии воды частично разлагается с образованием поверхностных групп

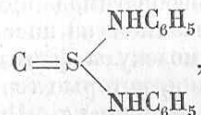


обращенных своей углеводородной частью наружу и соответственно гидрофобных.

Я хотел бы отметить, что указанный здесь ход рассуждений, насколько мне известно, в таком виде не приводился еще в работах по флотации. Обычно имеющиеся здесь трудности обходятся с помощью формулировок в роде следующей: при адсорбции молекулы флотореагента она ориентируется таким образом на поверхности минерала, что углеводородная ее часть поворачивается к воде, вследствие чего поверхность делается гидрофобной. При этом забывается однако, что в результате равновесного адсорбционного процесса из разбавленного раствора поверхностная энергия на границе между

двумя фазами может только снизиться, и следовательно гидрофильное тело не может сделаться гидрофобным, по крайней мере, если сохранить за этими терминами их обычное значение.

«Химическая» теория несомненно может объединить значительное количество фактов и заслуживает дальнейшей разработки; особенный интерес представляет вопрос о механизме взаимодействия твердого тела и растворенного флотореагента и о характере образующихся при этом соединений. Сомнительно, однако, чтобы во всех случаях действие флотореагентов непременно сводилось к подобного рода необратимым химическим процессам. И среди применяемых на практике сернистых органических соединений имеются такие, как, например, тиокарбанид



для которых с гораздо большей вероятностью можно было бы предположить существование обратимого адсорбционного процесса. Разграничение между различными возможностями, с которыми мы здесь встречаемся, должно быть задачей дальнейших исследований.

Сейчас я хотел бы пойти еще несколько дальше и показать, что имеются случаи, когда кинетика процесса прилипания, повидимому, вообще не может быть поставлена в функциональную зависимость от величины поверхностной энергии на границе твердого тела с жидкостью и когда следовательно нужно искать совершенно новых путей для теоретической трактовки этих явлений. Особенно яркий пример такого рода был найден Д. Талмудом; правда, в работе Талмуда идет речь не о прилипании твердой частицы к пузырьку газа, а о прилипании твердых частиц друг к другу, но различие это в данном случае вряд ли имеет принципиальное значение.

Этим автором была исследована стабильность суспензий гидрофильных порошков, например, CaCO_3 в бензоле. При этом оказалось, что в сухом бензоле суспензии были вполне устойчивы, но при растворении в бензоле небольших количеств воды наблюдалось образование хлопьев вследствие слипания частиц суспензии, а также прилипания их к стенке. Не подлежит сомнению, что частицы гидрофильной суспензии адсорбируют воду из влажного бензола; такой адсорбционный процесс, снижающий поверхностную энергию на границе частица/бензол, казался бы, должен был стабилизировать суспензию, между тем результат получается обратный. Предполагать здесь химический процесс на поверхности, в результате которого поверхностная энергия частица/бензол возрасла бы при введении в систему воды, нет оснований. Таким образом мы приходим к выводу, что одного знания величин поверхностных энергий еще недостаточно для полного овладения механизмом явлений прилипания, а следовательно и процесса флотации.

Последнее будет возможно только тогда, когда мы вплотную подойдем к изучению динамики разрыва жидкой пленки между твер-

дым телом и пузырьком, после которого наступает прилипание. Мы уже говорили, что та граница, которую мы называли границей твердое тело/газ, в действительности остается покрытой некоторым адсорбированным слоем. Толщина последнего во всяком случае не может превышать несколько молекул, так как для очень толстого слоя имело бы место соотношение $\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}$ и краевой угол равнялся бы нулю; толщина эта при данных условиях, по крайней мере в равновесии, должна иметь совершенно определенное значение. Таким образом, на поверхности твердого тела существуют как бы два жидких слоя: один бесконечно толстый (обычная водная фаза 2) и другой молекулярных размеров, промежуточные же слои отсутствуют и являются следовательно неустойчивыми. При приближении пузырька к находящейся под водой поверхности твердого тела происходит таким образом вероятно следующее: прослойка жидкости между твердым телом и пузырьком делается постепенно все тоньше и тоньше, пока толщина ее не попадает в ту область, которая соответствует уже неустойчивым состояниям. Тогда прослойка эта разрывается, оставляя на поверхности более тонкий слой молекулярных размеров, между тем как избыток жидкости собирается в капли и постепенно сливается с водной фазой. Такого рода явления разрыва тонких пленок хорошо известны в различных областях капиллярной физики. Так, например, если нанести на чистую поверхность воды или ртути капельку жира, она сначала взбегается, образуя тонкую пленку, затем пленка эта разрывается, оставляя поверхность, покрытую уже мономолекулярным слоем, между тем как избыток жира собирается в маленькие капельки. Подобным же образом при утончении стенок мыльного пузыря наступает момент, когда появляется так называемое черное пятно в виде слоя толщиной всего в несколько μ , резко отграниченного от остальной, значительно более толстой части мыльного пузыря. В интересующем нас случае слоя жидкости между твердым телом и пузырьком газа до сих пор существование такого рода разрывов не было еще доказано экспериментально, но весьма вероятно на основании всего вышесказанного; несомненно, что течение этих процессов должно в первую очередь зависеть от свойств тех мономолекулярных слоев, которые отграничивают жидкую пленку с обеих сторон, т. е. от газа и от твердого тела, и которые возникают вследствие адсорбции растворенных в воде веществ или их взаимодействия с поверхностью твердого тела.

Хотя все эти соображения и носят предварительный характер, мне представляется, что для создания исчерпывающей теории «элементарного акта» флотации нужно идти по намеченному здесь пути.

До сих пор в этом сообщении речь шла только о процессе прилипания пузырька к твердому телу и о зависимости течения этого процесса от действия флотореагентов собирателей. Для проведения процесса флотации большое значение имеет однако и другая физико-химическая проблема — а именно: предотвращение слияния двух пузырьков воздуха в одно целое, иначе говоря, проблема стабилизации пены, которая разрешается введением в жидкую фазу флотореагентов пенообразователей. Не имея в настоящее время возможности добавить

по этому вопросу что-либо существенное по сравнению с тем материалом, который известен из текущей литературы, я не буду здесь подробно останавливаться на проблеме пенообразования и устойчивости пены. Укажу только, что несмотря на ряд интересных работ, появившихся за последнее время, например, работ Барча (Bartsch), а из советских авторов Талмуда, Ребиндера и Алейникова, физико-химические факторы, от которых зависит устойчивость пен, и в особенности пен того типа, с которыми приходится иметь дело в процессе флотации, также еще в достаточной мере темны.

Хотя основные принципы устойчивости пен, и в частности необходимость наличия адсорбированных слоев для возникновения стабильной пены, были установлены уже Гиббсом, до сих пор не удалось развить на этих основаниях количественной теории, которая могла бы объяснить такие явления, как, например, существование максимума устойчивости пены при определенной концентрации поверхностно-активного вещества (Барч). Совершенно аналогично этому максимуму явление, открытое Гарди (Hardy): последний нашел, что «время жизни» пузырька воздуха, находящегося под поверхностью воды, на которую нанесен мономолекулярный слой какого-нибудь нерастворимого вещества, находится в любопытной зависимости от концентрации вещества в поверхностном слое. В то время как для чистой воды и для насыщенного мономолекулярного слоя пузырек совершенно неустойчив, т. е. время его жизни очень мало, имеется некоторая промежуточная плотность поверхностного слоя, при которой устойчивость пузырька достигает резко выраженного максимума. Я привожу явление Гарди в качестве примера легко воспроизводимого, достаточно простого и характерного для этой области феномена, для которого тем не менее до сих пор не удалось дать удовлетворительного объяснения. Талмуд связывает явление Гарди с механической прочностью (сопротивлением на сдвиг) поверхностного слоя, которая, как показали его опыты, также имеет максимум при определенной концентрации поверхностно-активного вещества; для меня однако представляется еще сомнительным, действительно ли сопротивление на сдвиг всегда имеет такое большое значение для устойчивости пен, с которыми приходится иметь дело при флотации, как это принимает Талмуд.

В настоящем сообщении я старался вызвать некоторые еще неразрешенные физико-химические проблемы, связанные с теорией флотации, учитывая присутствие в аудитории большого числа лиц, хорошо знакомых с практикой этого дела. Я полагаю, что заострив их внимание на этих проблемах, можно будет скорее использовать для теоретической переработки накопленный технологический опыт и тем приблизить момент создания исчерпывающей теории; с другой стороны, ясное представление об основных предпосылках существующей, хотя бы и незаконченной теории, может, как мне казалось, помочь практикам в их работе по усовершенствованию и рационализации техники процесса флотации.